

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIAS DO SOLO

TESE

**Metais Pesados em Lavouras de Tabaco (*Nicotiana
tabacum*) Tipo Virgínia da Região Sul do Brasil**

Hugo José de Oliveira Zoffoli

2013



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

**METAIS PESADOS EM LAVOURAS DE TABACO (*Nicotiana tabacum*)
TIPO VIRGÍNIA DA REGIÃO SUL DO BRASIL**

HUGO JOSÉ DE OLIVEIRA ZOFFOLI

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação dos Professores
Everaldo Zonta

e
Carlos Alberto Alves Varella

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

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2013

633.7109816

Z85m

T

Zoffoli, Hugo José de Oliveira, 1982-

Metais pesados em lavouras de tabaco (*Nicotiana tabacum*) tipo Virgínia da Região Sul do Brasil / Hugo José de Oliveira Zoffoli – 2013.

91 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Tese (doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Fumo – Cultivo – Brasil, Sul – Teses. 2. Solos – Teor de metal pesado – Brasil, Sul - Teses. 3. Plantas – Efeito dos metais pesados – Brasil, Sul – Teses. 4. Produtos químicos agrícolas – Teses. 5. Metais pesados – Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

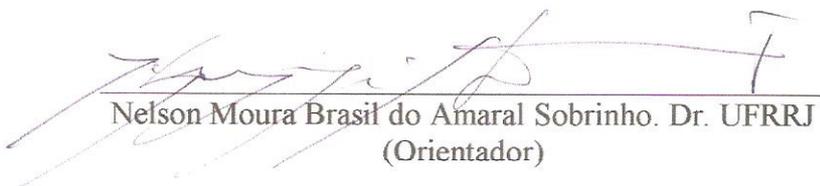
É permitida a cópia parcial ou total desta tese, desde que citada a fonte.

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

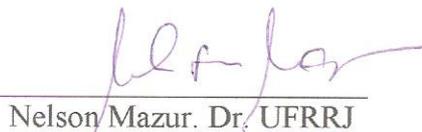
HUGO JOSÉ DE OLIVEIRA ZOFFOLI

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo, como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências em Agronomia**.

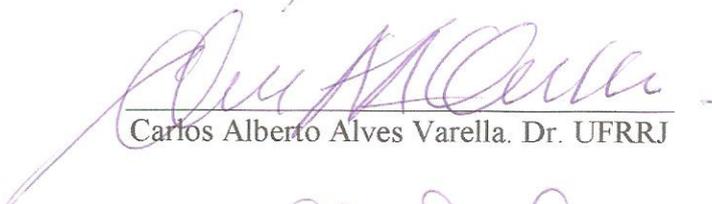
TESE APROVADA EM 22/02/2013.



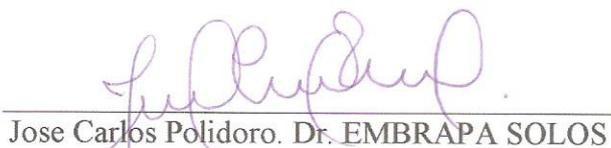
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)



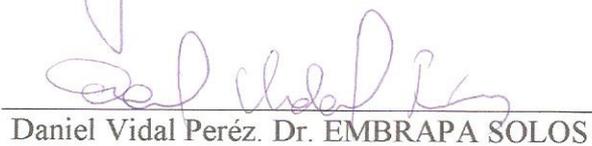
Nelson Mazur. Dr. UFRRJ



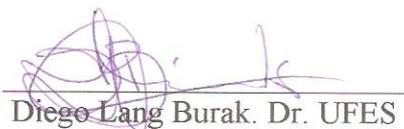
Carlos Alberto Alves Varella. Dr. UFRRJ



Jose Carlos Polidoro. Dr. EMBRAPA SOLOS



Daniel Vidal Pérez. Dr. EMBRAPA SOLOS



Diego Lang Burak. Dr. UFES

“A unidade de toda ciência consiste apenas em seu método, não em seu material... não são os fatos que fazem a ciência, mas o método segundo o qual eles são abordados [e que exigem]: precisa e cuidadosa explicação dos fatos, observação de sua correlação e sequência, que levará a descoberta de leis científicas que são atingidas também, com imaginação criadora e autocrítica.”

(Karl Pearson)

“Antes mundo era pequeno porque terra era grande, hoje mundo é muito grande porque terra é pequena.”

(Gilberto Gil)

DEDICATÓRIA

Dedico à
Alvanir, Waldete, Mariana e Carolina

AGRADECIMENTOS

A estes agradeço:

Força maior que existe, mas não dá pra ver, por permitir que todos estes abaixo fizessem parte de minha vida e por encorajar nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Waldete e Alvanir, sem muitas palavras, simplesmente por tudo.

À minha irmã Mariana e a tia Luzia pelo carinho, confiança e incentivo.

À Carolina, simplesmente pelo amor o qual permite que as dificuldades desapareçam e a confiança se estabeleça.

Ao Bili doido (in memória) pelas reflexões da vida e sua simplicidade.

Aos, 114 imbatíveis na luta do dia a dia, produtores e seus familiares que cederam suas lavouras para avaliação.

Ao colega, orientador e professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, pela amizade, confiança, atenção e orientação.

Ao colega, co-orientador e professor Everaldo Zonta, pela amizade, confiança, atenção e orientação.

Ao colega, co-orientador e professor Carlos Alberto Alves Varella, pelo apoio e confiança dados.

Ao colega Jair do Nascimento Guedes, pelo apoio na coleta e análise dos dados e pelas muitas gargalhadas, churrascos e "cabeças de porco".

Aos colegas Marcon, Juliano, Claudio, Roberto e Marcos Vinícius pelo apoio e logística na obtenção dos dados.

Ao camarada Fabio Cardoso de Freitas, pelas "zilhões" de ajudas e ideias nas "zilhões" de ocasiões.

Às estagiárias Ágata e Natália pela ajuda nas atividades, pelos questionamentos, pela aprendizagem e pela amizade.

Aos colegas de turma e de trabalho (Marcio, Rosimar, Fabiano, Juliano, Patrick, Camila, Nivaldo, Carla, Ana Paula e Eloisa).

A todos os professores que pude ter contato, pelos ensinamentos, atenção e orientação.

Aos laboratoristas e funcionários (Marquinho, Irani, Ancelmo, Elizabete, Moraes, Roberto, Cristiane, Pedro, Luis e Jucélio), pela paciência e ajuda.

À Companhia Souza Cruz pelo apoio financeiro e logístico.

Ao CNPq pela bolsa de estudos, chave para a manutenção.

Ao Departamento de Solos – UFRRJ como estrutura física e social.

À UFRRJ por fazer parte de minha história e permitir que eu faça da sua.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram, o meu muito obrigado!!!

BIOGRAFIA

Hugo José de Oliveira Zoffoli nasceu em 26 de junho de 1982, tem como cidade natal Santo Antônio do Aventureiro – MG. Foi aluno da Escola Estadual Miranda Manso – EEMM até o Ensino Fundamental e cursou o Ensino Médio na Escola da Comunidade Professor Sérgio Ferreira – CNEC em Além Paraíba – MG. Em 2000, ingressou no curso de Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa – UFV, onde em 2005 obteve o Título de Engenheiro Agrônomo. Foi bolsista de Iniciação Científica pelo CNPq no Departamento de Solos da UFV entre 2002 e 2004. Atuou como Engenheiro Agrônomo autônomo prestando consultoria sobre turismo rural e as culturas de feijão, milho, sorgo, cana, pastagens, tomate, pimentão, jiló e cebola de 2005 a 2006; neste mesmo período lecionou aulas de Química Geral na EEMM, em 2008 obteve o grau de Mestre pela UFRRJ e em março de 2009 ingressou no Programa de Doutorado do CPGA-CS da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ.

RESUMO GERAL

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

Nas últimas décadas, o tabagismo tem sido apontado, em pesquisas médicas, como um fator relevante ou decisivo para ocorrência de certas doenças, o que está relacionado às substâncias contidas na fumaça do cigarro, dentre as quais, estão os metais pesados, destacando-se alguns destes diante de sua toxicidade, abundância e exposição. Diferentes condições de solos, variedades e insumos agrícolas podem acarretar diferentes teores de metais pesados nas folhas das plantas de tabaco e, assim, na fumaça do cigarro. Este estudo tem por finalidade identificar os aspectos relacionados ao aporte dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn nas folhas de tabaco tipo Virgínia, produzido na Região Sul do Brasil. O estudo foi realizado no ano-safra de 2009, com a coleta dos principais insumos agrícolas utilizados para a produção de tabaco, assim como, amostras de solo em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm) e planta (raiz, folhas B e X) em 107 lavouras comerciais de 38 municípios. Em cada área, o solo foi caracterizado, através da descrição de perfis, e classificado, e a geologia identificada com base em cartas geológicas da região. Nas amostras de planta e solo foram determinados os teores dos metais pesados, parâmetros químicos e granulometria. O teor total dos elementos foi avaliado nos diversos lotes de insumos agrícolas e determinadas as cargas de aplicação determinadas. Os fertilizantes foram a principal fonte de incorporação de metais pesados dentre os agroquímicos utilizados. Os pesticidas aplicados, diretamente, na parte aérea das plantas de tabaco contribuíram muito pouco para entrada de metais pesados. Os insumos utilizados nas lavouras de tabaco brasileiras proporcionam, de uma maneira geral, para os principais metais pesados não essenciais às plantas, um aporte menor que o verificado na maioria das lavouras de diversas regiões do mundo reportada pela literatura internacional. Diante da dificuldade de análise estatística para variáveis que apresentaram valores abaixo do limite de detecção analítico, foi desenvolvido um procedimento estatístico para a avaliação destes tipos de dados, denominados como censurados à esquerda. O procedimento proposto, denominado de método da semi-variância (SemiV), mostrou-se adequado, sendo superior aos tradicionais procedimentos de substituição e comparável aos realizados em programas computacionais sofisticados, e também aos métodos mais recentes reportados na literatura internacional. A inter-relação entre as variáveis de solo e planta foi avaliada por meio conexo de diferentes técnicas de análise multivariada. Os teores de As e Cr na planta não apresentaram associação com as variáveis de solo avaliadas. O teor de Hg na totalidade das amostras de planta esteve abaixo de $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ e 98% das amostras de planta apresentaram teores de Se abaixo de $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$. Fatores associados aos teores totais de metais pesados, à adsorção eletrostática, à adsorção específica e à acidez do solo atuam de maneira comum na explicação da variância dos teores de Mn, Zn, Cd e Pb na planta. A variância comum dos teores de Cu, Ni e Fe na planta, que pode ser explicada pelas variáveis de solo, está associada a fatores que governam os teores totais de metais, a adsorção eletrostática, a adsorção específica, a acidez e os teores trocáveis de Na e K nos solos. Numa escala regional, o fator comum associado aos teores totais dos metais pesados no solo é governado pela formação geológica e representa a maior contribuição da explicação pelas variáveis de solo sobre a variabilidade existente nos teores de Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Fe e Pb na planta.

Palavras-chave: Metais pesados. *Nicotiana tabacum*. Fumo.

GENERAL ABSTRACT

ZOFFOLI, Hugo José de Oliveira. **Heavy metals in tobacco (*Nicotiana tabacum*) flue-cured fields in Brazil's Southern region.** 2013. 91p. Thesis (Doctor Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

In recent decades, smoking has been shown in medical research as a relevant or decisive factor for the occurrence of certain diseases, which are related to substances contained in cigarette smoke, among them are heavy metals, and some especially toxic. Different soil conditions, varieties and agrochemicals may result in different levels of heavy metals in the tobacco plants leaves, and in this way being present in the cigarette smoke. This study aims to identify the aspects related to the contribution of the heavy metals Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, and Zn in flue-cured tobacco leaves, produced in Southern Brazil. The study was conducted in the harvesting year of 2009, sampling the major agrochemicals used in the tobacco production, as well as soil sampled at two depths (0-20 and 20-40cm), and plant (root, X and B leaves) in 107 commercial fields of 38 municipalities. The soils were characterized, from profiles described in the field, and classified, and the geology identified from regional geological maps. In the plant and soil samples, the content of heavy metals, and chemical and granulometric parameters were determined. The total content of the elements was evaluated on several batches of agrochemicals and determined their applied loads. The fertilizers were identified as the main source of incorporation of heavy metals, among the agrochemicals used. Pesticides applied directly in shoots of tobacco plants contributed very little as source of heavy metals. The agrochemicals used in Brazilian tobacco crops provide, in general, for the main heavy metals non-essential to plants, an input lower than verified in most crops in various regions of the world, as reported in the international literature. Given the difficulty of statistical analysis for variables that had values below the analytical detection limit, it was developed a statistical procedure for evaluation of these types of data, designated as left censored. The proposed procedure, here named as method of semi-variance (SemiV) proved to be adequate, and superior to traditional substitution procedures, and comparable to procedures performed in sophisticated computer programs, and also to the latest methods reported in the literature. The interrelationship between soil and plant variables was assessed by means of different techniques related to multivariate analysis. The plant contents of As and Cr were not associated with the soil variables evaluated. The Hg content in all plant samples was below 0.03 mg kg^{-1} , and 98% of plant samples showed levels of Se below 0.13 mg kg^{-1} . Factors related to the total heavy metals content, the electrostatic adsorption, the specific adsorption, and soil acidity acted in a common way in explaining the variance of Mn, Zn, Cd and Pb in the plant. The common variance of Cu, Ni and Fe in the plant, which can be explained by soil variables, is associated with factors that govern the total contents of metals, electrostatic adsorption, specific adsorption, acidity and exchangeable levels of Na and K in soils. On a regional scale, the common factor associated with total soil heavy metals level is governed by geological formation, and represents the largest contribution of the explanation for the effect of soil variables on the Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Fe and Pb variability in the plant.

Key words: Heavy metals. *Nicotiana tabacum*. Tobacco.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	1
2	CAPÍTULO I – APORTE DE METAIS PESADOS POR AGROQUÍMICOS EM LAVOURAS DE TABACO NA REGIÃO SUL DO BRASIL	2
2.1	RESUMO	3
2.2	ABSTRACT	4
2.3	INTRODUÇÃO.....	5
2.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	6
2.4.1	Amostragem	6
2.4.2	Análises químicas	7
2.4.3	Levantamento bibliográfico.....	8
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
2.5.1	Metais pesados em fertilizantes e substratos	10
2.5.2	Metais pesados em pesticidas e regulador de crescimento.....	14
2.5.3	Aporte de metais pesados	16
2.6	CONCLUSÕES	22
2.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
3	CAPÍTULO II – MÉTODO DA SEMI-VARIÂNCIA DA MEDIANA PARA ANÁLISE DE DADOS CENSURADOS À ESQUERDA: COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS UTILIZANDO DADOS AMBIENTAIS.....	27
3.1	RESUMO	28
3.2	ABSTRACT	29
3.3	INTRODUÇÃO.....	30
3.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
3.4.1	Conjunto de dados	31
3.4.2	Métodos para análise de dados censurados	32
3.4.3	Comparação dos métodos.....	36
3.4.4	Análise multivariada dos dados.....	37
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.5.1	Avaliação geral dos métodos.....	38
3.5.2	Características das variáveis que influenciam no desempenho dos métodos.....	41
3.6	CONCLUSÕES.....	48
3.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
3.8	ANEXO A	52
4	CAPÍTULO III – ABORDAGEM MULTIVARIADA NO ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS DO SOLO E METAIS PESADOS EM PLANTAS DE TABACO CULTIVADAS EM CAMPO	54
4.1	RESUMO	55
4.2	ABSTRACT	56
4.3	INTRODUÇÃO.....	57
4.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	59
4.4.1	Localização e abrangência edafo-geológica	59
4.4.2	Amostragem e pré-tratamento	60
4.4.3	Procedimentos analíticos	61
4.4.4	Procedimentos estatísticos.....	62
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.5.1	Teores de metais pesados nas partes da planta e no solo.....	64

4.5.2	Análise multivariada da inter-relação entre variáveis de solo e de planta.....	67
4.6	CONCLUSÕES	83
4.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
5	CONCLUSÕES GERAIS	90

1 INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas, o tabagismo tem sido apontado, em pesquisas médicas, como o fator relevante ou decisivo para ocorrência de certas doenças, o que está relacionado às substâncias contidas na fumaça do cigarro, dentre as quais estão os metais pesados, destacando-se alguns destes diante de sua toxicidade, abundância e exposição. Diferentes condições de solos, variedades e insumos agrícolas, podem acarretar diferentes teores de metais pesados nas folhas das plantas de tabaco e assim na fumaça do cigarro, fazendo-se necessário, estudos de rastreabilidade para identificar pontos de maior contribuição destes elementos no ciclo produtivo do fumo.

O Brasil é o país com a segunda maior produção de fumo e o maior exportador deste produto, o que torna a qualidade de seu tabaco extremamente importante em nível de saúde pública mundial. O atual sistema produtivo agrícola da cultura do fumo (*Nicotiana tabacum*) no Brasil concentra-se, em mais de 98%, na região Sul, representando para esta região um grande papel social e econômico, sendo que 85% do fumo produzido nesta região são do tipo Virgínia. No entanto, estudos de domínio público apresentam-se limitados e com gargalos no que tange a diversos aspectos de aporte de metais pesados.

Assim, o objetivo deste estudo é identificar os aspectos relacionados ao aporte de metais pesados nas lavouras de tabaco tipo Virgínia, que proporcionem maiores limitações quanto aos níveis seguros destes metais nas folhas de fumo, produzido no sistema agrícola atual da região Sul do Brasil. A partir destas informações, critérios que possam subsidiar estudos de medidas que venham a diminuir os teores destes elementos no fumo e consequentemente minimizar os efeitos tóxicos que o cigarro apresenta a saúde pública poderão ser estabelecidos.

Foi realizada uma divisão dos resultados em três capítulos, sendo assim definidos:

Capítulo I – Aporte de metais pesados por agroquímicos em lavouras de tabaco na Região Sul do Brasil. (Artigo publicado como: 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, On line version. DOI 10.1007/s10661-012-2721-y).

Capítulo II – Método da semi-variância da mediana para análise de dados censurados à esquerda: Comparação com outras técnicas utilizando dados ambientais. (Artigo enviado para publicação como: Zoffoli, H.J.O., Varella, C.A.A., Amaral-Sobrinho, N.M.B., Zonta, E., Tolón-Becerra, A., Method of median semi-variance for the analysis of left-censored data: Comparison with other techniques using environmental data. Chemosphere, 2013).

Capítulo III – Abordagem multivariada no estudo da interação entre variáveis do solo e metais pesados em plantas de tabaco cultivadas em campo.

**2 CAPÍTULO I – APORTE DE METAIS PESADOS POR
AGROQUÍMICOS EM LAVOURAS DE TABACO NA
REGIÃO SUL DO BRASIL**

2.1 RESUMO

Poucos trabalhos avaliam a incorporação de metais pesados nos sistemas agrícolas, de uma maneira conjunta, por uma gama de agroquímicos utilizados em determinado cultivo agrícola. O presente estudo teve como objetivo avaliar o aporte de metais pesados pela aplicação dos principais agroquímicos utilizados nas lavouras de tabaco brasileiras. Diferentes lotes de cinco fertilizantes, três substratos, oito inseticidas, três fungicidas, dois herbicidas e um regulador de crescimento mais comumente utilizados no cultivo de tabaco na Região Sul do Brasil foram coletados em três entrepostos localizados nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Estes foram analisados quanto ao teor total para As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Os resultados foram comparados com normas de diferentes países e com informações compiladas da literatura internacional. Os fertilizantes foram identificados como a principal fonte de incorporação de metais pesados dentre os agroquímicos utilizados. Os pesticidas aplicados, diretamente, na parte aérea das plantas de tabaco contribuem pouco para entrada de metais pesados. Os insumos utilizados nas lavouras de tabaco brasileiras proporcionam, de maneira geral, para os principais metais pesados não essenciais às plantas, um aporte menor que o observado na maioria das lavouras de diversas regiões do mundo reportada pela literatura internacional.

Palavras chave: Fertilizantes. Pesticidas. *Nicotiana tabacum*. Elementos traços. Inventário

2.2 ABSTRACT

Only a few studies have assessed the joint incorporation of heavy metals into agricultural systems based on the range of agrochemicals used on a specific agricultural crop. This study was conducted to assess the heavy metals input through application of the main agrochemicals used in Brazilian tobacco fields. A total of 56 samples of different batches of five fertilizers, three substrates, eight insecticides, three fungicides, two herbicides and one growth regulator commonly used in the cultivation of tobacco in Brazil's Southern Region were collected from three warehouses located in the States of Rio Grande do Sul, Santa Catarina and Paraná. The total As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn content of the samples was then determined and compared with the regulations of different countries and information found in the available literature. The fertilizers were identified as the primary source of heavy metals among the agrochemicals used. Application of pesticides directly to the shoots of tobacco plants contributed very little to the supply of heavy metals. The agrochemicals used in Brazilian tobacco fields provide lower inputs of the main heavy metals that are nonessential for plants than those registered in the international literature for the majority of crop fields in different regions of the world.

Key words: Fertilizers. Pesticides. *Nicotiana tabacum*. Trace elements. Inventory

2.3 INTRODUÇÃO

A introdução de metais pesados em sistemas de produção agrícola é uma preocupação constante, uma vez que estes elementos podem, via este setor produtivo, afetar a integridade do meio ambiente e a saúde humana (Santos et al., 1995; Murphy & Aucott, 1998; Folkes et al., 2001; Embrick et al., 2005).

Alguns agroquímicos como os fertilizantes fosfatados são, reconhecidamente na literatura, fontes potenciais de incrementos nos teores de alguns destes elementos no solo e nos vegetais (Mulla et al., 1980; Semu & Singh, 1996; Taylor, 1997; Iretskaya et al., 1998; Chien et al., 2003; Cakmak et al., 2010).

São escassos os artigos que consideram de forma ampla, a carga de metais pesados proveniente da aplicação conjunta de vários agroquímicos como: fertilizantes; substratos; fungicidas; herbicidas; inseticidas; acaricidas, entre outros, em uma mesma cultura ou área, como os trabalhos realizados por Gimeno-Garcia et al., (1996); Santos et al., (2002); Santos et al., (2003) e Núñez et al., (2006).

Em alguns artigos, a estimativa de aporte destes elementos pela aplicação de pesticidas considera apenas o metal que faz parte do princípio ativo destes produtos (Nicholson et al., 2003; Luo et al., 2009), que, atualmente, está associado principalmente ao Cu, Mn e Zn, considerando que os pesticidas a base de Hg, As e Pb, muito utilizados no passado, foram proibidos em muitos países (USEPA, 1999; Embrick et al., 2005 e Luo et al., 2009). No entanto, a quantidade aportada de outros metais pesados, presentes como impurezas nestes produtos, pode ser elevada e de risco potencial ao ambiente, dependendo das práticas de manejo adotadas e dos produtos utilizados em diferentes culturas (Santos et al., 2002; Santos et al., 2003 e Núñez et al., 2006).

Nos últimos anos, atenção especial vem sendo dada aos níveis de metais pesados nas folhas de plantas de tabaco para a produção de cigarros, como também, o desenvolvimento de estratégias para sua redução (Keller et al., 2005; Lugon-Molin et al., 2006; Golia et al., 2007; Lugon-Molin et al., 2008; Golia et al., 2009 e Zapryanova et al., 2010).

Segundo Silveira et al. (2010), o Brasil é o segundo maior produtor e maior exportador mundial de tabaco, responsável por cerca de 713.820 t de tabaco produzidos na safra 2010/2011, das quais 85% são destinados às exportações internacionais. O cultivo do tabaco (*Nicotiana tabacum*) no Brasil ocupa uma área de, aproximadamente, 360.000 ha, e cerca de 95% da produção brasileira está concentrada na região Sul do país nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (Silveira et al., 2010), com a predominância (85%) do tabaco do tipo Virgínia. Estudos sobre metais pesados em lavouras de tabaco brasileiras são poucos, insuficientes e com baixa representatividade (Lugon-Molin et al., 2006; Lugon-Molin et al., 2008).

Em função de sua grande participação no cenário internacional, torna-se importante a avaliação de fontes naturais e antrópicas de aporte de metais pesados, nas áreas de fumicultura brasileiras.

Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar o aporte de metais pesados pela aplicação dos principais agroquímicos utilizados nas lavouras de tabaco brasileiras.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Amostragem

Foram selecionados os insumos agrícolas mais comumente utilizados em lavouras de Tabaco (*Nicotiana tabacum*) do tipo Virgínia na Região Sul do Brasil, através de um questionário submetido a 114 agricultores de 38 tradicionais municípios produtores de tabaco dos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, sendo cinco fertilizantes, três substratos, oito inseticidas, três fungicidas, dois herbicidas e um regulador de crescimento (Tabela 1).

A amostragem para cada agroquímico foi realizada a partir de diferentes lotes de produção, para os produtos armazenados em três distintos entrepostos que atendem única e exclusivamente aos produtores de tabaco supra citados da Região Sul do Brasil, localizados nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná.

A estimativa da quantidade aportada por hectare de metais pesados via insumos agrícolas por safra de tabaco Virgínia foi dividida em duas etapas: produção de mudas e lavoura no campo.

Na etapa de produção de mudas foram considerados os produtos utilizados no sistema “Float” (mudas produzidas em bandejas de isopor parcialmente submersas em uma lâmina d'água), considerando para o plantio de um hectare, 18.000 mudas viáveis.

Através da entrevista realizada foram identificadas as quantidades de inseticida, fungicida, herbicida e regulador de crescimento aplicados durante as diferentes etapas de produção (mudas e lavoura em campo), adotando-se um cenário em que se aplicariam as quantidades equivalentes à máxima dose recomendada. Para os fertilizantes e substratos foi adotada a dose mais comumente utilizada entre os produtores da Região Sul do Brasil (Tabela 1).

Para estimar o aporte de metais pesados, considerou-se também a variação da concentração destes elementos observada nos insumos em função da marca comercial e/ou do lote, definindo-se três situações: insumos com a concentração máxima; insumos com a concentração média e insumos com a concentração mínima de cada metal observada nos lotes e/ou nos produtos comerciais avaliados.

Tabela 1. Insumos coletados e que são mais comumente utilizados no cultivo de tabaco.

Produto	Número de Lotes	Objetivo	Por ha.
Fertilizante			
Peters Professional®	2	float	1,5kg ^e
NPK 10-16-10 ^a	3	antes do plantio	550kg ^f
NPK 10-16-10 ^b	3	antes do plantio	350kg ^f
Superfosfato Triplo ^b	2	antes do plantio	150kg ^f
Organo-mineral ^c	3	antes do plantio	550kg ^f
Salitre Potássico	3	após o plantio	430kg ^f
Substrato			
S 1	3	mudas	22,3kg ^e
S 2	3	mudas	22,3kg ^e
S 3	1	mudas	22,3kg ^e
Inseticida			
Orthene® 750 _{BR}	2	diversos	3,18kg ^{ef}
Dipel® _{WP}	2	mandarová	1kg ^f
Confidor® 700 _{WG}	3	formação de mudas	12g ^e
Confidor® S ^d	3	pré-transplante	360g ^e
Actara® Plus ^d	1	pré-transplante	207g ^e
Nomolt® 150	1	pragas iniciais	350ml ^f
Talstar® 100 _{EC}	2	pragas finais	50ml ^f
Certero®	1	mudas + pré-transplante	255ml ^e
Fungicida			
Rovral®	3	formação de mudas	15g ^e
Ridomil® Gold _{MZ}	3	formação de mudas	180g ^e
Cobre Atar _{BR}	3	formação de mudas	126g ^e
Herbicida			
Boral® 500 _{SC}	3	pré-emergente	1,6L ^f
Gamit® 360 _{CS}	3	pré-emergente	2,0L ^f
Regulador de Crescimento			
Primeplus® _{BR}	3	anti-brotante	2,0L ^f

^a fonte principal; ^b usado junto e opção à fonte principal de NPK; ^c opção à fonte principal de NPK; ^d um é opção para substituir o outro; ^e mudas; ^f campo de cultivo

2.4.2 Análises químicas

Para a determinação dos teores totais de metais pesados nos insumos, pesou-se de 0,5 a 1,0 g de amostra, e realizou-se digestão ácida, adicionando-se 5 mL de HF e 10 mL de HNO₃ em sistema fechado com aquecimento por microondas, seguindo os procedimentos adotados pelo método USEPA 3052 (USEPA, 2011a).

Os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, foram determinados nos extratos de digestão através da técnica ICP-OES, seguindo o preconizado no método SM21 3120B (Eaton et al., 2005). A quantificação do mercúrio nos extratos foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica pelo vapor de mercúrio gerado após redução do mercúrio com solução de cloreto estano e arraste do vapor por fluxo de argônio, seguindo o método USEPA 7470A (USEPA, 2011).

Para avaliar a recuperação dos métodos analíticos foram inseridos brancos “fortificados”. A recuperação apresentou uma variação de 79% a 114% dos valores adicionados (Tabela 2). O limite de quantificação analítico (L_Q), definido como a média dos brancos acrescida de 10 vezes o desvio padrão dos brancos (INMETRO, 2003), para As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, e Zn das diferentes matrizes de insumos analisadas encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros analíticos, limite de quantificação analítico (L_Q) de fertilizantes e Confidor 700_{WG} (L_Q A) e de substratos e outros pesticidas (L_Q B) e recuperação do branco fortificado (BFR).

Elementos	L_Q (mg kg ⁻¹)		BFR (%)
	A	B	
As	<1,9	<3,9	84-114
Cd	<0,1	<0,2	81-99
Pb	<1,4	<2,7	86-99
Co	<0,1	<0,2	84-99
Cu	<0,15	<0,30	86-96
Cr	<0,1	<0,2	82-94
Fe	<0,1	<0,2	81-97
Mn	<0,1	<0,2	91-97
Hg	<0,025	<0,050	79-110
Ni	<0,1	<0,2	83-98
Zn	<0,3	<0,6	81-101

2.4.3 Levantamento bibliográfico

Os teores de metais pesados nos fertilizantes foram avaliados pelas normas Brasileira (MAPA, 2006), Canadense (CFIA, 1997) e Americana (USEPA, 1994 e AAPFCO, 2007) e também comparados com um amplo levantamento da literatura internacional.

Para fins de comparação foram consideradas 121 observações para fertilizantes minerais mistos com formulação NPK (sem enriquecimento com fonte de zinco) a partir de resultados encontrados na literatura especializada, com predominância de trabalhos realizados na última década, contemplando os trabalhos de: Gabe & Rodela (1999) (n=3); USEPA (1999) (n=36;); McBride & Spiers (2001) (n=5); Santos et al. (2002) (n=1); Campos (2002) (n=1); Otero et al. (2005) (n=7); Mishima et al. (2005) (n=2); Franklin et al. (2005) (n=8); Lugon-Moulin et al. (2006a) (n=20); Zheng et al. (2008) (n=1); Luo et al. (2009) (n=1); Zhao & Wang (2010) (n=2); Chandrajith et al. (2010) (n=6); Atafar et al. (2010) (n=1); Ling-yu et al. (2010) (n=1), e WSDA (2011) (n=26). Outros dois aspectos importantes a serem considerados para estas informações compiladas, é que, nem todas as amostras apresentaram avaliação de todos os elementos aqui considerados e os métodos analíticos empregados foram diferentes entre os trabalhos, podendo assim, ocorrer diferenças na magnitude dos resultados em função das diferenças existentes nos procedimentos analíticos.

Quanto ao fertilizante superfosfato triplo, mantendo-se as mesmas considerações realizadas para os fertilizantes mistos NPK, um total de 41 observações foi levantado nos trabalhos de: Charter et al. (1993 e 1995) (n=24); Raven & Loeppert (1997) (n=2); Gabe & Rodela (1999) (n=1); McBride & Spiers (2001) (n=1); Franklin et al. (2005) (n=2); Lugon Moulin et al. (2006a) (n=1); Mendes et al. (2006) (n=1); Freitas et al. (2009) (n=1); Molina et al. (2009) (n=1); Chandrajith et al. (2010) (n=6), e Atafar et al. (2010) (n=1).

Em fertilizantes utilizados para hidroponia (float), foram consideradas 11 observações retiradas dos trabalhos de Otero et al. (2005) e WSDA (2011), considerando apenas amostras de fertilizantes complexos com alta solubilidade em água.

Para os fertilizantes organominerais foi encontrada uma única informação no trabalho realizado por Otero et al. (2005).

Apenas quatro observações foram obtidas na literatura quanto aos teores de metais pesados em fertilizantes à base de nitrato de potássio (salitre potássico) sendo os dados obtidos dos trabalhos de: McBride & Spiers (2001); Otero et al. (2005); Atafar et al. (2010), e WSDA (2011).

Os valores observados na literatura e nos agroquímicos do presente trabalho, quando abaixo do limite de quantificação analítico, foram divididos pela metade, antes de serem incluídos nos cálculos de estatística descritiva (média, mediana, percentil 25 e percentil 75), como sugerido por Adams et al. (2004) e Salonen & Korkka-Niemi (2007) para dados desta natureza. Nas amostras compiladas de USEPA (1999), que apresentavam valores de Hg como zero, os mesmos foram descartados para este elemento.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Metais pesados em fertilizantes e substratos

Verifica-se uma variação nos teores de metais pesados de um mesmo tipo de agroquímico em função dos lotes avaliados, como também, entre produtos comerciais diferentes. (Tabelas 3, 4, 5 e 6).

Em relação à legislação brasileira (MAPA, 2006), apenas uma marca de substrato apresentou teores de metais acima do estabelecido como máximo, os demais substratos e fertilizantes avaliados apresentaram seus teores dentro dos limites estabelecidos (Tabelas 3, 4, 5 e 6). Todos os lotes do substrato 2 apresentaram teores de Ni (517; 382 e 366 mg kg⁻¹) acima do limite máximo permitido (175 mg kg⁻¹) e teores de Cr (493; 544 e 534 mg kg⁻¹) também superior em dois lotes e em outro lote o teor ficou muito próximo do limite estabelecido (500 mg kg⁻¹) (Tabela 3).

Para avaliar os produtos segundo a legislação utilizada no Canadá (CFIA, 1997) foi considerada a taxa de aplicação anual dos substratos e fertilizantes como apresentado na Tabela 1. Sendo considerado cada insumo isoladamente, e não em conjunto para uma mesma área, os limites máximos estabelecidos pela legislação canadense foram muito superiores aos encontrados em todos os substratos e fertilizantes analisados (Tabelas 3, 4 e 5).

Comparando com as normas americanas (USEPA, 1994 e AAPFCO, 2007), somente um dos lotes da marca de substrato 2, apresentou teor de Ni (517 mg kg⁻¹) acima do limite máximo permitido (420 mg kg⁻¹) (Tabela 3). Percebe-se que para esta modalidade e formas de aplicação dos fertilizantes e substratos, a legislação brasileira é mais rigorosa quando comparada às normas americanas e canadenses.

Tabela 3. Teor de metais pesados nos lotes analisados de substratos e limite máximo permitido pela legislação de diferentes países para substratos.

Produto	Lote	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Zn
mg kg ⁻¹												
Substrato 1	1	<3,9	<0,2	<2,7	2,83	15,2	11,4	6075	220	0,34	2,15	37,7
	2	5,5	<0,2	<2,7	2,46	13,4	9,46	3669	181	0,20	2,96	31,3
	3	11,2	<0,2	<2,7	2,66	10,9	9,69	4140	179	0,19	3,11	35,2
Substrato 2	1	<3,9	<0,2	<2,7	31,7	11,5	493	4814	145	0,43	517	38,3
	2	<3,9	<0,2	<2,7	31,5	11,5	544	4265	158	0,21	382	33,6
	3	<3,9	<0,2	12,3	28,6	13,0	534	4380	159	<0,050	366	29,6
Substrato 3	1	10,7	<0,2	<2,7	<0,22	76,6	5,82	1384	70,3	<0,050	2,65	69,1
Máximo permitido (mg kg ⁻¹)												
MAPA/Brasil		20	8	300	*	*	500	*	*	2,5	175	*
CFIA/Canadá		14948	3986	99651	29895	*	*	*	*	997	35874	368710
USEPA/USA		41	39	300	*	1500	*	*	*	17	420	2800

*Não se aplica

Segundo informações dos fabricantes, o substrato 1 apresenta em sua composição uma mistura de casca de pinus, calcário dolomítico e fertilizantes a base de macro e micronutrientes; o substrato 2 uma mistura de turfa, vermiculita, calcário dolomítico, gesso e fertilizantes a base de macro e micronutrientes, e o substrato 3 apresenta em sua composição

uma mistura de fibra de coco e fertilizantes a base de macro e micronutrientes. Estas diferenças na composição de matéria prima entre os substratos analisados podem explicar as diferenças observadas nos teores de metais pesados, principalmente, quanto ao teor de Co, Cr e Ni no substrato 2, que foi muito superior ao encontrado nos outros substratos e também em relação aos demais insumos ora analisados.

Considerando os teores encontrados de Co, Cr e Ni em fertilizantes e corretivos brasileiros em diferentes fontes da literatura (Amaral Sobrinho et al., 1992 e Gabe & Rodela, 1999) estes não seriam suficientemente elevados a ponto de alcançar os teores encontrados no substrato 2. Adição de corretivos da acidez e fertilizantes nestes substratos ocorrem em magnitude muito baixa, em média segundo os fabricantes em uma relação 1:50 (massa de fertilizante+corretivo : massa de material orgânico), o que promoveria um efeito de diluição nos teores da mistura. Dessa forma, as diferenças encontradas poderiam ser explicadas pela fonte orgânica e/ou pela adição de vermiculita.

Como as fontes orgânicas são provenientes de material vegetal, e considerando um teor normal de Co (0,05-0,5 mg kg⁻¹), Cr (0,2-1,0 mg kg⁻¹) e Ni (1,0 mg kg⁻¹) nos vegetais (Nagajyoti et al., 2010), não se esperaria que esta fosse a origem destes metais. Por outro lado, as turfeiras podem atuar como um ambiente de acumulação de diversos metais em função da alta capacidade de adsorção destes materiais, acumulando estes elementos provenientes da atividade antrópica (Silva et al., 2009 e Smieja-Król et al., 2010), podendo ser uma possível fonte de enriquecimento destes metais no substrato 2.

A vermiculita que é adicionada em uma proporção de 1:3 (peso:peso) no substrato 2 seria também uma possível fonte de enriquecimento dos metais Co, Cr e Ni. Segundo Facchinelle et al. (2001), rochas do tipo ultramáficas apresentam-se, geralmente, com elevadas concentrações, em média de 140, 2650 e 2000 mg kg⁻¹ para Co, Cr e Ni, respectivamente. Segundo Ugarte et al. (2008) os depósitos brasileiros e mundiais de vermiculita ocorrem, principalmente, dentro das zonas de complexos máficos, ultramáficos e carbonatitos, estando à produção brasileira restrita a corpos máficos e ultramáficos, podendo, portanto apresentar elevados teores destes metais. Teores de Cr e Ni em vermiculita comerciais reportado em revisão feita por Ugarte et al. (2008) variam de 684-1711 mg kg⁻¹ para Cr e de 1462-2019 mg kg⁻¹ para Ni. Keller et al. (2005) encontraram em vermiculita teores de Cr (244 mg kg⁻¹) e Ni (165 mg kg⁻¹) bem mais baixos, porém ainda elevados.

As concentrações de metais pesados encontradas nos fertilizantes NPK e superfosfato triplo apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pelas diferentes normas adotadas no Brasil, Estados Unidos e Canadá como também dentro dos limites observados na literatura internacional (Tabela 4).

Comparando com o percentil 75 dos dados extraídos da literatura internacional, somente os valores máximos observados para As, Co, Cu, Mn, Hg e Ni nos fertilizantes NPK e Cu, Ni e Zn no superfosfato triplo, apresentam-se em magnitude superior a este, entretanto não ultrapassando os valores máximos observados na literatura (Tabela 4).

Os teores de metais pesados encontrados nos fertilizantes organominerais foram próximos ou inferiores aos observados por Otero et al. (2005). Comparativamente, aos teores encontrados na literatura para fertilizantes minerais NPK os teores dos metais considerados também se apresentam inferiores (Tabela 4).

Tabela 4. Teor de metais pesados (mg kg⁻¹) para fertilizantes usados no plantio, limite máximo permitido pelas normas de diferentes países e variação encontrada na literatura internacional.

Produto/lote	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Zn
Mineral NPK 10-16-10											
NPK 1/1	3,4	3,9	<1,4	0,89	20	11,0	177	33	0,037	9,7	83
NPK 1/2	8,2	4,4	3,1	5,38	144	11,1	147	287	0,120	21,5	408
NPK 1/3	<1,9	2,8	<1,4	0,88	21	9,5	175	44	0,037	8,6	76
<i>Máx. permitido</i>											
MAPA/Brasil	32	57	320	a	a	640	a	a	0,8	a	a
CFIA/Canadá	606	162	4040	1212	a	a	a	a	40	1455	14949
AAPFCO/USA	208	160	976	2176	a	a	a	a	16	4000	6720
<i>Literatura^b</i>											
Máximo	96	103	255	102	544	201	6539	843	2,1	169	1330
Percentil 75	7,2	4,5	4,9	4,4	33	68	3532	281	0,052	18	486
Media	6,5	8,2	11,8	5,2	60	50	2715	220	0,182	24	292
Mediana	4,1	2,3	3,5	2,0	16	44	1850	114	0,017	11	87
Percentil 25	1,4	1,0	1,5	0,9	8	23	1225	41	0,007	6	44
n	85	112	94	48	62	62	10	11	37	88	84
Superfosfato triplo											
STP 1/1	4,7	6,5	<1,4	0,25	17,4	49,3	120	13,4	<0,025	21,8	255
STP 1/2	5,2	11,2	<1,4	0,34	34,4	19,5	162	11,8	0,080	30,5	232
<i>Máx. permitido</i>											
MAPA/Brasil	84	168	840	a	a	1680	a	a	21	a	a
CFIA/Canadá	2222	593	14815	4444	a	a	a	a	148	5333	54815
AAPFCO/USA	546	420	2562	5712	a	a	a	a	42	10500	17640
<i>Literatura^b</i>											
Máximo	19	47	80	15	75	633	17300	377	0,20	40	696
Percentil 75	14	26	16	13	4,1	84	12000	334	0,20	20	170
Media	10	15	20	11	6,6	123	10273	260	0,14	19	158
Mediana	10	8	12	12	3,2	70	11000	291	0,20	17	94
Percentil 25	9	7	10	10	2,6	66	9500	258	0,12	16	81
n	31	41	40	31	31	36	27	28	3	37	30
Organo-mineral NPK 09-07-07											
O-NPK 1/1	<1,9	0,56	2,2	3,3	15,9	21,9	4652	45,6	<0,025	5,0	56
O-NPK 2/1	2,0	0,43	6,7	3,5	7,3	16,9	5624	68,4	0,170	4,5	31
O-NPK 3/1	3,8	2,8	<1,4	2,8	11,7	39,8	5142	38,1	<0,025	46,1	59
<i>Máx. permitido</i>											
MAPA/Brasil	34	31	290	a	a	480	a	a	1,35	70	a
CFIA/Canadá	606	162	4040	1212	a	a	a	a	40	1455	14949
AAPFCO/USA	91	70	427	952	a	a	a	a	7	1750	2940
<i>Literatura^b</i>											
Otero et al. (2005)	60,8	2,9	133	35	73	82	14400	875	<LD	16	650

^aNão se aplica; ^bver material e métodos

Para os fertilizantes Salitre Potássico, que apresenta em sua composição nitrato de potássio e nitrato de sódio, com exceção do Hg, em um dos lotes, os demais metais pesados considerados apresentaram teores semelhantes aos encontrados na literatura para os fertilizantes à base de nitrato de potássio (Tabela 5). O teor de Hg em um dos lotes (0,16 mg kg⁻¹), apesar de ser mais elevado que os demais, não ultrapassou o limite estabelecido pela legislação brasileira (Tabela 5). Os fertilizantes Salitre Potássico (Tabela 5) apresentam teores de metais pesados inferiores aos fertilizantes com fósforo em sua composição (Tabela 4). Outros autores também têm verificado teores mais baixos de metais pesados em fertilizantes nitrogenados e potássicos, comparativamente, às fontes que apresentam fósforo em sua composição (McBride & Spiers, 2001).

Tabela 5. Teor de metais pesados nos lotes analisados, limite máximo permitido pela legislação de diferentes países e variação encontrada na literatura internacional para fertilizantes de cobertura e hidroponia.

Salitre Potássico	Lote	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Zn
mg kg ⁻¹												
Salitre Potássico 1	1	<1,9	<0,1	<1,4	<0,1	0,61	0,65	19,3	0,59	0,16	<0,1	1,25
	2	2,3	<0,1	<1,4	<0,1	0,63	0,77	27,5	0,34	<0,025	<0,1	0,7
Salitre Potássico 2	1	<1,9	<0,1	<1,4	<0,1	5,63	0,50	6,63	0,48	<0,025	<0,1	2,14
Máximo permitido (mg kg ⁻¹)												
MAPA/Brasil		10	20	100	a	a	200	a	a	0,2	a	a
CFIA/Canadá		775	207	5168	1550	a	a	a	a	52	1860	19121
AAPFCO/USA		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
mg kg ⁻¹												
Otero et al. (2005)		1,0	<0,3	<3	<1,0	5	<5	200	<1	<LD	<1	2
McBride & Spiers (2001)		<1,0	<0,1	1,5	<0,1	12	5	-	-	<0,01	3	1
Atafar et al. (2010)		1,9	1,12	3,32	-	-	-	-	-	-	-	-
WSDA (2011)		<0,38	<0,04	<0,04	0,083	-	-	-	-	<0,013	0,34	<7,5
Fertilizante para hidroponia	Lote	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Zn
mg kg ⁻¹												
Peters Professional®	1	11,1	<0,1	<1,4	7,03	91,4	1,45	92,4	114	<0,025	0,58	310
	2	<1,9	<0,1	<1,4	6,27	74,6	1,56	67,9	87	<0,025	0,56	134
Máximo permitido (mg kg ⁻¹ / CFIA=g kg ⁻¹)												
MAPA/Brasil		85	42	298	a	a	465	a	a	1,8	a	a
CFIA/Canadá		222	59	1481	444	a	a	a	a	14,8	533	5481
AAPFCO/USA		130	100	610	1360	a	a	a	a	10	2500	4200
mg kg ⁻¹												
Literatura**	Máximo	3	47	32	17	163	2,5	800	0,5	0,02	47,0	840
	Média	1,1	8,1	4,4	3,9	113	2,5	350	0,5	0,02	8,9	292
	Mediana	1,2	0,3	1,5	0,5	101	2,5	200	0,5	0,02	0,5	324
	n	11	11	11	11	3	3	3	3	3	8	11

^aNão se aplica**Ver material e métodos

Quanto aos fertilizantes utilizados para hidroponia, apenas para As em um dos lotes e o Mn nos dois lotes avaliados, as concentrações encontram-se acima dos limites descritos nos trabalhos de Otero et al. (2005) e WSDA (2011). O teor de As encontrado em um dos lotes

(11 mg kg⁻¹) é o mais elevado para todos os fertilizantes avaliados neste trabalho e está acima da média e mediana dos dados levantados na literatura para os outros tipos de fertilizantes (Tabela 5).

2.5.2 Metais pesados em pesticidas e regulador de crescimento

Comparando todos os pesticidas utilizados em lavouras de tabaco (Tabela 6), o inseticida Dipel® apresentou os teores mais elevados de As e Fe, no entanto para o As, somente em um dos lotes deste produto foi identificado teor elevado, estando o outro lote com teor abaixo do LQ (3,9 mg kg⁻¹). O fungicida Cobre Atar apresentou os teores mais elevados de Cu e Pb enquanto o fungicida Ridomil® Gold apresentou as maiores concentrações da maioria dos elementos (Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni e Zn). Nos resultados obtidos por Gimeno-Garcia et al. (1996); Santos et al. (2002); Santos et al. (2003) e Núñez et al. (2006) os teores mais elevados de Pb, Co, Cu, Mn, Ni e Zn também foram encontrados em fungicidas e para Cd no inseticida Tamaron (Núñez et al., 2006).

Analisando um fungicida com 20% de Cu (Peprosan), Santos et al. (2003), também observaram teores de Pb muito elevados (366 mg kg⁻¹) e de mesma magnitude aos teores encontrados no fungicida Cobre Atar que apresenta 30% de Cu (Tabela 6). Entretanto, em outro produto a base de cobre (50% de Cu), Cobre Sandoz, Santos et al. (2002), encontraram teores de Pb bem menores (39 mg kg⁻¹). Santos et al. (2002), analisaram um fungicida semelhante ao Ridomil® Gold, denominado apenas Ridomil® e encontraram teores semelhantes aos obtidos neste trabalho para Ni, Zn, e Mn, entretanto com teores mais baixos de Co e Cu e mais elevados de Cd e Pb. Cabe ressaltar que os procedimentos para digestão realizados por Santos et al. (2002 e 2003) são diferentes dos realizados neste trabalho. Estes autores realizaram digestão nitroperclórica 6:1, enquanto neste trabalho, realizamos digestão fluorídrica e nítrica em aquecimento por microondas.

Em todos os lotes analisados dos herbicidas e anti-brotante, os teores de metais foram muito baixos, estando em sua maioria abaixo do LQ (Tabela 6). Gimeno-Garcia et al. (1996), encontraram em herbicidas (Saturn-G e Ordram) utilizados na cultura do arroz, teores dos metais Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn mais elevados que os teores encontrados nos herbicidas utilizados na cultura do tabaco. Os teores encontrados por Gimeno-Garcia et al. (1996), nos herbicidas foram semelhantes aos encontrados em alguns fungicidas e inseticidas aqui avaliados, cabendo ressaltar que estes autores usaram métodos analíticos de abertura das amostras diferentes dos aqui empregados, o que também pode resultar em diferenças nos valores encontrados.

Tabela 6. Teores de metais pesados (mg kg^{-1}) em pesticidas e regulador de crescimento.

Produtos /lotes	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Zn
<i>Inseticida</i>											
Orthene [®] 750 _{BR} /1	<3,9	<0,2	2,8	0,29	1,19	8,14	520	3,74	<0,05	3,49	3,06
Orthene [®] 750 _{BR} /2	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	2,65	6,44	592	1,49	0,21	2,87	3,26
Dipel [®] _{WP} /1	7,4	<0,2	5,8	10,9	32,0	25,9	17.334	436	<0,05	10,8	44,5
Dipel [®] _{WP} /2	<3,9	<0,2	4,4	9,76	27,3	20,5	15.592	399	<0,05	7,69	43,9
Confidor [®] 700 _{WG} /1	<1,9	<0,1	<1,4	<0,1	8,02	1,77	36,8	53	0,15	<0,1	6,88
Confidor [®] 700 _{WG} /2	<1,9	<0,1	<1,4	<0,1	242	1,19	19,6	61,7	<0,025	0,29	9,09
Confidor [®] 700 _{WG} /3	<1,9	<0,1	<1,4	<0,1	168	1,4	35,3	63,1	<0,025	0,39	9,75
Confidor [®] S/1	<3,9	<0,2	<2,7	0,73	3,86	31,7	1.709	12,9	0,077	3,57	9,46
Confidor [®] S/2	<3,9	<0,2	<2,7	0,94	6,59	35,3	1.789	3,68	0,092	3,42	4,76
Confidor [®] S/3	<3,9	<0,2	<2,7	0,88	3,76	42	1.922	3,27	0,058	8,19	5,42
Nomolt [®] 150/1	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	3,32	1,66	27,8	9,49	<0,05	<0,2	5,31
Talstar [®] 100 _{EC} /1	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	3,24	1,46	54,9	4,43	<0,05	<0,2	4,90
Talstar [®] 100 _{EC} /2	<3,9	<0,2	3,0	<0,2	5,35	1,24	105	3,36	0,11	<0,2	9,89
Certero [®] /1	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	1,47	1,55	31,1	1,93	<0,05	0,50	31,2
Actara [®] Plus/1	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	1,02	2,66	148	5,93	0,12	<0,2	3,93
<i>Anti-brotante</i>											
Primeplus [®] _{BR} /1	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	3,34	1,49	80,1	2,01	<0,05	<0,2	5,67
Primeplus [®] _{BR} /2	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	3,9	1,52	27,7	98,6	<0,05	<0,2	5,95
Primeplus [®] _{BR} /3	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	2,35	1,33	18,5	1,47	<0,05	0,95	2,43
<i>Fungicida</i>											
Rovral [®] /1	<3,9	<0,2	25,2	<0,2	7,4	5,73	382	8,23	<0,05	0,33	4,52
Rovral [®] /2	<3,9	<0,2	19,4	<0,2	8,3	5,47	529	14,4	<0,05	<0,2	7,19
Ridomil [®] Gold _{MZ} /1	<3,9	3,2	9,5	159	10,2	47,8	188	92.628	0,27	84,1	11.265
Ridomil [®] Gold _{MZ} /2	<3,9	2,7	9,2	151	10,3	50,5	281	87.589	0,73	79,0	10.739
Cobre Atar _{BR} /1	<3,9	<0,2	367	1,46	307.179	11,0	452	1.039	0,067	12,2	1.517
Cobre Atar _{BR} /2	<3,9	<0,2	274	3,16	274.856	11,3	503	1.001	0,062	11,6	1.660
<i>Herbicida</i>											
Boral [®] 500 _{SC} /1	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	1,57	1,68	34,2	1,96	<0,05	<0,2	1,19
Gamit [®] 360 _{CS} /1	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	1,32	0,82	53,0	2,07	<0,05	0,55	4,54
Gamit [®] 360 _{CS} /2	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	1,85	0,75	52,0	2,08	0,077	<0,2	0,87
Gamit [®] 360 _{CS} /3	<3,9	<0,2	<2,7	<0,2	1,85	0,98	8,29	1,45	<0,05	0,54	2,41
<i>Geral</i>											
Mediana	1,95	0,10	1,4	0,1	3,9	2,2	127	7,1	0,025	0,52	5,8
Média	2,04	0,30	27	12	20.807	12	1.519	6.552	0,086	8,27	908
Máximo	7,40	3,20	367	159	30.7179	51	17.334	92.628	0,730	84,1	11.265

Os teores de As e Pb encontrados nos pesticidas utilizados na cultura do tabaco, e aqui analisados, são muito inferiores àqueles encontrados em outros produtos utilizados durante a década de 50 e 60. Alguns produtos a base de arsênio e chumbo, apresentavam até 25% de trióxido de arsênio e 8,5% de arsenato de chumbo (Folkes et al., 2001), no entanto alguns produtos apresentam teores de Pb bem acima da variação (11 a 26 mg kg^{-1}) indicada por Nagajyoti et al. (2010), encontrada em pesticidas.

Com exceção do Cu, Mn e Zn que fazem parte do princípio ativo de alguns pesticidas e do Pb e Hg como impurezas, para todos os demais elementos avaliados os teores nos pesticidas encontram-se semelhantes aos teores encontrados nos fertilizantes avaliados neste trabalho, sendo que os teores de Pb e Hg encontram-se dentro da variação observada pela literatura internacional para fertilizantes NPK como descrito na Tabela 3. Dessa forma, considerando os insumos utilizados nas lavouras de tabaco na Região Sul do Brasil, atualmente, o que irá distinguir numa maior ou menor contribuição relativa de metais pesados, entre, fertilizantes e pesticidas, será a quantidade aplicada de cada produto.

2.5.3 Aporte de metais pesados

Os fertilizantes representam a maior contribuição no aporte de metais pesados nas lavouras de tabaco em função da quantidade elevada em que são utilizados esses insumos como também à maior concentração destes metais (Figura 1, 2, 3 e 4).

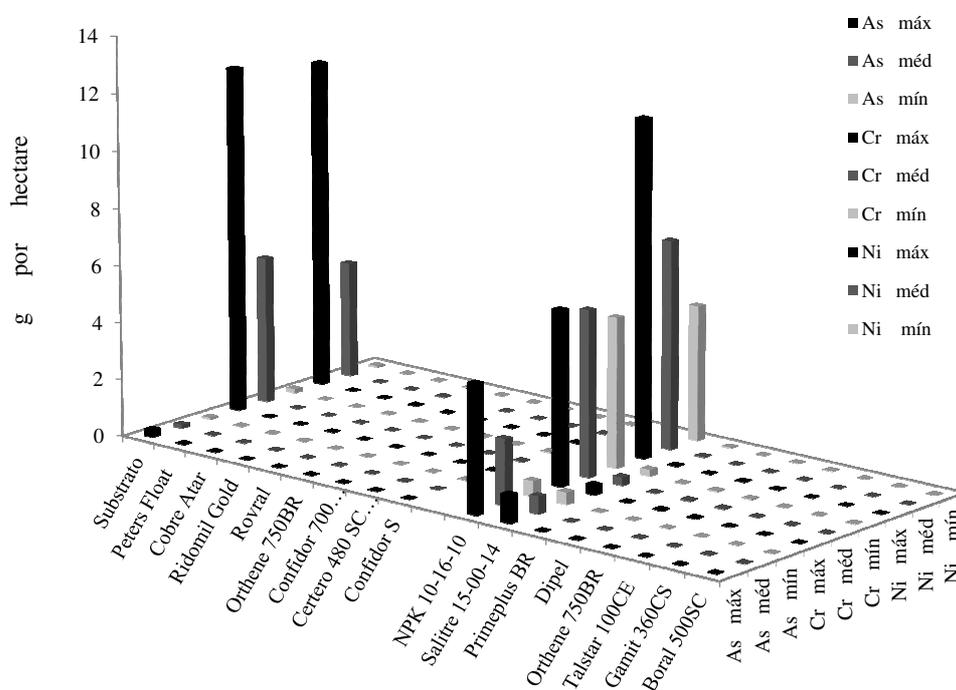


Figura 1. Aporte de arsênio, cromo e níquel por hectare, devido a aplicação dos insumos utilizados na produção de tabaco, considerando três cenários de concentração nos insumos: máxima; média e mínima.

A principal fonte de introdução de arsênio, nos três cenários de concentração, é a aplicação do fertilizante NPK 10-16-10, seguida do fertilizante salitre potássico e do substrato, enquanto o fertilizante Peters Professional® e o inseticida Dipel® adicionam menores quantidades deste elemento em função da baixa quantidade aplicada. Todos os outros insumos apresentaram teores de arsênio abaixo do LQ, contribuindo com quantidades muito baixas de arsênio.

A quantidade de arsênio aplicada pelo fertilizante NPK 10-16-10, no cenário de máxima e média concentração, foi de 4,5 e 2,3 g ha⁻¹, respectivamente, e pelo fertilizante salitre potássico de 1,0 e 0,6 g ha⁻¹, respectivamente. A quantidade aplicada de arsênio, anualmente por hectare, em lavouras de tabaco pelos fertilizantes ora analisados, estão dentro dos limites encontrados em outras fontes da literatura. A estimativa feita por Nziguheba & Smolders (2008), para a entrada de arsênio em solos agrícolas de diferentes países da Europa, pela aplicação de fertilizantes fosfatados, variou de 1,0 a 7,7 g ha⁻¹ ano⁻¹. Nicholson et al.

(2003), estimaram, pela adição de fertilizantes fosfatados, uma aplicação de arsênio em solos agrícolas da Inglaterra e País de Gales de $1,1 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e com a adição de fertilizantes nitrogenados de $0,1 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Na China, Luo et al. (2009), estimaram uma entrada de arsênio em solos agrícolas via fertilizantes fosfatados e fertilizantes mistos da ordem de $2,5 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e $4,4 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, respectivamente.

Os insumos que mais contribuem para a entrada de cromo e níquel são o fertilizante NPK 10-16-10 e o substrato para produção de mudas, aportando quantidades semelhantes no cenário de máxima e média concentração, porém apresentam valores muito distintos no cenário de mínima concentração, em que a quantidade adicionada pelo fertilizante é muito maior que a quantidade adicionada pelo substrato. A quantidade adicionada no cenário de média concentração pelo fertilizante NPK ($5,8 \text{ g de Cr ha}^{-1}$ e $7,2 \text{ g de Ni ha}^{-1}$), para o cromo, é menor, enquanto para o níquel, é maior, que o apresentado em outros trabalhos via fertilizantes, como os dados de Nziguheba & Smolders (2008), ($20,7 \text{ g de Cr ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e $3,6 \text{ g de Ni ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), Nicholson et al. (2003), ($17,6 \text{ g de Cr ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e $3,6 \text{ g de Ni ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e Luo et al. (2009), ($28,1 \text{ g de Cr ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e $4,1 \text{ g de Ni ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$).

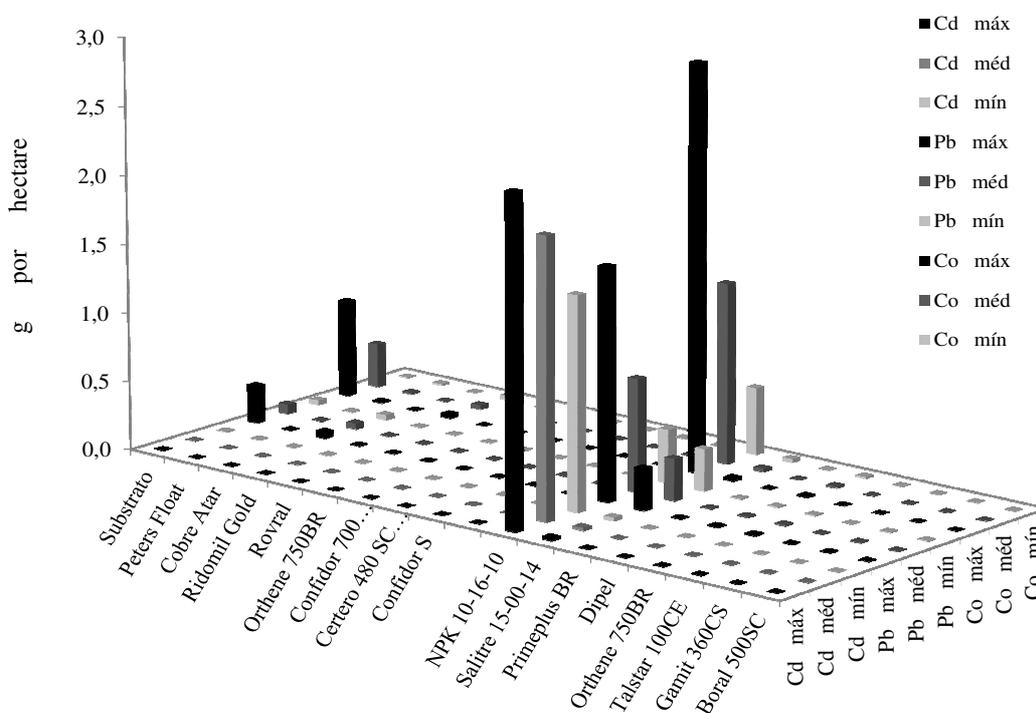


Figura 2. Aporte de cádmio, chumbo e cobalto por hectare, devido a aplicação dos insumos utilizados na produção de tabaco, considerando três cenários de concentração nos insumos: máxima; média e mínima.

As principais contribuições de chumbo são também provenientes da aplicação do fertilizante NPK 10-16-10 ($1,7$ e $0,8 \text{ g ha}^{-1}$ nos cenários de máxima e média concentração) e do substrato ($0,3$ e $0,06 \text{ g ha}^{-1}$ nos cenários de máxima e média concentração). Quantidades inferiores ocorrem pelo aporte durante a fase de muda pela utilização do fungicida Cobre Atar ($0,05$ e $0,04 \text{ g ha}^{-1}$ nos cenários de máxima e média concentração). Os demais produtos contribuem com quantidades baixas de chumbo, em função da baixa concentração em sua massa e/ou pela baixa taxa de aplicação.

Os resultados encontrados de aporte de chumbo em lavouras de tabaco no Brasil, via aplicação de fertilizantes, foram semelhantes aos observados em diferentes países da Europa.

Nziguheba & Smolders (2008), estimaram uma incorporação de chumbo em solos agrícolas de diversos países da Europa, pela aplicação de fertilizantes fosfatados, variando de 0,3 a 2,5 g ha⁻¹ ano⁻¹, com uma média 1,0 g ha⁻¹ ano⁻¹. Nicholson et al. (2003), estimaram uma aplicação de chumbo em solos agrícolas da Inglaterra e País de Gales de 0,7 g ha⁻¹ ano⁻¹ pela adição de fertilizantes nitrogenados, 0,5 g ha⁻¹ ano⁻¹ via fertilizantes fosfatados e 0,2 g ha⁻¹ ano⁻¹ via fertilizantes potássicos. Entretanto, foi menor que a quantidade média estimada para solos agrícolas da China segundo Luo et al. (2009). Estes pesquisadores estimaram um aporte de chumbo via fertilizantes fosfatados, fertilizantes mistos e fertilizantes nitrogenados mais potássicos, da ordem de 6,0 g ha⁻¹ ano⁻¹; 6,9 g ha⁻¹ ano⁻¹ e 0,005 g ha⁻¹ ano⁻¹; respectivamente. Valores bem mais elevados também foram estimados em lavouras de tomate, no Brasil, por Santos et al. (2002), pela utilização de um fertilizante misto NPK 4-14-8, com uma incorporação de 32,7 g ha⁻¹ ano⁻¹ de chumbo.

Apenas o fertilizante NPK 10-16-10, pode ser considerado como fonte expressiva de incorporação de cádmio dentre os insumos avaliados. O fungicida Ridomil® Gold apesar de apresentar concentrações de cádmio semelhantes à deste fertilizante, em função de sua baixa dose de aplicação, a quantidade de cádmio aportada (0,0006 g ha⁻¹ no cenário de máximo) é pequena se comparada com a quantidade proveniente do fertilizante NPK 10-16-10 (2,4; 2,0 e 1,6 g ha⁻¹ nos cenários de máxima média e mínima concentração, respectivamente).

A quantidade de cádmio adicionada pelo fertilizante NPK 10-16-10, nas lavouras de tabaco, pelo cenário de média concentração (2,0 g ha⁻¹), é superior ao reportado em outros trabalhos para condições generalizadas pela aplicação de fertilizantes fosfatados. Estimativas para a Europa (1,6 g ha⁻¹ ano⁻¹) realizadas por Nziguheba & Smolders (2008); para a Inglaterra e País de Gales (1,6 g ha⁻¹ ano⁻¹), por Nicholson et al. (2003); para a China com fertilizante misto (0,73 g ha⁻¹ ano⁻¹) estimada por Luo et al. (2009), e para a cultura do arroz, pela soma de todos os fertilizantes utilizados, na região de Valência na Espanha (1,3 g ha⁻¹) estimada por Gimeno-Garcia et al. (1996). Embora, esteja entre a variação estimada por Nziguheba & Smolders (2008), para vários países da Europa pelo uso de fertilizantes fosfatados (0,1 a 3,1 g ha⁻¹ ano⁻¹) é muito inferior àquelas estimadas por Santos et al. (2002), para a cultura do tomate (8,3 g ha⁻¹) na região de Paty de Alferes no Brasil.

As principais fontes de incorporação de cobalto são o fertilizante misto NPK e o substrato, contribuindo este (0,32 g de Co ha⁻¹) com aproximadamente um quarto da quantidade adicionada pelo fertilizante NPK (1,3 g de Co ha⁻¹), no cenário de média concentração. Os demais insumos promovem adições muito pequenas de cobalto. Para a cultura do arroz, pela soma de todos os fertilizantes utilizados, na região de Valência na Espanha, Gimeno-Garcia et al. (1996), estimaram uma entrada 0,56 g de Co ha⁻¹. Santos et al. (2002), para a cultura do tomate na região de Paty de Alferes no Brasil estimaram uma entrada de 13,3 g de Co ha⁻¹, pela adição de fertilizante misto NPK.

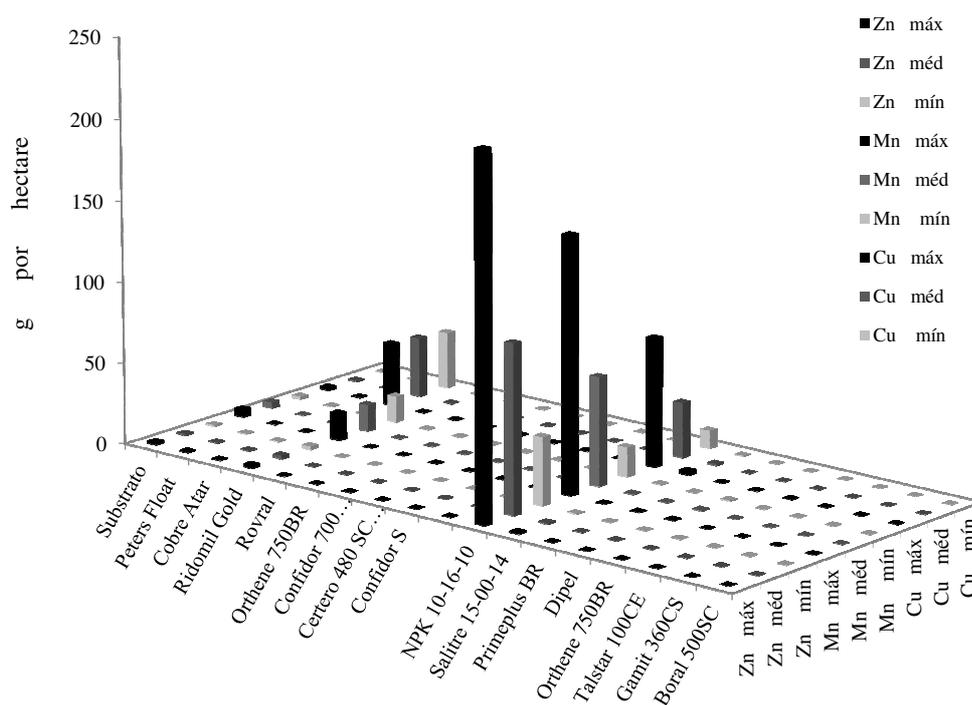


Figura 3. Aporte de zinco, manganês e cobre por hectare, devido a aplicação dos insumos utilizados na produção de tabaco, considerando três cenários de concentração nos insumos: máxima; média e mínima.

Os micronutrientes Zn, Mn e Cu apresentam como principal fonte de aporte, assim como para os metais pesados As, Pb, Cd e Co, o fertilizante misto NPK 10-16-10. Os fungicidas que apresentam estes micronutrientes como parte de seu princípio ativo, podem adicionar quantidades bem elevadas destes elementos.

A entrada de zinco e cobre no cenário de média concentração pelo fertilizante misto NPK 10-16-10 (104 g de Zn ha⁻¹ e 34 g de Cu ha⁻¹) é superior aos valores médios provenientes de fertilizantes fosfatados estimados por Nziguheba & Smolders (2008), para a Europa (43 g de Zn ha⁻¹ ano⁻¹); ou pela soma dos fertilizantes nitrogenados, fosfatados e potássicos, estimado por Nicholson et al. (2003), para a Inglaterra e País de Gales (37 g de Zn ha⁻¹ ano⁻¹ e 7 g de Cu ha⁻¹ ano⁻¹) e por Luo et al. (2009), para a China (65 g de Zn ha⁻¹ ano⁻¹ e 22 g de Cu ha⁻¹ ano⁻¹); ou para fertilizantes mistos estimado por Mishima et al. (2005) para o Japão (67 g de Zn ha⁻¹ ano⁻¹ e 14 g de Cu ha⁻¹ ano⁻¹). Quantidades inferiores as aqui estimadas foram calculadas para a cultura do arroz no Japão pela adição de fertilizantes mistos (48 g de Zn ha⁻¹ ano⁻¹ e 10 g de Cu ha⁻¹ ano⁻¹) (Mishima et al., 2005); e na região de Valência na Espanha pela adição de fertilizantes a base de N e P (33 g de Zn ha⁻¹ ano⁻¹ e 8 g de Cu ha⁻¹ ano⁻¹), no entanto, cerca de 8,9 kg de Cu ha⁻¹ ano⁻¹ são comumente adicionadas nesta região via sulfato de cobre (Gimeno-Garcia et al., 1996). Outras culturas como a do tomate na região de Paty de Alferes no Brasil aportam quantidades superiores (134 g de Zn ha⁻¹ e 46 g de Cu ha⁻¹ ano⁻¹) às encontradas neste trabalho pela utilização de fertilizante misto NPK 4-14-8 (Santos et al., 2002).

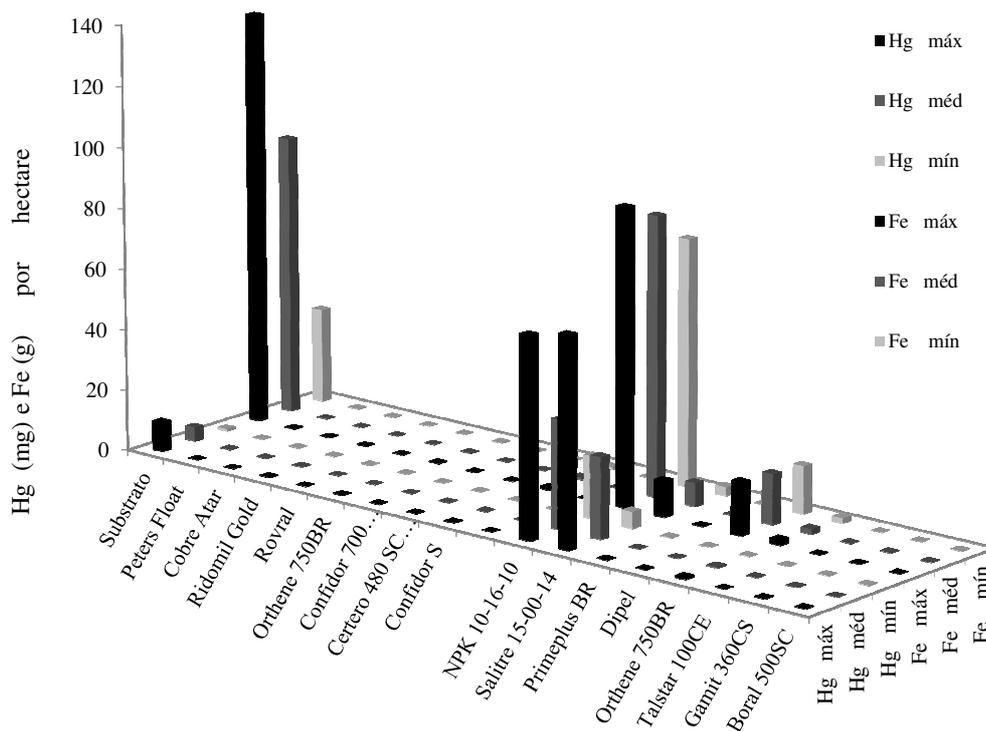


Figura 4. Aporte de mercúrio e ferro por hectare, devido a aplicação dos insumos utilizados na produção de tabaco, considerando três cenários de concentração nos insumos: máxima; média e mínima.

A quantidade de mercúrio adicionada é proveniente principalmente dos fertilizantes NPK ($0,066 \text{ g ha}^{-1}$ no cenário de máxima concentração e $0,035 \text{ g ha}^{-1}$ no cenário de média concentração) e salitre potássico ($0,069 \text{ g ha}^{-1}$ no cenário de máxima concentração e $0,026 \text{ g ha}^{-1}$ no cenário de média concentração), estas quantidades estão de acordo com Nicholson et al. (2003), que estimaram valores de entrada de mercúrio em solos agrícolas da Inglaterra e país de Gales, menores que $0,1 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, para fontes de fertilizantes nitrogenados, fosfatados ou potássicos. Segundo estimativas de Luo et al. (2009), na China os fertilizantes minerais adicionam em média $0,711 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de Hg.

Considerando que os valores obtidos por Nicholson et al. (2003) e Luo et al. (2009), são valores médios para todos os tipos de cultivos em diferentes países e admitindo ser a mediana próxima à média, pode-se inferir que as lavouras de tabaco brasileiras proporcionam pela aplicação de insumos agrícolas, adições de As, Pb, Cr e Hg inferiores a maioria das culturas, enquanto para Cd, Zn, Cu e Ni, adições superiores à maioria das lavouras (Tabela 7), em diferentes partes do mundo.

A quantidade de metais aportada pelos insumos aplicados via solo é, de modo geral, maior do que a quantidade de metais aportada pelos insumos aplicados na parte aérea das plantas (pulverizações). Com exceção do Cu, Mn e Fe, os demais elementos são adicionados pela utilização de insumos aplicados na parte aérea em percentual menor que 5% do total aportado por hectare (Tabela 7).

2.6 CONCLUSÕES

Dentre os agroquímicos analisados, os fertilizantes são as principais fontes para entradas anuais de metais pesados no atual sistema produtivo de tabaco na Região Sul do Brasil.

Os substratos analisados que apresentaram vermiculita em sua composição são importantes fontes de Cr e Ni no atual sistema produtivo de tabaco na Região Sul do Brasil.

Os pesticidas aplicados, diretamente, na parte aérea das plantas de tabaco contribuem pouco para entrada de metais pesados, não essenciais às plantas.

Os insumos utilizados nas lavouras de tabaco brasileiras proporcionam, de maneira geral, para os principais metais pesados não essenciais às plantas, um aporte menor que a maioria das lavouras em diversas regiões do mundo reportada pela literatura internacional.

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAPFCO - Association of American Plant Food Control Officials (2007). Model for Fertilizer Regulation in North America. AAPFCO's Statement of Uniform Interpretation and Policy (SUIP) #25 Page 65, Official Publication No 60. 2007. <http://www.aapfco.org/rules.html>. Accessed 20 April 2011
- ADAMS, M.L., ZHAO, F.J., MCGRATH, S.P., NICHOLSON, F.A., & CHAMBERS, B.J. (2004). Predicting Cadmium Concentrations in Wheat and Barley Grain Using Soil Properties. *Journal of Environmental Quality*, 33,532-541.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B., COSTA, L.M., OLIVEIRA, C., & VELLOSO, A.C.X. (1992). Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 16, 271-276.
- ATAFAR, Z., MESDAGHINIA, A., NOURI, J., HOMAEE, M., YUNESIAN, M., AHMADIMOGHADDAM, M., MAHVI, A.H. (2010). Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160, 83–89.
- CAKMAK, D., SALJNIKOV, E., MRVIC, V., JAKOVLJEVIC, M., MARJANOVIC, Z., SIKIRIC, B., & MAKSIMOVIC, S. (2010). Soil Properties and Trace Elements Contents Following 40 Years of Phosphate Fertilization. *Journal of Environmental Quality*, 39, 541-547.
- CFIA. (1997). Canadian Food Inspection Agency. Trade Memorandum, T-4-93, Standards for metals in fertilisers and supplements. 1997. <http://www.inspection.gc.ca/english/plaveg/fereng/tmemo/t-4-93e.shtml>. Accessed 20 April 2011
- CHANDRAJITH, R., SENEVIRATNA, S., WICKRAMAARACHCHI, K., ATTANAYAKE, T., ATURALIYA, T.N.C., & DISSANAYAKE, C.B. (2010). Natural radionuclides and trace elements in rice field soils in relation to fertilizer application: study of a chronic kidney disease area in Sri Lanka. *Environmental Earth Sciences*, 60, 193–201.
- CHARTER, R.A., TABATABAI, M.A., & SCHAFER, J.W. (1993). Metal contents of fertilizers marketed in Iowa. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 24, 961–972.
- CHARTER, R.A., TABATABAI, M.A., & SCHAFER, J.W. (1995). Arsenic, molybdenum, selenium, and tungsten contents of fertilizers and phosphate rocks. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26, 3051–3062.
- CHIEN, S.H., CARMONA, G., PROCHNOW, L.I., & AUSTIN, E.R. (2003). A comparison of cadmium availability from granulated and bulk-blended phosphate with potassium fertilizers. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1911–1914.
- EATON, A.D., CLESCERI, L.S., RICE, E.W., & GRENNBERG, A.E. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington , DC: APHA/AWWA/WEF.
- EMBRICK, L.L., PORTER, K.M., PENDERGRASS, A., & BUTCHER, D.J. (2005). Characterization of lead and arsenic contamination at Barber Orchard, Haywood County, NC. *Microchemical Journal*, 81(1), 117-121.
- FACCHINELLI, A., SACCHI, E., & MALLEEN, L.(2011). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114, 313-324.

- FOLKES, D.J., KUEHSTER, T.E., & LITTLE, R.A. (2001). Contributions of pesticide use to urban background concentrations of arsenic in Denver, Colorado, U.S.A. *Environmental Forensics*, 2(2), 127-139.
- FRANKLIN, R.E., DUIS, L., BROWN, R., & KEMP, T. (2005). Trace element content of selected fertilizers and micronutrient source materials. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36, 1591-1609.
- FREITAS, E.V.S., NASCIMENTO, C.W.A, GOULART, D.F., & SILVA, J.P.S. (2009). Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33(6), 1899-907.
- GABE, U., & RODELLA, A. (1999). Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30, 605-20.
- GIMENO-GARCIA, E., ANDREU, V., & BOLUDA, R. (1996). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92(1), 19-25.
- GOLIA, E.E., DIMIRKOU, A., & MITSIOS, I.K. (2007). Accumulation of Metals on Tobacco Leaves (Primings) Grown in an Agricultural Area in Relation to Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 158-162.
- GOLIA, E.E., DIMIRKOU, A., & MITSIOS, I.K. (2009). Heavy-Metal Concentration in Tobacco Leaves in Relation to Their Available Soil Fractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40, 106-120.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 2003. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008.
- IRETSKAYA, S.I., CHIEN, S.H., & MENON, R.G. (1998). Effect of acidulation of high cadmium containing phosphate rocks on cadmium uptake by upland rice. *Plant and Soil*, 201, 183-188.
- KELLER, C., MARCHETTI, M., ROSSI, L., & LUGON-MOULIN, N. (2005). Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium-contaminated agricultural soils: a pot experiment. *Plant and Soil*, 276, 69-84.
- KELLER, A., VON STEIGER, B., VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., & SCHULIN, R. (2001). A Stochastic Empirical Model for Regional Heavy-Metal Balances in Agroecosystems. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1976-1989.
- LING-YU, B., XI-BAI, Z., LIAN-FANG, L., CHANG, P., & SHU-HUI, L. (2010). Effects of land use on heavy metal accumulation in soil and sources analysis. *Agricultural Sciences in China*, 9(11), 1650-1658.
- LUGON-MOULIN, N., MARTIN, F., KRAUSS, M.R., RAMEY, P.B., & ROSSI, L. (2006a). Cadmium concentration in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) from different countries and its relationship with other elements. *Chemosphere*, 63, 1074-1086.
- LUGON-MOULIN, N., MARTIN, F., KRAUSS, M.R., RAMEY, P.B., & ROSSI, L. (2008). Arsenic Concentration in tobacco leaves: A study on three commercially important tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) types. *Water, Air, & Soil Pollution*, 192, 315-319.
- LUGON-MOULIN, N., RYAN, L., DONINI, P., & ROSSI, L. (2006b). Cadmium content of phosphate fertilizers used for tobacco production. *Agronomy for Sustainable Development*, 26, 151-155.
- LUO, L., MA, Y., ZHANG, S., WEI, D., ZHU, Y.G. (2009). An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China. *Journal of Environmental Management*, 90, 2524-2530.
- 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.

- MCBRIDE, M.B., & SPIERS, G. (2001). Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32, 139-156.
- MENDES, M.A.S., DUDA, G.P., NASCIMENTO, C.W.A, & SILVA, M.O. (2006). Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agrícola*, 63, 328-332.
- MISHIMA, S.I., TANIGUCHI, S., KAWASAKI, A., & KOMADA, M. (2005). Estimation of zinc and copper balance in Japanese farmland soil associated with the application of chemical fertilizers and livestock excreta. *Soil Science and Plant Nutrition*, 51(3), 437-442.
- MOLINA, M., ABURTO, F., CALDERÓN, R., CAZANGA, M., & ESCUDEY, M. (2009). Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil and Sediment Contamination*, 18, 497-511.
- MULLA, D.J., PAGE, A.L., & GANJE, T.J. (1980). Cadmium accumulation and bioavailability in soils long-term fertilization. *Journal of Environmental Quality*, 9, 408-412.
- MURPHY, E.A., & AUCOTT, M. (1998). An assessment of the amounts of arsenical pesticides used historically in a geographical area. *Science of the Total Environment*, 218, 89-101.
- NAGAJYOTI, P.C., LEE, K.D., & SREEKANTH, T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8, 199-216.
- NICHOLSON, F.A., SMITH, S.R., ALLOWAY, B.J., CARLTON-SMITH, C., & CHAMBERS, B.J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 311, 205-219.
- NÚÑEZ, J.E.V., AMARAL SOBRINHO, N.M.B., & MAZUR, N. (2006). Sistemas de preparo de solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsicum Annum L.*). *Ciência Rural*, 36(1), 113-119.
- NZIGUHEBA, G., & SMOLDERS, E. (2008). Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of the Total Environment*, 390, 53-57.
- OTERO, N., VITÒRIA, L., SOLER, A., & CANALS, A. (2005). Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 20, 1473-1488.
- RAVEN, K.P., & LOEPPERT, R.H. (1997). Trace element composition of fertilizers and soil amendments. *Journal of Environmental Quality*, 26, 551-557.
- SALONEN, V., & KORKKA-NIEMI, K. (2007). Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. *Applied Geochemistry*, 22, 906-918.
- SANTOS, F.S., AMARAL SOBRINHO, N.M.B., & MAZUR, N. (2002). Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26, 535-543.
- SANTOS, F.S., AMARAL SOBRINHO, N.M.B., & MAZUR, N. (2003). Consequências 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*, 27, 19119-8.
- SANTOS, P. L., GOUVEA, I. R., & DUTRA, I. R.. (1995). Human occupational radioactive contamination from the use of phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment*, 162, 19-22.
- SEMU, E., & SINGH, B.R. (1996). Accumulation of Heavy Metal in soil and plants after long-term use of fertilizers and fungicides in Tanzania. *Fertilizer Research*, 44, 241-248.

- SILVA, A.C., HORÁK, I., CORTIZAS, A.M., VIDAL-TORRADO, P., RACEDO, J.R., GRAZZIOTTI, P.H., et al. Turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional – MG. I – Caracterização e classificação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 1385-1398.
- SILVEIRA, D., VENCATO, A., SANTOS, C., REETZ, E.R., CARVALHO, C., CORRÊA, S., et al. (2010). *Brazilian Tobacco Yearbook 2010*. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz.
- SMIEJA-KRÓL, B., FIAŁKIEWICZ-KOZIEŁ, B., SIKORSKI, J., & PALOWSKI, B. (1997). Heavy metal behaviour in peat – A mineralogical perspective. *Science of the Total Environment*, 408, 5924–5931.
- TAYLOR, M.D. (1997). Accumulation of cadmium derived from fertilizers in New Zealand soils. *Science of the Total Environment*, 208, 123-126.
- UGARTE, J.F.O., SAMPAIO, J.A., FRANÇA, S.C.A. (2009). Vermiculita. In: CETEM (Org.), *Rochas e minerais industriais: Usos e especificações* (pp. 865-888). Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- USEPA -United State Environmental Protection Agency. (1994). A Plain English Guide to Part 503 rule. <http://www.epa.gov/owm/mtb/biosolids/503pe/>. Accessed 20 Apr 2011.
- USEPA- United State Environmental Protection Agency. (1999). Background Report on Fertilizer Use, Contaminants and Regulations. <http://www.epa.gov/osw/hazard/recycling/fertiliz/>. Accessed 04 April 2011
- USEPA - United State Environmental Protection Agency. (2011a). USEPA 3052 Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>. Accessed 20 April 2011.
- USEPA - United State Environmental Protection Agency. (2011b). USEPA 7470A, Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique). <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>. Accessed 20 April 2011.
- WSDA - Washington State Department of Agriculture. (2011). Metals concentration in fertilizer sampled by WSDA 2007-2011. <http://agr.wa.gov/PestFert/Fertilizers/Metals.aspx>. Accessed 16 May 2011.
- ZAPRJANOVA, P., DOSPATLIEV, L., ANGELOVA, V., & IVANOV, K. (2010). Correlation between soil characteristics and lead and cadmium content in the aboveground biomass of Virginia tobacco. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163(1-4), 253-261.
- ZHAO, X., & WANG, D. Mercury in some chemical fertilizers and the effect of calcium superphosphate on mercury uptake by corn seedlings (*Zea mays* L.). *Journal of Environmental Science*, 22(8), 1184–1188.
- ZHENG, Y.M., LIU, Y.R., HU, H.Q., & HE ,J.Z. (2008). Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China. *Chemosphere*, 72(9), 1274-1278.

**3 CAPÍTULO II – MÉTODO DA SEMI-VARIÂNCIA DA
MEDIANA PARA ANÁLISE DE DADOS CENSURADOS À
ESQUERDA: COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS
UTILIZANDO DADOS AMBIENTAIS**

3.1 RESUMO

Em avaliações de monitoramento ambiental, comumente são encontradas variáveis com valores não detectados analiticamente. Para a avaliação estatística destes dados, a maioria dos métodos que apresenta desempenho satisfatório requer programas computacionais especializados. Neste artigo, é proposto um método estatístico baseado na semi-variância da mediana (SemiV), para estimar estatística de posição e de amplitude, em conjunto de dados com censura simples à esquerda. O desempenho do método SemiV e de outros 12 métodos estatísticos é avaliado utilizando conjuntos de dados reais e completos. O desempenho de todos métodos é influenciado pelo percentual de dados censurados e pelo desvio padrão geométrico. Os métodos de substituição simples e deleção apresentaram, de modo geral, desempenho tendencioso e insatisfatório, ocorrendo exceções para variáveis com propriedades específicas e tipo de estatística estimada. O método SemiV e os demais métodos paramétricos apresentaram, de modo geral, desempenho semelhante entre eles e superior aos outros métodos. O método SemiV é um procedimento simples e acurado, que pode ser utilizado na análise de dados censurados à esquerda com menos de 50% dos dados censurados.

Palavras chave: Imputação de dados. Limite de detecção. Elementos traços. Dados não detectado

3.2 ABSTRACT

In assessments of environmental monitoring, variables with analytically non-detected values are commonly found. For the statistical evaluation of these data, most methods with a satisfactory performance require specific computer programs. In this paper, a statistical method based on the median semi-variance (SemiV) is proposed to estimate position and amplitude statistics in a dataset with single left-censoring. The performance of the SemiV method and 12 other statistical methods are evaluated using real and complete datasets. The performance of all methods is influenced by the percentage of censored data and the geometric standard deviation. The simple substitution and deletion methods showed, in general, a biased and unsatisfactory performance, with exceptions for variables with specific properties and estimated statistics type. The SemiV method and other parametric methods showed, in general, a similar performance and were superior to the other methods. The SemiV method is a simple and accurate procedure which can be used in the analysis of left-censored data with less than 50% censored data.

Key words: Data imputation. Detection limit. Trace elements. Non-detected data

3.3 INTRODUÇÃO

Na avaliação de dados ambientais, é muito comum encontrar variáveis com valores abaixo do limite de detecção analítico (LD). Assim, tem-se um conjunto de dados incompletos com a única certeza de que os valores de algumas observações estão abaixo deste valor (<LD). Este conjunto de dados é denominado na literatura como dados censurados à esquerda e pode apresentar um valor de limite analítico constante para todas as observações (Type I Left Single censored) ou variar entre as observações (Type I Left Interval censored) (Blackwood, 1991; She, 1997; Kuttatharmmakul et al., 2000; Thompson & Nelson, 2003; Hewett & Ganser, 2007).

A melhor prática a ser adotada neste caso é, sem dúvida, concentrar esforços para reduzir o limite de detecção analítico (de Solla et al., 2012) mas, na impossibilidade de sua realização, procedimentos estatísticos adequados devem ser utilizados para a manipulação do conjunto de dados. O procedimento mais comum para tratar os dados censurados à esquerda, em artigos que envolvem dados ambientais, é a simples substituição dos valores censurados, por uma fração do limite analítico. Este procedimento tem sido criticado por alguns autores (Helsel, 2006; Baize et al., 2009), por não apresentar nenhuma propriedade estatística, entretanto tem sido muito empregado em função da sua simplicidade e facilidade operacional. Alguns procedimentos estatísticos, têm sido propostos para manipular dados censurados (Helsel & Cohn, 1988; El-Shaarawi et al. 1989; She, 1997; Kuttatharmmakul et al., 2000; Shumway et al., 2002; Lubin et al., 2004; Krishnamoorthy et al., 2009; Flynn, 2010; Ganser & Hewett, 2010; Chen et al., 2011), e a adoção destes procedimentos na avaliação de dados ambientais vem aumentando paulatinamente. Uma maior utilização destes procedimentos pela comunidade científica é favorecida pelo desenvolvimento de métodos com fácil manipulação em programas computacionais amplamente acessíveis (Flynn, 2010; Ganser & Hewett, 2010).

Recentemente, Flynn (2010), desenvolveu uma técnica para a estimação da média e desvio padrão de dados censurados baseada na maximização da estatística W de Shapiro-Wilk, utilizando a função “Solver” da planilha eletrônica Excel e Ganser & Hewett (2010), também desenvolveram uma técnica, denominada Beta Substituição, que pode ser realizada com a utilização de planilhas eletrônicas comuns. Tanto o método de Flynn quanto o método Beta Substituição não foram comparados com uma maior diversidade de métodos estatísticos e também não foram avaliados com dados reais e completos, que se faz necessário para por em prova a sua funcionalidade (Antweiler & Taylor, 2008).

O objetivo deste trabalho é propor um novo método que seja simples e de fácil execução com planilhas eletrônicas, baseado na semi-variância da mediana dos dados transformados, para estimar estatística de posição e de amplitude, em conjunto de dados com menos de 50% de censura simples à esquerda, assim como comparar o desempenho de diversos métodos estatísticos de manipulação de dados censurados, utilizando um conjunto de dados reais e completos (i.e., com valores censurados conhecidos).

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Conjunto de dados

Um total de 57 conjuntos de dados, representado por variáveis de quatro matrizes ambientais (planta, sedimento, solo e resíduo) coletadas a campo (Tabela 1), foi utilizado para avaliar o desempenho de 12 procedimentos estatísticos para manipulação de dados censurados na estimativa da média aritmética, desvio padrão e percentil 95. Os dados foram avaliados na escala original, ou seja, não transformados, e transformados na escala logarítmica. Cada matriz apresentou um número distinto de observações amostradas e variáveis mensuradas. As variáveis selecionadas apresentaram uma ampla variação nos valores de desvio padrão geométrico (GSD) e no p-valor do ajuste para a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk na escala original (SWp) e com os dados transformados para logaritmo (SWpLn) (Tabela 1).

Tabela 1. Características do conjunto de dados

Matriz /Variável	GSD	SWp	SWpLn	Matriz /Variável	GSD	SWp	SWpLn
<u>Resíduo(n=16)</u>				<u>Planta (n=108)</u>			
Al (Água-Régia)	1,6	0,126	0,073	Cu folha x	2,1	<0,001	0,144
Ba (Água-Régia)	2,4	0,056	0,132	Fe folha x	2,2	<0,001	0,914
B (Água-Régia)	1,4	0,967	0,487	Mn folha x	3,0	<0,001	0,266
Pb (Água-Régia)	1,7	0,111	0,850	Ni folha x	1,7	<0,001	0,034
Co (Água-Régia)	1,5	0,194	0,207	Zn folha x	2,0	<0,001	0,271
Cu (Água-Régia)	1,5	0,567	0,039	Cd folha x	1,9	<0,001	0,556
Cr (Água-Régia)	1,4	0,106	0,015	Pb folha x	1,8	<0,001	0,381
Fe (Água-Régia)	1,5	0,513	0,615	Cu folha b	2,8	<0,001	0,017
Mn (Água-Régia)	1,4	0,446	0,033	Fe folha b	1,8	<0,001	0,181
Ni (Água-Régia)	1,5	0,389	0,208	Mn folha b	2,9	<0,001	0,237
V (Água-Régia)	1,4	0,356	0,295	Ni folha b	1,7	<0,001	0,064
Zn (Água-Régia)	1,5	0,029	0,442	Zn folha b	1,8	<0,001	0,993
Naftaleno	2,0	<0,001	0,901	Pb folha b	1,8	<0,001	0,306
Acenaftileno	2,4	<0,001	0,258	Cu raiz	1,7	<0,001	<0,001
Fenantreno	2,0	0,009	0,876	Fe raiz	1,7	<0,001	0,845
Antraceno	1,8	0,003	0,723	Mn raiz	2,4	<0,001	0,043
Fluoranteno	2,0	0,012	0,482	Zn raiz	1,5	<0,001	0,473
Pireno	2,0	0,006	0,925	Pb raiz	1,8	<0,001	0,863
Benzoantraceno	2,3	0,003	0,953	<u>Sedimento(n=81)</u>			
Criseno	1,9	0,031	0,826	Al solúvel em H ₂ O	2,1	<0,001	0,682
n-alcano	1,7	0,108	0,327	Al (Água-Régia)	2,7	<0,001	<0,001
UCM	1,7	0,012	0,437	Ba (Água-Régia)	1,8	<0,001	0,009
HTP	1,7	0,030	0,277	Co (Água-Régia)	1,6	<0,001	0,555
<u>Solo (n=216)</u>				Fe (Água-Régia)	1,5	<0,001	0,170
Al (Água-Régia)	2,3	<0,001	0,223	Zn (Água-Régia)	1,8	<0,001	0,203
Co (Água-Régia)	2,7	<0,001	0,438	Cr (Água-Régia)	2,7	<0,001	<0,001
Cr (Água-Régia)	2,5	<0,001	0,004	Ni (Água-Régia)	1,8	0,002	0,044
Fe (Água-Régia)	2,3	<0,001	0,053	V (Água-Régia)	2,5	<0,001	0,009
Mn (Água-Régia)	3,2	<0,001	0,035	Pb (Água-Régia)	2,7	<0,001	<0,001
				Mn (Água-Régia)	2,2	<0,001	<0,001

GSD= desvio padrão geométrico

SWp= p-valor do ajuste para a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk na escala original

SWpLn= p-valor do ajuste para a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk na escala logarítmica

UCM = Alcanos ramificados e cíclicos + subprodutos das transformações dos hidrocarbonetos,

HTP = hidrocarboneto total de petróleo.

A matriz considerada como resíduo, representa os rejeitos gerados na perfuração e prospecção de poços de petróleo, denominado cascalho de perfuração. As amostras foram coletadas representando 16 diferentes profundidades, durante o processo de perfuração de um poço de petróleo em terra. Os metais pesados foram extraídos por água regia e determinados no extrato de digestão por ICP-OES. Os compostos orgânicos foram determinados por cromatografia gasosa (Amaral-Sobrinho et al., 2011).

A matriz considerada como planta, representa diferentes partes vegetais coletadas em 108 lavouras de tabaco, localizada em 38 municípios da Região Sul do Brasil. As partes coletadas representam folhas da posição X (parte inferior na planta), da posição B (parte superior na planta) e raízes. Os metais pesados foram extraídos por digestão com aquecimento por microondas em solução de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ e determinados por ICP-MS (Amaral-Sobrinho et al., 2010).

A matriz sedimentos representa materiais sedimentares consolidados que foram depositados ao longo do tempo durante a formação de um Delta Fluvial e vieram à superfície durante a perfuração de um poço de petróleo por um "Blowout" (ruptura) que ocorreu ao ser alcançado um "bolsão" de gás natural, sem, portanto, sofrerem contaminação por óleo. Os sedimentos extravasados ficaram dispostos superficialmente em uma área de aproximadamente 8,6 hectares e foram amostrados em uma grade de 30x30 m a uma profundidade de 20 cm. Os metais pesados foram extraídos por água regia e determinados no extrato de digestão por ICP-OES (Zonta et al., 2009).

A matriz solo representa 216 amostras de horizontes A, AB e B coletadas em diferentes tipos de solos brasileiros, que estavam sob nível muito baixo de atividade antrópica. Os metais pesados foram extraídos por água regia e determinados no extrato de digestão por ICP-OES (Fadigas et al., 2006).

Todas as observações amostradas das variáveis avaliadas apresentaram valores acima do limite de quantificação analítico, adotado como sendo a média aritmética dos "Branco" acrescida de 10 vezes o desvio padrão das amostras de "Branco" (INMETRO, 2003). Para cada variável, admitiu-se que não houve diferença no limite analítico entre as observações, e adotou-se um percentual de valores censurados de 15%, 30% e 45% à esquerda de um único valor de limite analítico, ou seja, apresentaram simples censura. O valor do limite analítico foi correspondente ao valor observado na amostra (após ordenação dos valores) que representa a posição do valor percentual do nível de censura desejado (15%, 30% ou 45%), incluindo a própria amostra, ou seja, os valores considerados como não detectados seriam, menor ou igual, ao limite analítico.

3.4.2 Métodos para análise de dados censurados

Os diferentes métodos avaliados podem ser agrupados em duas categorias, assumida uma distribuição a priori (Beta, W_{MAX} , ML, MLR, MLB, ROS e SemiV) e não assumida uma distribuição a priori (Del, Zero, L, $L/2$, $L/\sqrt{2}$, Inter). Assumiu-se uma distribuição Log-normal para todas as variáveis, mesmo que algumas variáveis não tenham sido ajustadas para normalidade pela estatística W do teste de Shapiro-Wilk (Shapiro & Wilk, 1965), quando transformadas para logaritmo natural (Tabela 1). A escolha de uma distribuição Log-normal foi estabelecida, por ser na maioria das vezes a forma de distribuição encontrada em dados ambientais (Helsel, 2005), apesar de outras distribuições como Weibull e Gama também serem comuns (Hewett & Ganser, 2007; EFSA, 2010).

3.4.2.1 Método Deleção (Del)

Um dos procedimentos adotados em alguns trabalhos na literatura é ignorar as observações que apresentam valores abaixo do limite analítico e processar somente as observações que estão acima deste limite. Este procedimento foi denominado neste trabalho como deleção (Del).

3.4.2.2 Métodos Substituição (Zero, L, L/2 e L/√2)

Os procedimentos comumente designados como substituição, são aqueles em que os valores das observações que se apresentem abaixo do limite analítico são substituídos por valores fixos, correspondentes a frações do valor correspondente ao respectivo limite. Os procedimentos mais comuns são a substituição pelo: valor igual ao próprio limite analítico (L), valor do limite analítico dividido por dois (L/2), valor do limite analítico dividido por raiz quadrada de dois (L/√2), valor zero (Zero). A grande vantagem de uso destes procedimentos é a fácil manipulação dos dados, e talvez por isto sejam os procedimentos mais comumente encontrados na literatura para manipular dados censurados à esquerda.

Para o procedimento de substituição dos valores abaixo do limite analítico pelo valor zero, só foram estimados a média e o desvio padrão na escala original, uma vez que não é possível a transformação para a escala logarítmica.

3.4.2.3 Método Substituição por Intervalos Constantes (Inter)

O método Inter é uma adaptação do procedimento sugerido por Baize et al. (2009). Estes autores sugerem que os dados censurados devem ser substituídos por um valor aleatório entre zero e DL, seguindo uma distribuição uniforme. No método Inter, os dados censurados foram substituídos por valores que seguem uma progressão aritmética (distribuição uniforme), em um intervalo entre DL/k e DL com uma diferença comum de DL/k, onde k é o número de observações censuradas.

3.4.2.4 Método Beta Substituição (Beta)

Recentemente desenvolvido por Ganser & Hewett (2010), no método Beta Substituição (Beta), os valores dos dados censurados são substituídos para todas as observações, por valores fixos e característicos para cada variável, diferentemente dos métodos comuns de substituição, descritos acima, que apresentam valores fixos em função somente do limite analítico.

3.4.2.5 Método de Flynn (WMAX)

Método, desenvolvido recentemente, proposto por Flynn (2010). Neste método, os valores abaixo do limite analítico são calculados para a maximização da estatística W de Shapiro-Wilk, limitados entre zero e o valor correspondente ao limite analítico. A metodologia utiliza as aproximações de Royston (Royston, 1992) para a estimativa dos coeficientes "a_i" da estatística W original (Shapiro & Wilk, 1965) e seguem o procedimento com a ferramenta Solver do Microsoft Excel para a maximização de W.

3.4.2.6 Métodos pela Máxima Verossimilhança (ML, MLR e MLB)

O procedimento mais tradicionalmente aceito para a manipulação de dados censurados é baseado na otimização da função de máxima verossimilhança (Cohen, 1959, 1961). Diversas variações deste procedimento são encontradas na literatura. Neste trabalho, consideramos o procedimento descrito por Jin et al. (2011), que utiliza a ferramenta PROCLIFEREG do programa computacional SAS (SAS, 2010), para estimar os valores de média aritmética e desvio padrão pelo método de máxima verossimilhança (denominado neste trabalho pela sigla ML).

Pelo procedimento ML, somente é possível estimar os valores de média aritmética e desvio padrão na escala original em que os dados foram submetidos aos cálculos. Quando os dados não são normais e necessitam de transformações matemáticas, têm-se um erro tendencioso de transformação, ao retornar os valores das estatísticas estimadas a escala original dos dados.

Alguns autores apresentam uma maneira de contornar este problema e ainda atribuir valores a cada observação que apresente seus valores abaixo do limite analítico (Krishnamoorthy et al., 2009). Estes autores propõem um método (aqui denominado pela sigla MLR) para estabelecer valores por múltipla imputação, baseado na estimativa inicial da média e desvio padrão pelo método tradicional da máxima verossimilhança (ML), com posterior imputação a partir da geração de números aleatórios, utilizando a inversa da função de distribuição cumulativa normal (Φ^{-1}). No artigo original, os autores geraram um conjunto com 10 valores aleatórios a serem imputados. Para este trabalho foram gerados um conjunto de números aleatórios igual a quantidade de vezes o número de observações que apresentavam valores abaixo do limite analítico, e após ordenação do conjunto de dados aleatórios, foi calculada a média aritmética dos valores e assumiu-se esta, como sendo o valor a ser imputado. Após a imputação, o conjunto de dados (agora completo), pode ter seus valores retornados para a escala original e proceder com a estimativa de diversos procedimentos estatísticos (média aritmética, desvio padrão, testes de média) sem maiores erros tendenciosos.

Uma variação desenvolvida neste trabalho para o método MLR de Krishnamoorthy et al. (2009), pode ser feita considerando uma imputação simples, utilizando a fórmula de Blom (Blom, 1958) para calcular a probabilidade de ocorrência da posição ordenada de um valor abaixo do limite analítico, ao invés da probabilidade de ocorrência de uma posição aleatória, para os valor abaixo do limite analítico. Este método foi denominado neste trabalho com a sigla MLB e é de mais simples realização do que o MLR. Pela fórmula de Blom a probabilidade de ocorrência da i-ésima posição é igual a $(i-(3/8))/(n+(1/4))$; onde i é o numero da posição de uma observação após ordenação e n é o número total de observações.

3.4.2.7 Método Regressão pela Estatística de Ordem (ROS)

Este método, também conhecido como Regressão pela Probabilidade Log-normal (Hewett & Ganser, 2007), é baseado na relação (Eq. 1) entre um valor observado e os parâmetros de uma distribuição normal da população que o originou (Shumway et al., 2002).

$$Y_i = \mu_y + (\sigma_y \Phi_{\pi_i}^{-1}(1))$$

Onde Y_i é o valor da i-ésima observação, μ_y é a média aritmética estimada da variável Y , σ_y é o desvio padrão estimado da variável Y , $\Phi_{\pi_i}^{-1}$ é a inversa da função de distribuição cumulativa normal padrão $Y_i \sim N(0,1)$ com (π_i) probabilidade de ocorrência da posição i.

Neste método a partir dos valores não censurados ordenados e obtida a inversa da função de distribuição cumulativa normal padrão ($\Phi_{\pi_i}^{-1}$), a média aritmética e o desvio padrão podem ser estimados pela resolução do sistema de equações, utilizando o método dos quadrados mínimos para encontrar os coeficientes de regressão β_0 e β_1 , que corresponderiam respectivamente a média aritmética e ao desvio padrão (Kuttatharmmakul et al., 2001). Neste trabalho foi utilizada a fórmula de Blom (Blom, 1958) para calcular a probabilidade de ocorrência da posição ordenada (π_i). Após a estimativa da média aritmética e do desvio padrão, os valores censurados foram estimados pela Eq.1, e uma vez completo o conjunto de

dados, estes podem retornar para a escala original dos dados e proceder com a estimativa da média e desvio padrão dos dados não transformados (escala original).

3.4.2.8 Método Semi-variância da Mediana (SemiV)

Este método, desenvolvido neste trabalho, tem como princípio a estatística distribucional, ou seja, admite-se a priori que os dados seguem uma distribuição normal ou não sendo normal, alguma transformação nos dados, realizada previamente, permite aproximá-los da normalidade.

Sendo normal, a média aritmética se iguala à mediana, e a variância a esquerda da média/mediana se iguala à variância a direita da média/mediana (Fig. 1).

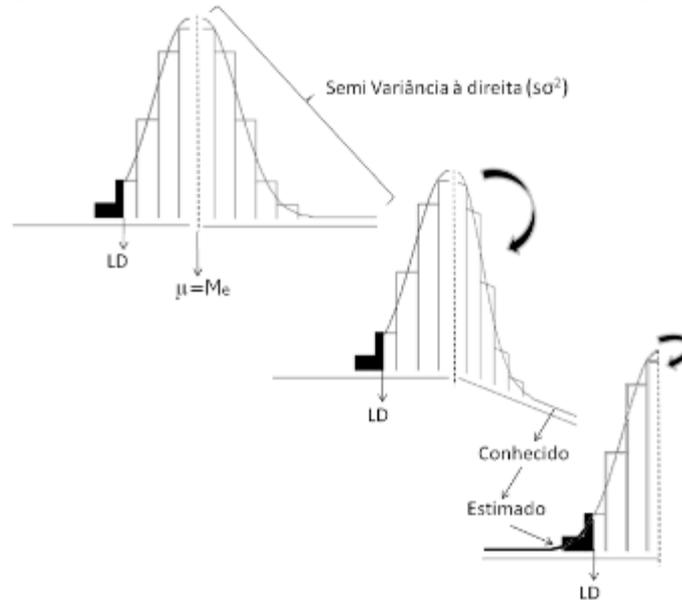


Figura 1. Esquema de uma distribuição normal com valores desconhecidos (hachurado de preto) na extremidade esquerda (<LD) e rotação da semi-variância para estimar os valores não detectados.

A variância a direita, ou seja, aquela proveniente dos valores acima da média/mediana, pode ser entendida como uma semi-variância (σ^2) e pode ser estimada pelas Eqs. 2 ou 3, que também incorporam a parte conhecida, ou seja não censurada, da variância a esquerda.

$$S\sigma^2 = \frac{\sum_{j=(k+1)}^{n/2} (Me - y_j)^2 + \sum_{i=\frac{(n+2)}{2}}^{n-k} (y_i - Me)^2}{2} + \sum_{l=n-k+1}^n (Y_l)^2}{\left(\frac{n-1}{2}\right)} \quad (\text{se } n \text{ é par}) \quad (2)$$

ou;

$$S\sigma^2 = \frac{\sum_{j=(k+1)}^{(n-1)/2} (y_j - Me)^2 + \sum_{i=\frac{(n+3)}{2}}^{n-k} (y_i - Me)^2}{2} + \sum_{l=n-k+1}^n (Y_l)^2}{\left(\frac{n-1}{2}\right)} \quad (\text{se } n \text{ é ímpar}) \quad (3)$$

Onde n é o número total de observações; k é o número de observações censuradas; Y_j , Y_i e Y_l é o valor da variável na observação de posição i , j ou l após ordenação crescente dos dados; Me é o valor da mediana.

Posteriormente, o semi-desvio padrão (σ) pode ser estimado a partir da semi-variância, de acordo com a Eq. 4.

$$\sigma = (4)$$

De posse dos parâmetros assumidos (média=mediana e variância=semi-variância) e da probabilidade de ocorrência estimada pela fórmula de Blom (Blom, 1958), pode-se por meio da Eq. 1, utilizando a inversa da função de distribuição cumulativa normal (Φ^{-1}), estimar valores para as observações que estão abaixo do limite analítico.

Um erro tendencioso ocorre quando a média aritmética ou o desvio padrão calculados com os dados transformados (ex. Log.) são retornados diretamente para sua escala original. Considerando que dados ambientais geralmente não apresentam distribuição normal (Helsel, 2005) deve-se tomar o devido cuidado para o cálculo destes parâmetros na escala original. Para que este erro seja contornado, deve-se, anteriormente, retornar para a escala original todos os valores, incluindo aqueles imputados para as observações que apresentavam valores abaixo do limite analítico, e assim, calcular normalmente a média aritmética e o desvio padrão para os valores na escala original.

Exemplo descrito passo a passo, do método SemiV é apresentado no ANEXO A.

3.4.3 Comparação dos métodos

A média aritmética e o desvio padrão foram calculados com as equações tradicionais. Na estimativa do percentil 95 ($P_{0,95}$), que é uma medida estatística de dispersão comumente utilizada em análise de risco, procedeu-se com a estimação paramétrica. Foi assumido que estes dados apresentam distribuição Log-normal, e adotou-se a Eq. padrão (Eq. 5) descrita por Hewett & Ganser, (2007), que considera a média geométrica e o desvio padrão geométrico.

$$P_{0,95} = \exp[\ln(GM) + 1,645 \ln \sigma] \quad (5)$$

Onde, GM é a média geométrica e GSD o desvio padrão geométrico dados pelas Eqs. 6 e 7.

$$GM = \exp\left(\sum_{i=1}^n \ln(x_i)\right) \quad (6)$$

$$GSD = \exp\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\ln(y_i) - \ln(GM))^2}{n-1}}\right) \quad (7)$$

Para comparar o desempenho dos diferentes métodos na estimativa da média aritmética, do desvio padrão e do percentil 95, os valores obtidos para os dados censurados, na escala não transformada (original) e transformada (logarítmica), foram comparados aos valores obtidos para o conjunto de dados não censurados (reais) e o erro expresso em forma percentual (erro%). O erro% foi representado na forma gráfica de Box-Whiskers, pois facilita a interpretação e a avaliação dos resultados, combinando, tendência (avaliada pela posição

central da caixa) e precisão (avaliada pelo tamanho da caixa e dispersão dos valores extremos) dos diferentes métodos.

3.4.4 Análise multivariada dos dados

Para identificar grupos de variáveis que apresentem comportamento distinto quanto ao erro%, obtido em função dos métodos testados e do percentual de censura, realizou-se uma análise de agrupamento hierárquico pela distância euclidiana e o método de Ward, com os dados padronizados, no programa computacional SAS (SAS, 2010). A análise de agrupamento foi feita separadamente para os erros da estimativa da média aritmética e para os erros da estimativa do desvio padrão. As 57 variáveis referentes às quatro matrizes ambientais (Tabela 1) foram consideradas como indivíduos a serem agrupados a priori, e se utilizou, como características para o agrupamento, o erro% na escala original, gerado pelos 12 métodos para os 3 percentuais de censura (15%, 30% e 45%), totalizando assim, 36 características para agrupamento.

Para a definição do número de grupos formados, adotou-se um ponto de corte no dendograma em que o primeiro valor de incremento na distância de ligação para a junção dos grupos correspondesse, no mínimo, 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação entre todas as observações (Milligan & Cooper, 1985).

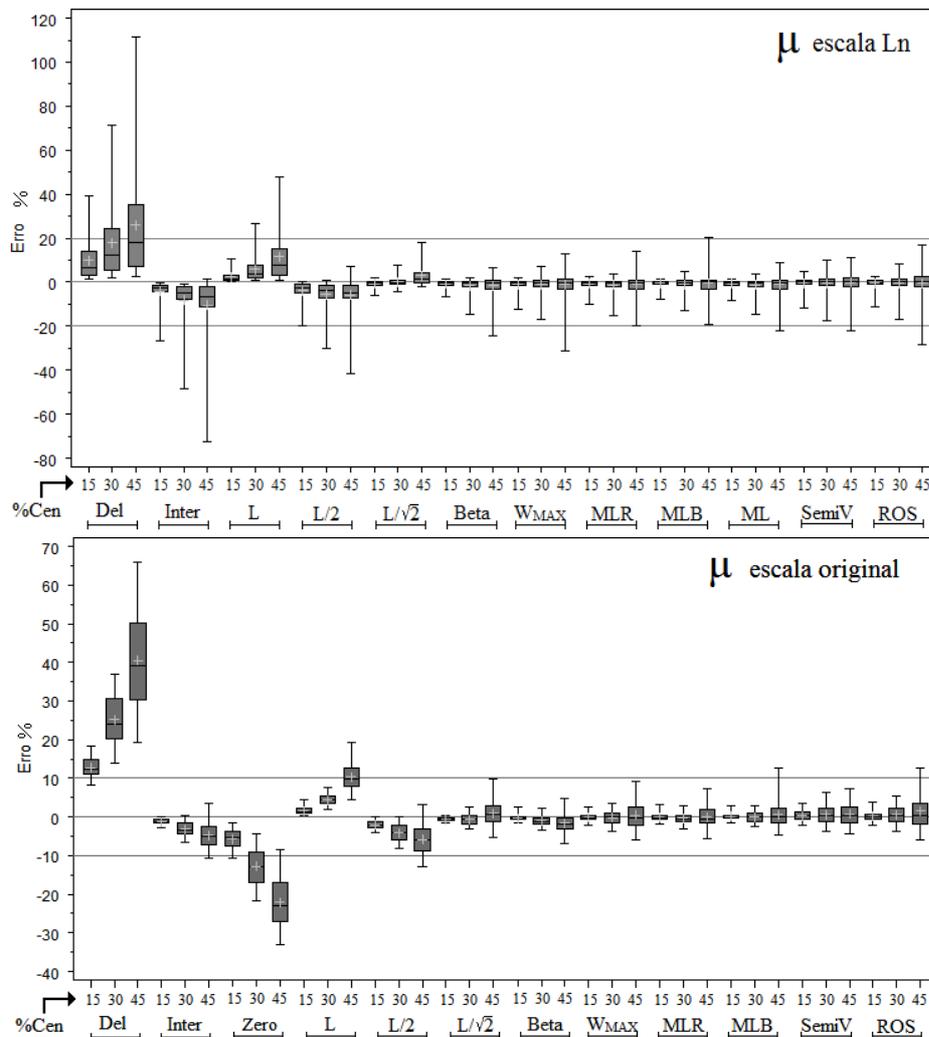
Para ratificar o resultado observado pela análise de agrupamento, foi realizada uma análise de componentes principais incluindo como variáveis os valores do erro% de cada método, com cada percentual de censura separadamente, o desvio padrão geométrico (GSD) e o p-valor da estatística W de Shapiro & Wilk (Shapiro & Wilk, 1965) para os dados na escala original (SWp) e transformados para logaritmo (SWpLn). Na decisão do número de componentes a serem interpretados foi adotado o critério Kaiser, com extração de todos componentes com autovalor maior que 1.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Avaliação geral dos métodos

Os métodos Del e L tendem a promover uma superestimação da média aritmética e uma subestimação do desvio padrão (Fig. 2), o que está de acordo com outros autores (Hornung & Reed, 1990; Baccarelli et al., 2005). Quanto a estimativa do $P_{0,95}$, que associa a média aritmética e o desvio padrão em escala logarítmica, o método Del subestima quando o percentual de dados censurados é baixo e superestima quando o percentual de dados censurados é elevado, já o método L subestima o $P_{0,95}$ em todas proporções de dados censurados avaliadas (Fig. 3).

Com tendência inversa aos métodos Del e L, os métodos Inter, Zero e L/2, tendem a promover uma subestimação da média aritmética e uma superestimação do desvio padrão (Fig. 2). Para a estimativa do $P_{0,95}$, o método L/2 superestima quando o percentual de dados censurados é baixo e tende a subestimar quando o percentual de dados censurados é elevado, já o método Inter tende a superestimar o $P_{0,95}$ (Fig. 3).



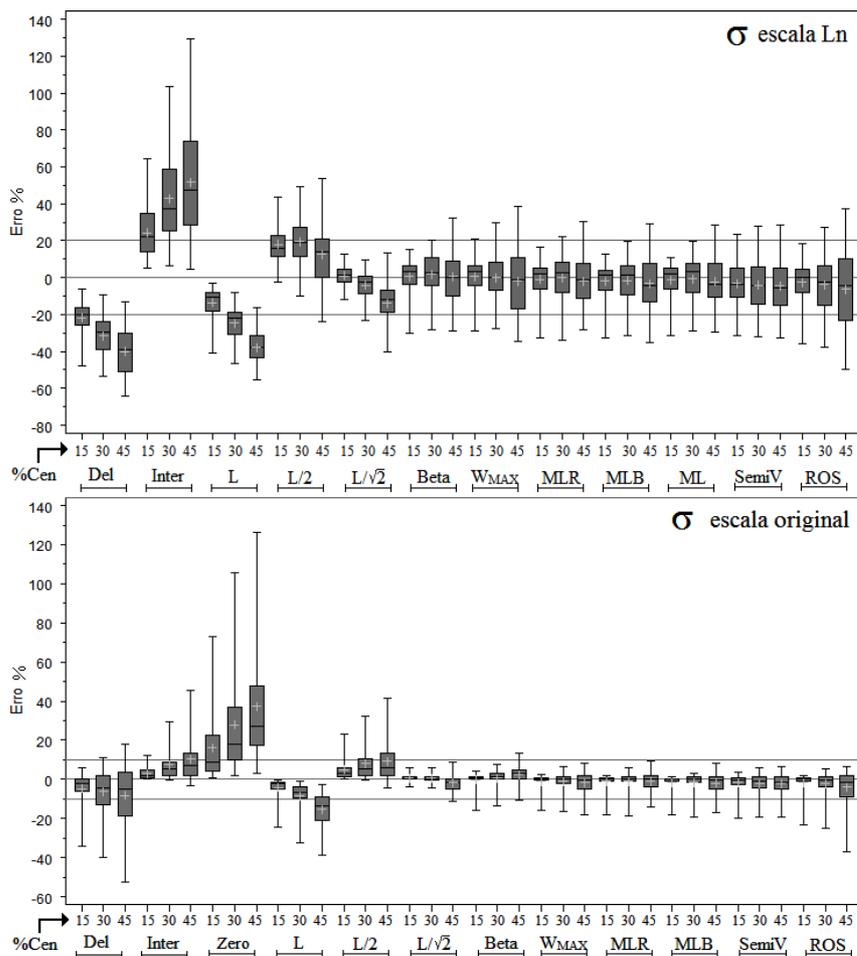


Figura 2. Representação gráfica em Box-Whiskers dos erros obtidos pelos diferentes procedimentos estatísticos na estimativa da média e desvio padrão, em % do valor verdadeiro (real), com os dados transformados para logaritmo natural e na escala original.

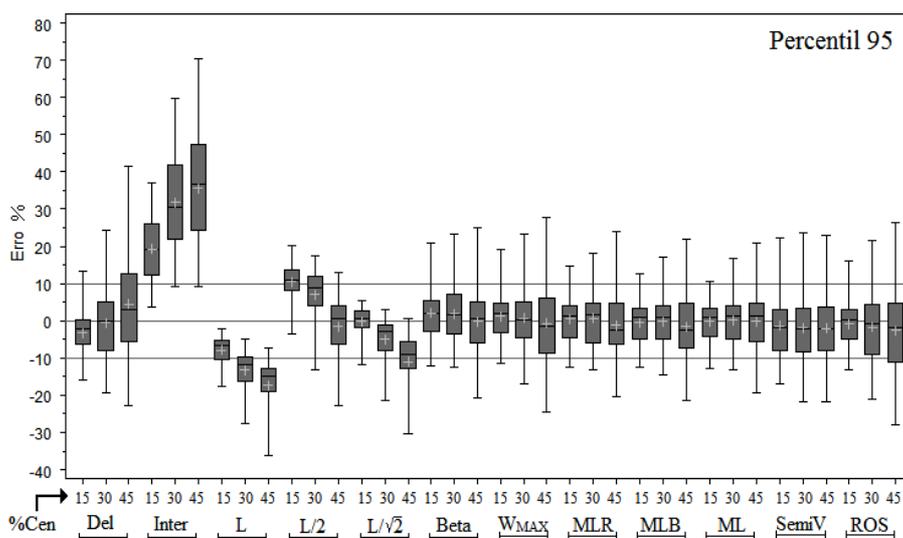


Figura 3. Representação gráfica em Box-Whiskers dos erros obtidos pelos diferentes procedimentos estatísticos na estimativa do percentil 95, em % do valor verdadeiro (real).

Para o método Zero não é possível a transformação dos dados para a escala logarítmica, o que é uma forte desvantagem para este procedimento, pois na maioria das vezes, dados ambientais não apresentam normalidade e são comumente ajustados à normalidade transformando para logaritmo ou seja apresentam uma distribuição do tipo Log-normal (Helsel, 2005), o que tornaria impraticável por este método a estimativa do percentil 95 parametricamente, como tem sido indicado para dados com distribuição Log-normal (Hewett & Ganser, 2007). Outro inconveniente deste método é que o valor zero na natureza é muito improvável de ocorrer em variáveis de influência natural (EFSA, 2010).

O método Inter apresenta grande diferença de erro percentual entre os dados na escala logarítmica e original, com maior tendência e imprecisão quando a média aritmética e o desvio padrão são estimados com os dados transformados na escala logarítmica (Fig. 2). Estes resultados contrariam as atribuições de Baize et al. (2009), que defendem a possibilidade de uso deste método, por ser admitida uma distribuição Log-normal, e assim, ao transformar-se um intervalo constante em logaritmo, este intervalo apresentar-se-ia distribuído normalmente, seguido pelo restante dos dados.

O método $L/\sqrt{2}$, não se apresentou tendencioso na estimativa da média aritmética e do desvio padrão na escala original, assim como da média aritmética na escala logarítmica, porém a estimativa do desvio padrão na escala logarítmica tende a subestimar o seu valor real (Fig. 2), o que refletiu em uma tendência de subestimação do $P_{0,95}$ (Fig. 3).

Todos os métodos paramétricos avaliados (Beta, W_{MAX} , MLR, MLB, ML, SemiV e ROS), apresentaram comportamento semelhante na estimativa da média aritmética, desvio padrão e percentil 95, com um erro% de baixa tendência em função do percentual de dados censurados, porém a precisão geral destes métodos tende a diminuir com o aumento do percentual de dados censurados (Fig. 2 e 3).

O método SemiV e os demais que utilizam de imputação dos dados (MLR e MLB, W_{MAX} e ROS) apresentam como uma grande vantagem à possibilidade de aproveitar a variabilidade existente dos dados imputados para que se possa utilizar o conjunto de dados completos em procedimentos estatísticos tradicionais, inclusive em análise multivariada.

De maneira geral, o desempenho dos métodos avaliados diminui à medida que aumenta o percentual de dados censurados, tanto para a estimativa da média aritmética quanto para o desvio padrão e o percentil 95 (Figuras 2 e 3). Este efeito tem sido observado por diversos autores (Hewett & Ganser, 2007; Antweiler & Taylor, 2008; EFSA, 2010) e alguns chegam a propor limites acima do qual nenhum método apresente desempenho satisfatório. Antweiler & Taylor (2008), sugerem um limite de 70% dos dados censurados, enquanto EFSA (2010) e Helsel (2005) sugerem um limite de 80% dos dados censurados. Esta é uma questão muito importante, no entanto a qualidade do desempenho é, até certo ponto, arbitrária e depende da exigência de cada condição ou autor. Além disso, o desempenho baseado no erro% varia em função da escala dos dados (original ou logarítmica), portanto se deve atribuir um valor de erro% distinto para cada uma das escalas adotadas.

A amplitude do erro% na estimativa do desvio padrão foi maior do que na estimativa da média aritmética, com exceção para o método Del (Figura 2). Na estimativa do desvio padrão, todos os métodos apresentaram pelo menos um erro% maior que $\pm 30\%$ na escala logarítmica e maior que $\pm 10\%$ na escala original. Na estimativa da média aritmética, todos os métodos apresentaram pelo menos um erro% próximo ou maior que $\pm 20\%$ na escala logarítmica e $\pm 10\%$ na escala original. Já na estimativa do percentil 95, todos os métodos apresentaram pelo menos um erro% maior que $\pm 20\%$. Assim, para exigência de restrições nestas grandezas (erro na escala logarítmica $\sigma = \pm 30\%$ e $\mu = \pm 20\%$; erro na escala original σ e $\mu = \pm 10\%$ e $P_{0,95} = \pm 20\%$), não se pode esperar desempenho satisfatório na estimativa destas estatísticas (μ , σ e $P_{0,95}$) pelos métodos avaliados quando o percentual de dados censurados for maior que 45%.

3.5.2 Características das variáveis que influenciam no desempenho dos métodos

Na análise de agrupamento, realizada a partir do erro% na escala original dos dados, as variáveis apresentaram maior dissimilaridade com a formação de três grupos para a estimativa da média aritmética e para a estimativa do desvio padrão. Os grupos formados pelo erro% da média foram muito semelhantes aos grupos formados pelo erro% do desvio padrão, de modo que somente 6 das 57 variáveis não foram classificadas no mesmo grupo da média e do desvio padrão. Isto permite inferir que as características que influenciam no erro% da média são basicamente as mesmas que influenciam no erro% do desvio padrão.

A formação dos grupos, foi bem caracterizada pelas diferenças existentes entre o GSD e o ajuste da normalidade para os dados não transformados e transformados na escala logarítmica (Tabela 2 e Figuras 4, 5 e 6). A matriz ambiental e/ou o número de observações apresentam menor influência no erro% do que os fatores GSD e ajuste da normalidade, pois cada um dos grupos formados apresentou variáveis das distintas matrizes ambientais. Alguns autores apontam o número de observações (pequeno ou grande), como um fator que influencia no desempenho dos métodos para a estimação da média aritmética de dados censurados (Hewett & Ganser, 2007).

Tabela 2. Desvio padrão geométrico (GSD) e p-valor da estatística W de Shapiro & Wilk para os grupos de variáveis formados a partir do erro% na estimativa da média aritmética e do desvio padrão. Média e \pm desvio padrão por grupo.

Grupos	GSD	p-valor W	
		Original (SWp)	Log. (SWpLn)
Média aritmética			
Grupo 1	1,9 \pm 0,35	0,01 \pm 0,02	0,45 \pm 0,34
Grupo 2	2,6 \pm 0,27	0,005 \pm 0,02	0,14 \pm 0,20
Grupo 3	1,5 \pm 0,11	0,31 \pm 0,28	0,23 \pm 0,21
Desvio padrão			
Grupo 1	2,0 \pm 0,42	0,01 \pm 0,03	0,45 \pm 0,33
Grupo 2	2,3 \pm 0,40	0,01 \pm 0,04	0,10 \pm 0,19
Grupo 3	1,4 \pm 0,04	0,39 \pm 0,29	0,26 \pm 0,22

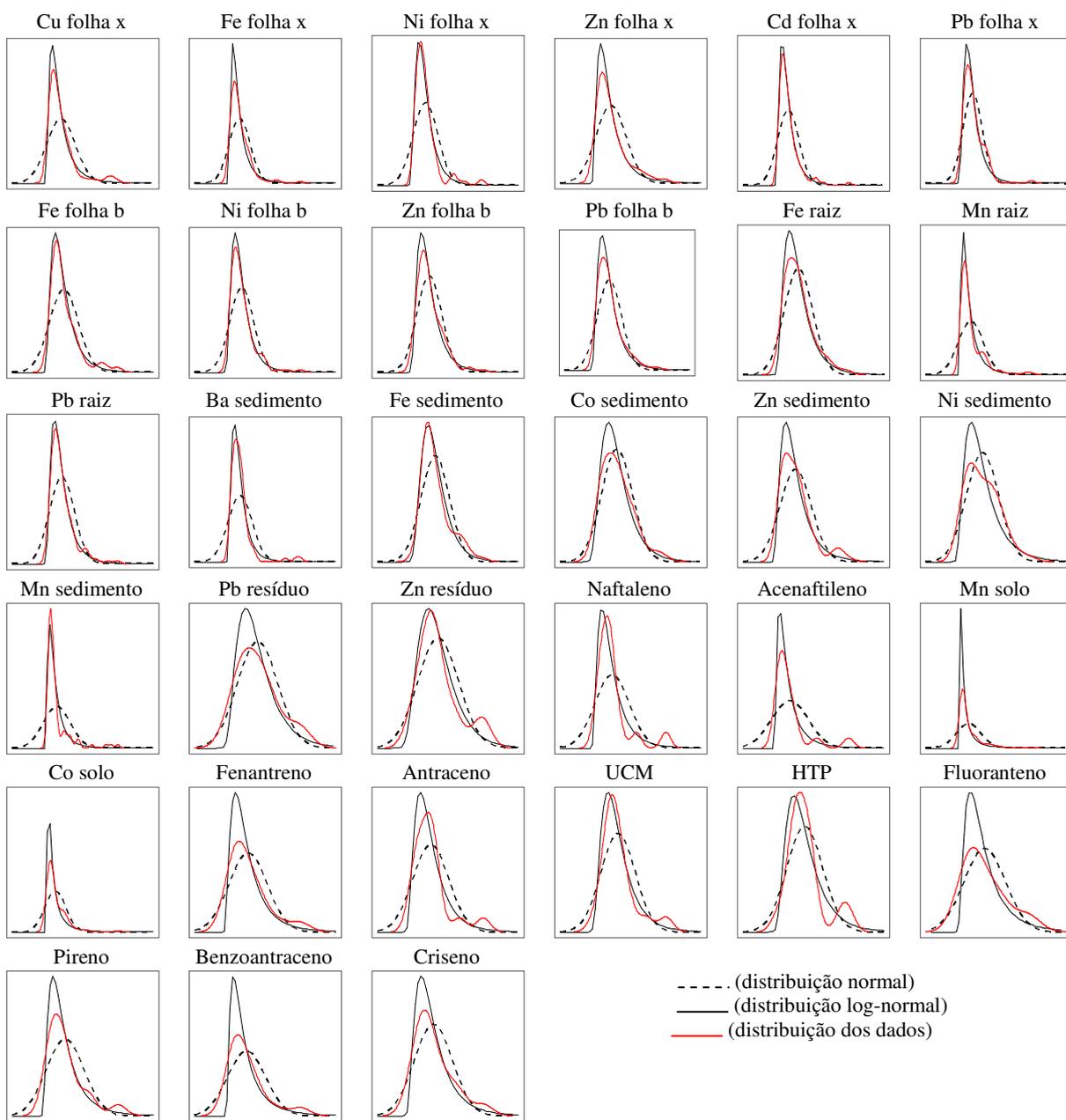


Figura 4. Distribuição das variáveis agrupadas pelo erro% da média na escala original. (Group 1).

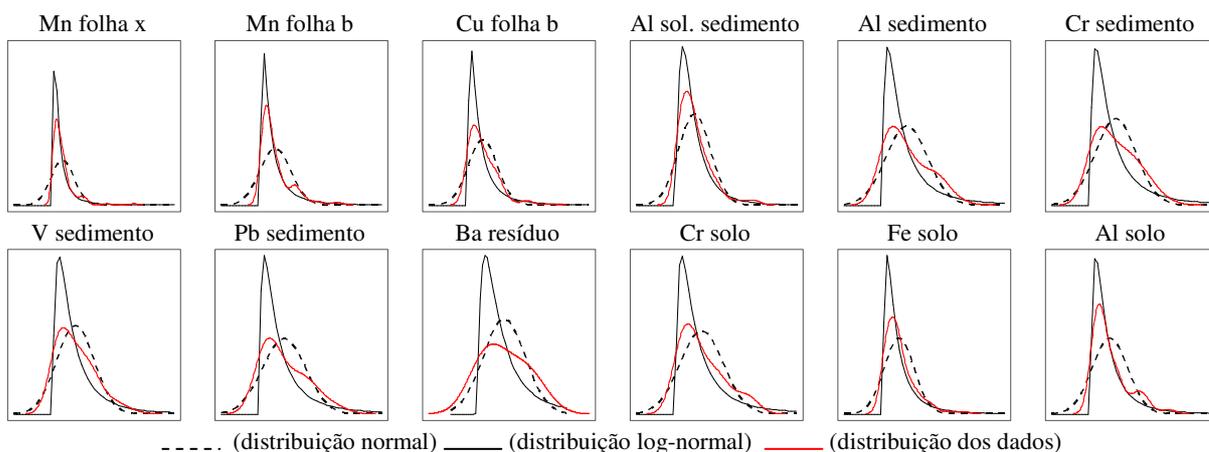


Figura 5. Distribuição das variáveis agrupadas pelo erro% da média na escala original. (Group 2).

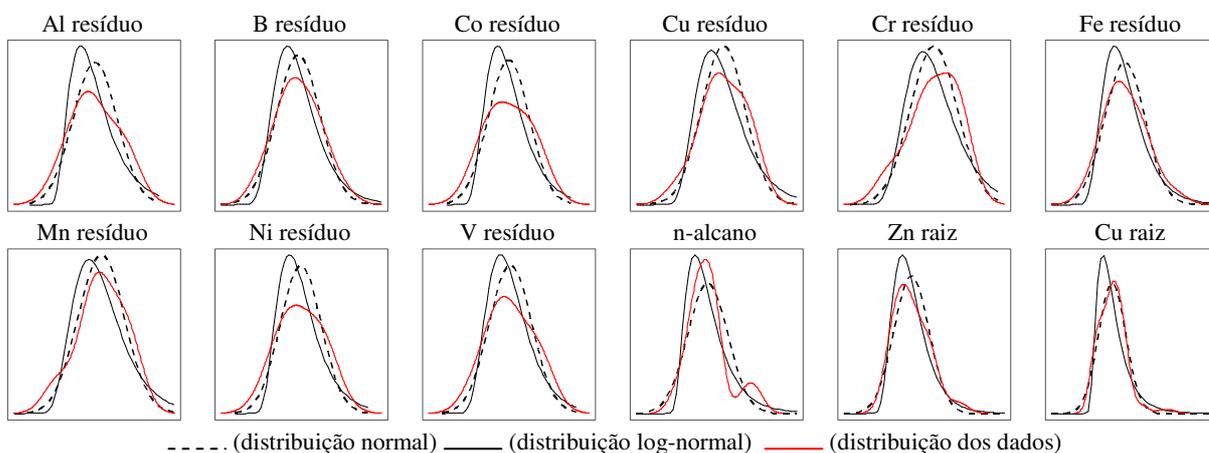


Figura 6. Distribuição das variáveis agrupadas pelo erro% da média na escala original. (Group 3).

Os métodos Zero, Inter e $L/2$ demonstraram-se altamente dependentes do GSD para a estimativa da média e do desvio padrão. O método Del demonstrou-se altamente dependente do GSD para a estimativa da média, mas não para o desvio padrão. Os demais métodos não foram fortemente influenciados por esta característica (Fig. 7 e 8). Outros autores (Hornung & Reed, 1990; Hewett & Ganser, 2007; Glass & Gray, 2001), também relatam que o método $L/2$ tende a se apresentar não tendencioso quando as variáveis apresentam alto GSD, ou seja, próximo de 3,0 ou superior (Fig. 7 e 8). Nossos resultados corroboram com os de Glass & Gray (2001), que relatam a superioridade do método $L/2$ em relação aos métodos baseados em ML e ao método $L/\sqrt{2}$, quando aplicados a um conjunto de dados com valores de GSD extremamente elevados.

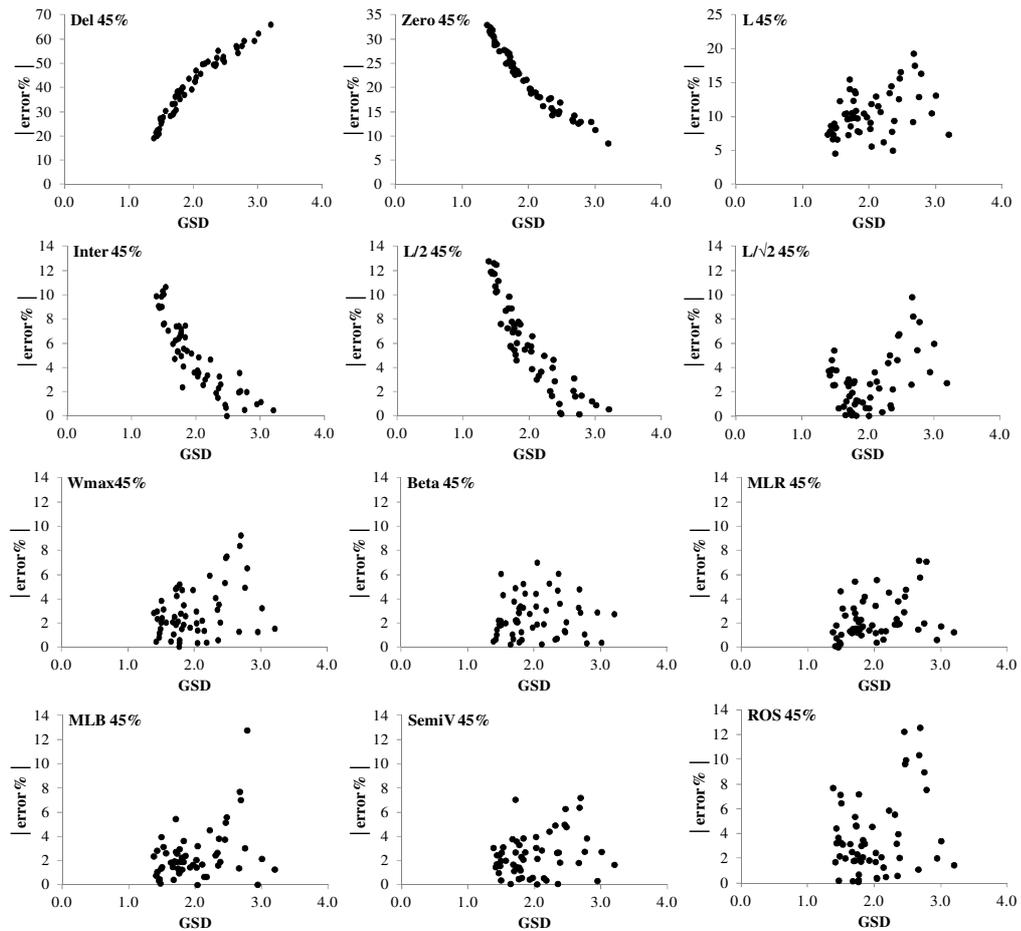


Figura 7. Relação entre erro% da média e GSD para os diferentes métodos com 45% dos dados censurados.

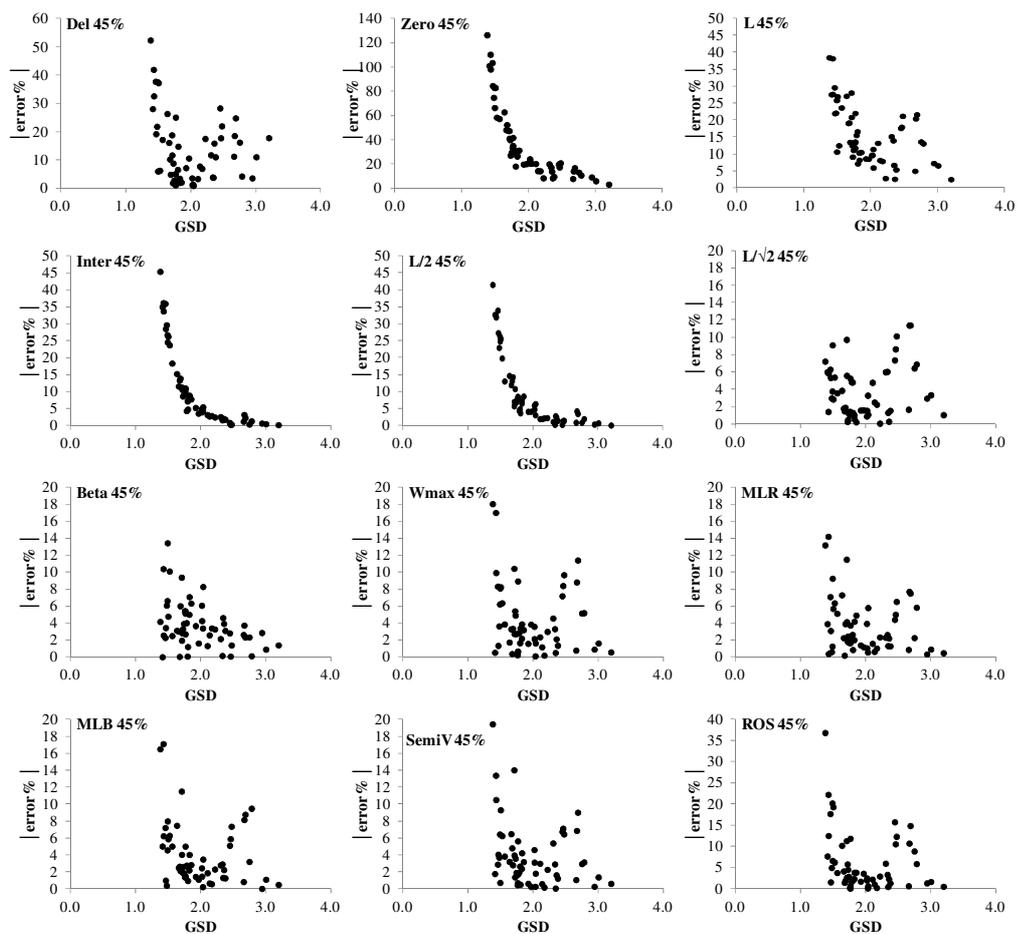


Figura 8. Relação entre erro% do desvio padrão e GSD para os diferentes métodos com 45% dos dados censurados.

O efeito normalidade dos dados pode ser percebido pela interação capturada na análise de componentes principais (Fig. 9). O GSD está inversamente relacionado com o p-valor da estatística W (SWp) de Shapiro & Wilk (Shapiro & Wilk, 1965), e ambos se relacionam aos métodos Del, Zero, Inter e L/2, como descrito anteriormente.

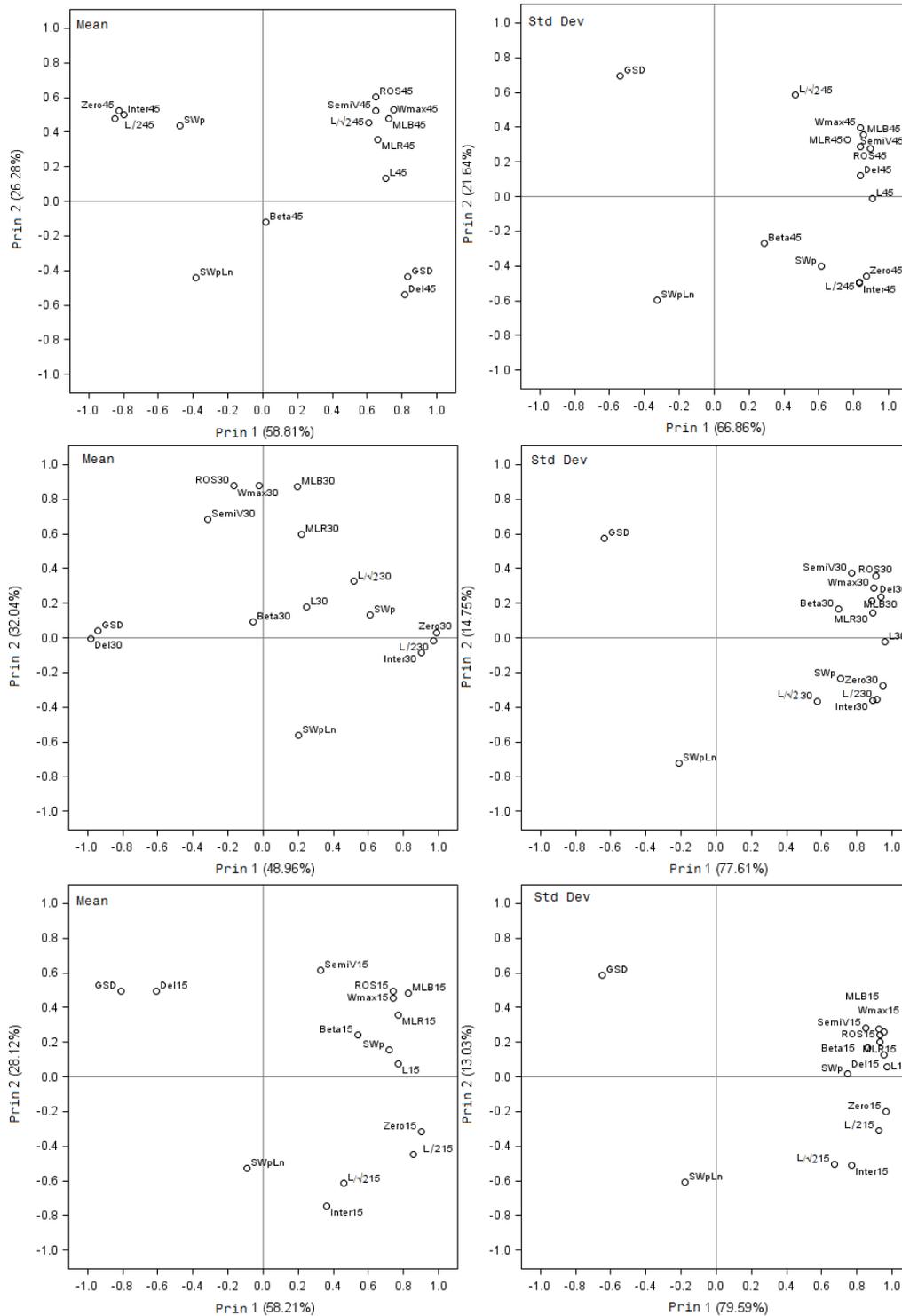


Figura 9. Representação das cargas, sobre os dois primeiros componentes, das variáveis GSD, SWp, SWpLn e erro% (para a média e o desvio padrão) dos métodos com 15%, 30% e 45% de censura.

O erro% dos métodos paramétricos (W_{MAX} , MLR, MLB, ML, SemiV e ROS) está inversamente relacionado ao ajuste da distribuição Log-normal, evidenciado pelo p-valor da estatística W com os dados transformados para logaritmo (SWpLn) (Fig. 9). Esta relação é mais evidente à medida que aumenta o percentual de dados censurados. Singh & Nocerino (2002) chamam a atenção para este problema relacionado aos métodos paramétricos, mas

apesar do desempenho dos métodos paramétricos estar relacionado ao ajuste da distribuição assumida a priori, a sua vulnerabilidade ao desvio da distribuição assumida é baixa, como pôde ser evidenciado pelo bom desempenho geral destes métodos (Fig. 2 e 3), ainda que tenham sido incluídas 28% das variáveis com ajuste não sendo Log-normal (Tabela 1). Isso corrobora com a colocação de Leith et al. (2010), que sugeriram uma performance robusta dos métodos baseados em ML quanto ao desvio da distribuição assumida.

O desempenho do método $L/\sqrt{2}$, assim como dos métodos paramétricos, está relacionado ao SWpLn quando os dados apresentam um maior percentual de censura e ao GSD e SWp quando os dados apresentam um menor percentual de censura (Fig. 9), o que pode ser explicado pelo fato deste método assumir uma distribuição triangular (Baccarelli et al., 2005), que se aproxima da distribuição Log-normal.

O método Beta apresentou associação isolada e de forma preponderante com um terceiro componente principal, o seu desempenho demonstrou-se indiferente quanto ao GSD ou ao SWpLn, fato este associado às correções feitas pelo método a estas características, por incluir o GSD diretamente em seus cálculos (Ganser & Hewett, 2010), sendo esta a grande vantagem deste método, em relação aos demais, para condições que não se tenha uma expectativa prévia sobre o GSD e a distribuição dos dados.

No método SemiV um indicativo do ajuste da transformação não adequada à normalidade pode ser percebido quando os dados estimados para imputação são maiores que o valor do limite analítico, devendo neste caso realizar outra transformação que melhor ajuste os dados à normalidade. Podem ser testadas diversas transformações dos dados e selecionar aquela que melhor se ajustar à normalidade com os dados imputados.

Não temos o objetivo de selecionar um método como o mais adequado de modo generalizado e compartilhamos a ideia exposta por Ogden (2010), pois consideramos que a escolha do método utilizado para avaliar um conjunto de dados censurados deve ser feita não somente em função da facilidade de implementação do método, mas também do desempenho que o mesmo apresenta e das características da variável avaliada. Ficando a critério de cada pesquisador a escolha do método mais apropriado a sua condição.

3.6 CONCLUSÕES

Os métodos de deleção (Del), substituição por zero (Zero) e pelo limite analítico (L) apresentaram-se altamente tendenciosos e imprecisos não sendo recomendado o seu uso, em nenhuma condição, para a estimativa da média aritmética, do desvio padrão e do percentil 95, tanto na escala original quanto na escala transformada para logaritmo.

Os métodos de substituição pela metade do limite analítico (L/2) e por intervalos constantes entre zero e o limite analítico (Inter), de uma maneira geral, também se demonstraram tendenciosos e imprecisos, tanto na escala original quanto na escala transformada para logaritmo. Porém, quando as variáveis apresentaram desvio padrão geométrico elevado, ou seja, próximo de 3 ou superior, estes métodos foram pouco tendenciosos e bastante precisos para a estimativa da média aritmética e do desvio padrão na escala original. Restringindo seu uso as variáveis com estas características, em que seu desempenho pode ser até mesmo superior aos dos demais métodos.

O método de substituição pelo limite analítico dividido por raiz quadrada de dois ($L/\sqrt{2}$), demonstrou desempenho semelhante aos métodos paramétricos, com baixa tendência e elevada precisão na escala original dos dados. Exceção ocorre para este método na estimativa do desvio padrão na escala logarítmica e consequentemente na determinação do percentil 95 parametricamente, assumindo uma distribuição Log-normal, sendo seu uso não apropriado para estas condições.

O método da Semi-variância da mediana, demonstrou desempenho semelhante aos demais métodos paramétricos, sendo uma opção relativamente simples e fácil de execução.

Os métodos paramétricos apresentaram comportamento semelhante, sendo de modo geral pouco tendenciosos e com boa precisão. Dentre os métodos paramétricos, o método Beta substituição demonstrou-se menos sensível a variações no desvio padrão geométrico e no ajuste da normalidade das variáveis.

Para os métodos avaliados não se pode esperar desempenho menor que um erro na escala logarítmica de $\sigma=\pm 30\%$ e $\mu=\pm 20\%$ e no erro na escala original σ e $\mu=\pm 10\%$ e $P_{0,95}=\pm 20\%$ para variáveis com mais de 45% dos dados censurados.

3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL-SOBRINHO, N.M.B., ZONTA, E., FREITAS, F.C., MAGALHÃES, M.O., 2011. Caracterização e disposição de cascalho de perfuração. Relatório de Pesquisa.
- AMARAL-SOBRINHO, N.M.B., ZONTA, E., ZOFFOLI, H.J.O., GUEDES, J.N., SOUZA, A.K.G., LUISI, M.V., MARCON, G., 2010. Monitoramento de metais pesados em solo, fumo Virginia e agroquímicos: Safra 2009. Relatório de Pesquisa.
- ANTWEILER, R.C., TAYLOR, H.C., 2008. Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets: I. Summary statistics. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3732-3738.
- BACCARELLI, A., PFEFFER, R., CONSONNI, D., PESATORI, A.C., BONZINI, M., PATTERSON JR., D.G., BERTAZZI, P.A., LANDI, M.T., 2005. Handling of dioxin measurement data in the presence of non-detectable values: Overview of available methods and their application in the Seveso chloracne study. *Chemosphere* 60, 898-906.
- BAIZE, D., BELLANGER, L., TOMASSONE, R., 2009. Relationships between concentrations of trace metals in wheat grains and soil. *Agron. Sustain. Dev.* 29, 297-312.
- BLACKWOOD, L.G., 1991. Analyzing Censored Environmental Data Using Survival Analysis: Single Sample Techniques. *Environ. Monit. Assess.* 18, 25-40.
- BLOM, G., 1958. Statistical estimates and transformed beta variables, John Wiley and Sons, New York.
- CHEN, H., QUANDT, S.A., GRZYWACZ, J.G., ARCURY, T.A., 2011. A distribution-based multiple imputation method for handling bivariate pesticide data with values below the limit of detection. *Environ. Health Perspect.* 119, 351-356.
- COHEN, A.C., 1959. Simplified estimators for the normal distribution when samples are single censored or truncated. *Technometrics* 1, 217-237.
- COHEN, A.C., 1961. Tables for maximum likelihood estimates: Singly truncated and singly censored samples. *Technometrics* 3, 535-541.
- DE SOLLA, S.R., STRUGER, J., MCDANIEL, T.V., 2012. Detection limits can influence the interpretation of pesticide monitoring data in Canadian surface waters. *Chemosphere* 86, 565-571.
- EFSA - European Food Safety Authority., 2010. Management of left-censored data in dietary exposure assessment of chemical substances. *EFSA J.* 8, 1557-1653.
- EL-SHAARAWI, A.H., KAUSS, P.B., KIRBY, M.K., WALSH, M., 1989. Inferences about the variability of means from censored data. *Environ. Monit. Assess.* 12, 295-304.
- FADIGAS, F.S., AMARAL-SOBRINHO, N.M.B., MAZUR, N., ANJOS, L.H.C., FREIXO, A.A., 2006. Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.* 10, 699-705.
- FLYNN, M., 2010. Analysis of censored exposure data by constrained maximization of the Shapiro-Wilk W statistic. *Ann. Occup. Hyg.* 54, 263-271.
- GANSER, G.H., HEWETT, P., 2010. An accurate substitution method for analyzing censored data. *J. Occup. Environ. Hyg.* 7, 233-244.

- GLASS, D.C., GRAY, C.N., 2001. Estimating mean exposures from censored data: Exposure to benzene in the Australian petroleum industry. *Ann. Occup. Hyg.* 45, 275-282.
- HELSEL, D.R., 2005. More Than Obvious: Better methods for interpreting nondetect data. *Environ. Sci. Technol.* 39, 419A-423A.
- HELSEL, D.R., 2006. Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere* 65, 2434-2439.
- HELSEL, D.R., COHN, T., 1988. Estimation of descriptive statistics for multiply censored water quality data. *Water Resour. Res.* 24, 1997-2004.
- HEWETT, P., GANSER, G.H., 2007. A comparison of several methods for analyzing censored data *Ann. Occup. Hyg.* 51, 611-632.
- HORNUNG, R.W., REED, L.D., 1990. Estimation of average concentration in the presence of nondetectable values. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 5, 46-51.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 2003. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008.
- JIN, Y., HEIN, M.J., DEDDENS, J.A., HINES, C.J., 2011. Analysis of lognormally distributed exposure data with repeated measures and values below the limit of detection using SAS. *Ann. Occup. Hyg.* 55, 97-112.
- KRISHNAMOORTHY, K., MALLICK, A., MATTHEW, T., 2009. Model-based imputation approach for data analysis in the presence of non-detects. *Ann. Occup. Hyg.* 53, 249-263.
- KUTTATHARMMAKUL, S., MASSART, D.L., COOMANS, D., SMEYERS-VERBEKE, J., 2001. Comparison of methods for the estimation of statistical parameters of censored data. *Anal. Chim. Acta* 441, 215-229.
- KUTTATHARMMAKUL, S., SMEYERS-VERBEKE, J., MASSART, D.L., COOMANS, D., NOACK, S., 2000. The mean and standard deviation of data, some of which are below the detection limit: an introduction to maximum likelihood estimation. *Trends Analyt. Chem.* 19, 215-222.
- LEITH, K.F., BOWERMAN, W.W., WIERDA, M.R., BEST, D.A., GRUBB, T.G., SIKARSKE, J.G., 2010. A comparison of techniques for assessing central tendency in left-censored data using PCB and p,p'DDE contaminant concentrations from Michigan's Bald Eagle Biosentinel Program. *Chemosphere* 80, 7-12.
- LUBIN, J.H., COLT, J.S., CAMANN, D., DAVIS, S., CERHAN, J.R., SEVERSON, R.K., BERNSTEIN, L., HARTGE, P., 2004. Epidemiologic evaluation of measurement data in the presence of detection limits. *Environ. Health Perspect.* 112, 1691-1696.
- MILLIGAN, G.W., COOPER, M.C., 1985. An examination of procedures for determining the number of cluster in a data set. *Psychometrika* 50, 159-179.
- OGDEN, T.L., 2010. Handling results below the level of detection. *Ann. Occup. Hyg.* 54, 255-256.
- ROYSTON, P., 1992. Approximating the Shapiro-Wilk W-test for non-normality. *Stat. Comput.* 2, 117-119.
- SAS Institute Inc., 2010. SAS OnlineDoc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- SHAPIRO, S.S., WILK, M.B., 1965. An Analysis of variance test for normality: Complete samples. *Biometrika* 52, 591-611.

SHE, N., 1997. Analyzing censored water quality data using a non-parametric approach. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 33, 615-624.

SINGH, A., NOCERINO, J., 2002. Robust estimation of mean and variance using environmental data sets with below detection limit observations. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 60, 69-86.

THOMPSON, M.L., NELSON, K.P., 2003. Linear regression with Type I interval and left-censored response data. *Environ. Ecol. Stat.* 10, 221-230.

ZONTA, E., AMARAL-SOBRINHO, N.M.B., LIMA, E., ZOFFOLI, H.J.O., FREITAS, F.C., MAGALHÃES, M.O., 2009. Monitoramento ambiental da area afetada pelo descontrole do poço 7-CN-3-ES, campo de Cancã. *Relatorio de Pesquisa.*

3.8 ANEXO A

EXEMPLO DO MÉTODO SemiV

Para ilustrar o método SemiV vamos considerar um conjunto de dados de distribuição Log-normal, referente aos teores de Criseno obtido para 16 amostras de cascalho de perfuração. Assumiu-se como se segue na Tabela 3, com um limite analítico de 0,160 mg kg⁻¹; apresentando cinco observações com valores abaixo do limite analítico (C, G, J, M e P), ou seja, aproximadamente 31% dos dados censurados à esquerda. Posteriormente, apresentamos as etapas a serem realizadas.

Tabela 3. Exemplo das etapas realizadas pelo método SemiV

Observação	variável	Etapas	Etapas	Etapas	Etapas	Etapas	Etapas
n	Y	n	Y _{ordem}	Ln(Y _{ordem})	pi	Ln(Y _{imput})	exp ^{Ln(Y_{imput})}
A	0,172	C	<0,160	-1,833	0,038	-2,816	0,060
B	0,221	G	<0,160	-1,833	0,100	-2,480	0,084
C	<0,160	J	<0,160	-1,833	0,162	-2,278	0,102
D	0,690	M	<0,160	-1,833	0,223	-2,123	0,120
E	0,185	P	<0,160	-1,833	0,285	-1,990	0,137
F	0,363	A	0,172	-1,763	0,346	-1,763	0,172
G	<0,160	L	0,182	-1,702	0,408	-1,702	0,182
H	0,450	E	0,185	-1,687	0,469	-1,687	0,185
I	0,325	B	0,221	-1,509	0,531	-1,509	0,221
J	<0,160	N	0,241	-1,424	0,592	-1,424	0,241
L	0,182	Q	0,246	-1,404	0,654	-1,404	0,246
M	<0,160	I	0,325	-1,123	0,715	-1,123	0,325
N	0,241	F	0,363	-1,012	0,777	-1,012	0,363
O	0,488	H	0,450	-0,798	0,838	-0,798	0,450
P	<0,160	O	0,488	-0,718	0,900	-0,718	0,488
Q	0,246	D	0,690	-0,371	0,962	-0,371	0,690
		Etapas	Me = -1,598			GM = 0,207	μ = 0,254
		Etapas	sσ ² = 0,474			GSD = 1,956	σ = 0,171
		Etapas	sσ = 0,688	Etapas	P _{0,95} = 0,624		

Etapa 1: Ordenar os valores de forma crescente (Y_{ordem});

Etapa 2: Promover a transformação matemática adequada para melhor ajuste da distribuição, nos dados acima do limite analítico, no caso logarítmica (Ln(Y_{ordem}));

Etapa 3: Calcular a mediana (Me) dos dados transformados,

Etapa 4: Estimar a semi-variância (sσ²) da mediana pelas Eqs. 2 ou 3

Etapa 5: Estimar o semi-desvio padrão pela Eq. 4

Etapa 6: Estimar a probabilidade de ocorrência (pi) pela fórmula de Blom;

Etapa 7: Estimar os valores de imputação para as observações censuradas pela Eq. 1

Etapa 8: Estimar o percentil 95 do conjunto de dados completos, seguindo a Eq.5

Etapa 9: Retornar os valores para a escala original (no exemplo = exp^{Ln(Y_{imput})}) e estimar os valores de média e desvio padrão, do conjunto de dados completos.

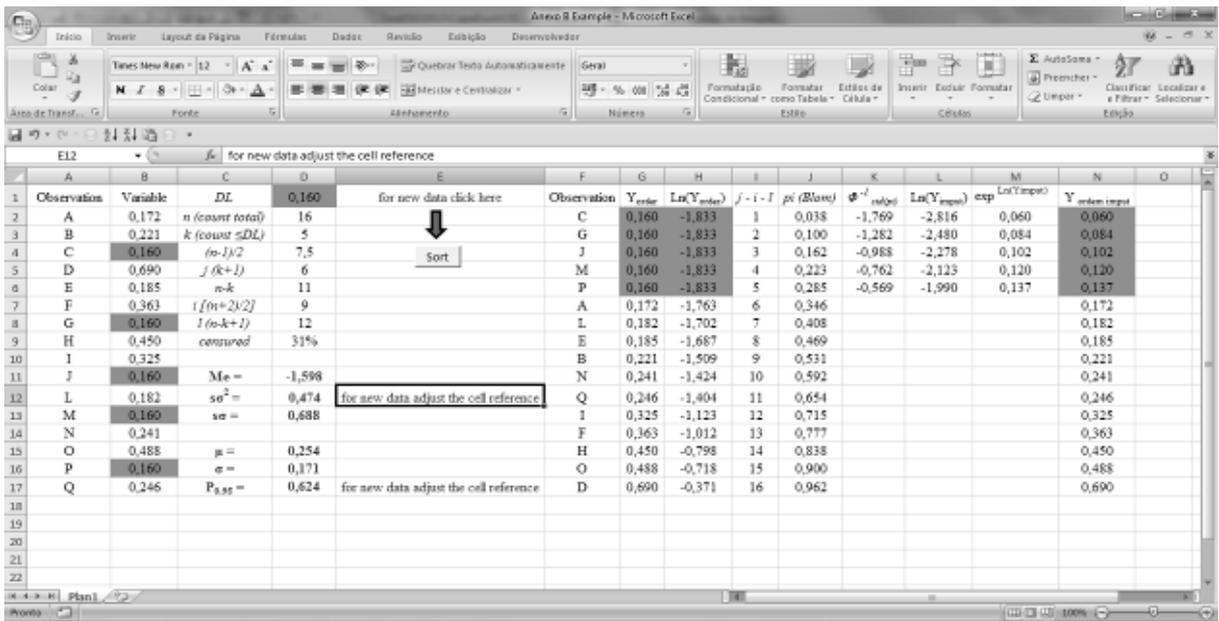


Figura 10. Representação do desenvolvimento do método Semi-V em planilha eletrônica do Microsoft® Office Excel.

**4 CAPÍTULO III – ABORDAGEM MULTIVARIADA
NO ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS DO
SOLO E METAIS PESADOS EM PLANTAS DE TABACO
CULTIVADAS EM CAMPO**

4.1 RESUMO

A exposição humana aos metais pesados advinda dos vegetais é de grande preocupação dado o potencial tóxico de muitos destes elementos. Dentre as diferentes vias de exposição inclui-se a fumaça proveniente da queima do tabaco em cigarros. O entendimento do efeito de fatores que regulam os teores de metais nas plantas é um importante passo para minimizar a exposição humana a esta via. O presente trabalho tem por objetivo avaliar as inter-relações existentes entre variáveis de solo e os teores de metais pesados em plantas de tabaco cultivadas na Região Sul do Brasil, responsável pela maior exportação mundial de tabaco para cigarros. Foram coletadas 107 amostras de solo, em duas profundidades, e de planta. Os locais amostrados foram selecionados em função dos índices municipais de produção e diversidade geo-pedológica. Os teores dos metais As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn foram avaliados na raiz, folhas baixas e folhas superiores das plantas de tabaco do tipo Virgínia. O teor de metais pesados e outras variáveis do solo foram determinados e as inter-relações com os teores de metais na planta foram avaliadas por meio de diferentes técnicas de análise estatística multivariada. As variáveis de solo foram reduzidas a cinco fatores comuns pela Análise Fatorial e suas contribuições relativas e comuns que influenciam nos teores de metais nas diferentes partes da planta foram determinadas por meio do uso dos scores fatoriais de solo como variáveis independentes na Análise de Correlação Canônica. O comportamento de cada elemento nas múltiplas relações existentes entre as características de solo e planta é discutido. Os teores de As e Cr na planta não apresentaram associação com as variáveis de solo avaliadas. O teor de Hg na totalidade das amostras de planta está abaixo de $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$. Fatores associados aos teores totais de metais pesados, à adsorção eletrostática, à adsorção específica e à acidez do solo atuam de maneira comum na explicação da variância dos teores de Mn, Zn, Cd e Pb na planta. A variância comum dos teores de Cu, Ni e Fe na planta, que pode ser explicada pelas variáveis de solo, está associada a fatores que governam os teores totais de metais, a adsorção eletrostática, a adsorção específica, a acidez e os teores trocáveis de Na e K nos solos. Numa escala regional, o fator comum associado aos teores totais dos metais pesados no solo é governado pela formação geológica e representa a maior contribuição da explicação pelas variáveis de solo sobre a variabilidade existente nos teores de Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Fe e Pb em plantas de tabaco.

Palavras chave: *Nicotiana tabacum*. Correlação Canônica. Análise Fatorial. Dados censurados. SIG. Elementos traço

4.2 ABSTRACT

Human exposure to heavy metals arising from vegetables is of great concern given the malignant potential of many of these elements. Among the forms of exposure by plants include the smoke from burning tobacco in cigarettes. The understanding of the effect of factors that regulate the levels of metals in plants is an important step to minimize human exposure to this source. This study aims to evaluate the interrelationships between soil variables and levels of heavy metals in tobacco plants grown in the Brazilian region accounts for the largest world export of tobacco for cigarettes. 107 samples were collected in pairs of soil and plant. The sampling sites were selected on the basis of municipal indices of production and geo-pedological diversity. Heavy metal concentrations, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn were evaluated at the root, lower leaves and upper leaves of plants of Virginia type tobacco. The content of heavy metals and other soil variables were evaluated and the interrelationships with the metal content in the plant were evaluated by means of different techniques related to multivariate statistical analysis. Soil variables were reduced in five common factors by Factorial Analysis and their relative and ordinary contributions that influence the levels of metals in different parts of the plant was carried out through the use of factor scores as independent variables of soil on Canonical Correlation Analysis. The behavior of each element in the multiple relationships between soil conditions and plant is discussed. The contents of As and Cr in the plant were not associated with the soil variables evaluated. The Hg content in whole plant samples is below 0.03 mg kg^{-1} . Factors related to the total content of heavy metals, the electrostatic adsorption, the specific adsorption and acidity of soil operate in the ordinary way in explaining the variance of Mn, Zn, Cd and Pb in the plant. The common variance of Cu, Ni and Fe in the plant, which can be explained by soil variables, is associated with factors that govern the total contents of metals, electrostatic adsorption, specific adsorption, acidity and exchangeable levels of Na and K in soils. On a regional scale, the common factor associated the total levels of heavy metals in the soil is governed by the geological formation and represents the largest contribution of the explanation for the soil variables on the variability in the Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Fe and Pb levels in tobacco plant.

Key words: *Nicotiana tabacum*. Canonical Correlation. Factor Analysis. Left censored data. GIS; Trace elements

4.3 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisas associadas à produção de tabaco (*Nicotiana tabacum*) para cigarros têm recebido muita atenção quanto aos aspectos relacionados aos metais pesados neste sistema produtivo (Keller et al., 2005; Lugon-Molin et al., 2006; Golia et al., 2007; Lugon-Molin et al., 2008; Golia et al., 2009; Zapryanova et al., 2010; Zoffoli et al., 2012). Estas pesquisas têm sido desenvolvidas em função do reconhecido potencial carcinogênico de diversos metais pesados que são transferidos, durante a queima do cigarro, para a fumaça, afetando o fumante tanto ativo quanto o passivo (Chiba & Masironi, 1992; Smith et al., 1997; ANVISA, 2001; Galazyn-sidorczuk, Brzóška & Moniuszko-jakoniuk 2008; Kowalski & Wierciński, 2009).

O Brasil é o segundo maior produtor e o maior exportador mundial de tabaco (Silveira et al., 2010), responsável por uma produção aproximada de 700.000 t de tabaco por ano, das quais 85% são destinadas à exportação. O cultivo do tabaco no Brasil ocupa uma área de 360.000 ha e cerca de 95% da produção brasileira está concentrada nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, na região Sul do país (Silveira et al., 2010), com predominância de 85% do tabaco tipo Virgínia (Silveira et al., 2010). Estudos sobre metais pesados em lavouras de tabaco brasileiras são raros (Lugon-Molin et al., 2006; Lugon-Molin et al., 2008) e como apontado pelos próprios autores, são insuficientes e com baixa representatividade.

Em ambientes agrícolas não contaminados, o solo é a principal fonte da maioria dos metais pesados para as plantas. Estudos para compreender a relação existente entre os fatores do solo que interferem na disponibilidade dos metais pesados para os vegetais são de fundamental importância para avaliar o potencial risco de transferência destes elementos no sistema solo-planta-homem. Segundo Giacomino et al. (2011), ainda não existe um modelo geral aceitável para estimar a absorção de metais pesados pelas plantas. Esta dificuldade se encontra, principalmente, diante da grande variação nos fatores de solo que governam a disponibilidade dos metais para as plantas e dos distintos comportamentos que as diferentes espécies, ou mesmo, variedades apresentam na aquisição destes elementos (Miner, Gutierrez & King, 1997; Wang et al., 2004). Na modelagem da aquisição de metais pesados pelas plantas tem sido dada atenção, predominantemente, para os modelos empíricos frente aos modelos mecanísticos, devido, principalmente, ao fato deste apresentar uma grande complexidade de obtenção dos dados e dos próprios modelos em relação àqueles (Legind & Trapp, 2010).

Segundo Wang et al. (2004), existem poucos estudos entre a fitodisponibilidade de metais pesados e as propriedades do solo em condição real de campo agrícola, sendo a maioria realizado em áreas de elevada contaminação industrial ou sob condições de vaso em casa de vegetação. Alguns estudos, em condições de campo cultivado, têm demonstrado, por meio de pesquisas correlacionais, a influência multivariada de atributos do solo sobre os teores de metais pesados nas plantas, sendo que na sua maioria foi utilizada a técnica de Regressão Múltipla (Krauss et al., 2002; Zhao et al., 2004; Adams et al., 2004; Romkens et al., 2009; Romkens et al., 2011) e outras poucas técnicas têm sido exploradas como: Análise Fatorial (Maiz et al., 2000); Análise de Componentes Principais associada a Regressão Múltipla (Tian et al., 2008), e Análise de Correlação Canônica (Baize, Bellanger & Tomassone, 2009).

Nos procedimentos de análise multivariada deve-se evitar a inserção indiscriminada de variáveis esperando que a técnica ajuste as variáveis relevantes, pois variáveis irrelevantes, geralmente, aumentam a habilidade da técnica de ajustar os dados à amostra, mas ao preço de

superajustar os dados e tornar os resultados menos generalizáveis à população (Hair et al., 2006). Outro fato importante a ser considerado nos procedimentos multivariados é o efeito de colinearidade entre as variáveis, levando a modelos tendenciosos e superajustados à amostra (Hair et al., 2006), além de que, em muitos casos, pode levar a interpretações que negligenciem variáveis importantes e de maior estabilidade e facilidade de obtenção. Neste contexto, a utilização conexa de técnicas de análise multivariada permite uma melhor adequação no tratamento dos dados.

Dentre as possibilidades de uso conexo de técnicas multivariadas, uma boa opção para explorar as relações solo-planta, sem propósitos de predição, pode ser obtida pelo uso da Análise Fatorial associada à Análise de Correlação Canônica. A Análise Fatorial é uma técnica que permite a redução das variáveis em fatores comuns que otimizam a variância existente no conjunto de dados em função de um número definido de fatores a serem extraídos (Hair et al., 2006). O principal objetivo de redução das variáveis é tornar a análise dos dados mais manejável e simples, e permitir um aumento da razão entre o tamanho da amostra e o número de variáveis (Ye & Wright, 2010). A Análise de Correlação Canônica pode ser entendida como uma extensão da Análise de Regressão Linear Múltipla, permitindo identificar as inter-relações existentes, simultaneamente, entre múltiplas variáveis dependentes em função de múltiplas variáveis independentes (Hair et al., 2006). Assim, como na Análise de Regressão Linear Múltipla, a tendência de superajustamento aos dados é fortemente afetada pela proporção entre o tamanho da amostra e o número de variáveis independentes e pela colinearidade entre as variáveis independentes (Nash & Chaloud, 2002), o que torna a utilização de fatores ortogonais substituindo as variáveis originais independentes uma junção bastante apropriada.

O objetivo deste trabalho foi identificar, por meio de técnicas de análise multivariada, em uma escala regional e em campo de cultivo, as relações e contribuições preponderantes entre os fatores de solo que influenciam nos teores de metais pesados em plantas de tabaco do tipo Virgínia na Região Sul do Brasil.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Localização e abrangência edafo-geológica

O estudo foi realizado na Região Sul do Brasil, abrangendo um total de 38 municípios nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Os municípios foram escolhidos por sua tradição e alta produção de tabaco e para se obter uma ampla distribuição geográfica (Figura 1). Para cada município, foram selecionados três produtores rurais com a ajuda de técnicos de campo que trabalham na região, totalizando 114 produtores rurais, dos quais, em sete, não foi possível coletar amostras de planta em tempo hábil, totalizando 107 amostras. O cultivo de tabaco na região apresenta um histórico de uso da terra com essa cultura por mais de 100 anos. As propriedades são de pequenas dimensões e em regime de agricultura familiar, caracterizando em alguns casos o uso contínuo da mesma gleba com o cultivo de tabaco por mais de 50 anos. Para a seleção dos produtores rurais, dentro de cada município, considerou-se a maior abrangência possível quanto às variações geológicas e pedológicas desde que representativas das áreas de cultivo de tabaco.

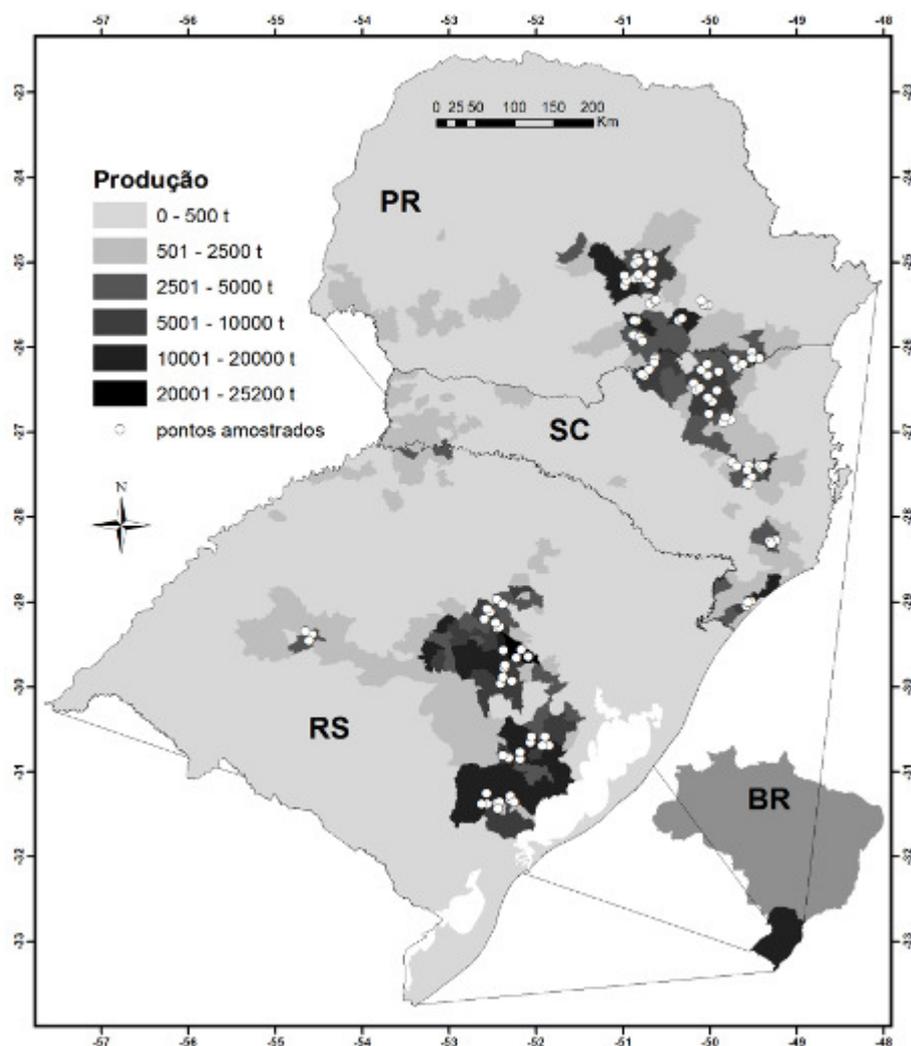


Figura 1. Produção municipal de tabaco na safra de 2009 e localização dos pontos amostrados na Região Sul do Brasil.

A correspondência da geologia local foi realizada por meio das observações em campo do material de origem, quando possível, e confrontando as coordenadas geográficas dos pontos amostrados com o mapeamento disponível (CPRM, 2009) em ambiente de sistema de informação geográfica (SIG) utilizando ArcGIS 10. A classe de rocha predominante nas áreas foi Sedimentar (70%), seguida de rochas Ígneas (26%), com proporções semelhantes entre Ígnea Vulcânica (14%) e Ígnea Plutônica (12%) e em pequenas proporções foram encontradas rochas Metamórficas (4%).

Nos locais de coleta, os solos foram classificados em grau de Ordem, segundo o atual Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (EMBRAPA, 2006), seguindo as recomendações de Santos et al. (2005). A ordem de solo predominante foi Cambissolo (42%), seguida das ordens de Neossolo (28%) e Argissolo (18%). Em pequena proporção também foram identificados, somente nos estados do Paraná e Santa Catarina, as ordens Latossolo (8%) e Nitossolo (4%).

Verificou-se uma predominância de amostras com textura média e argilosa, mas mantendo-se uma grande abrangência e uniformidade na distribuição dos valores. Grande abrangência e uniformidade na distribuição dos valores também são observadas para a capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (V%) (Figura 2).

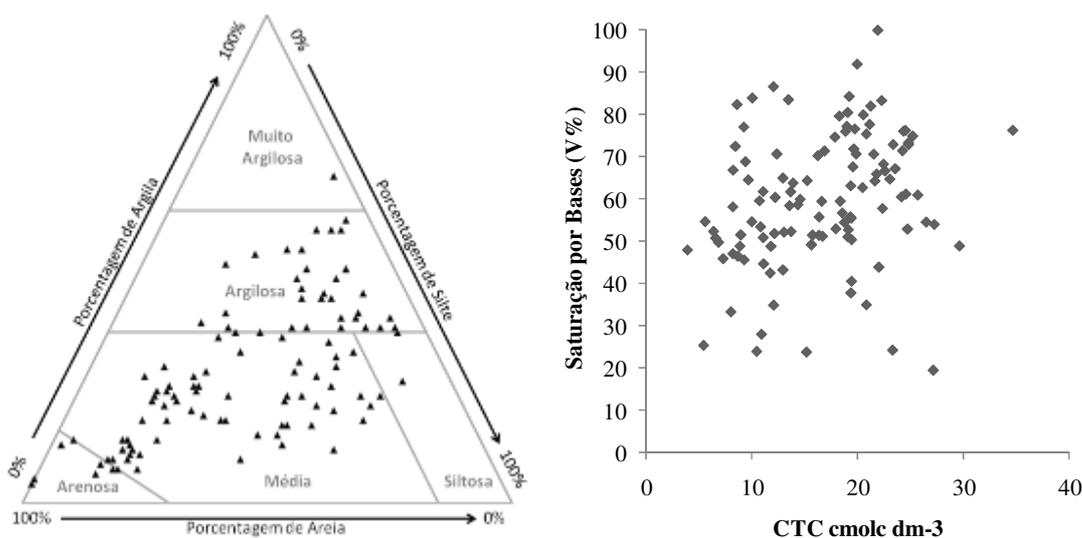


Figura 2. Distribuição textural e de indicadores de fertilidade, nas amostras de solo da camada de 0-20 cm.

4.4.2 Amostragem e pré-tratamento

Nos campos de cultivo de tabaco, foram delimitadas parcelas de 30 m² (5 m x 6 m) no centro de lavouras homogêneas conduzidas convencionalmente por agricultores, com cinco linhas de plantio de 5 m de comprimento e espaçadas de 1,2 m entre linhas. Todas as áreas de plantio foram cultivadas com tabaco (*Nicotiana tabacum*) do tipo Virgínia. Nestas parcelas, foram coletados materiais de solo, em duas profundidades, e três partes da planta de tabaco.

Na amostragem das plantas, foram obtidas amostras compostas das folhas nas posições X (*fx*) (1/4 inferior) e B (*fb*) (2/4 superior) e do sistema radicular (*R*). Cada amostra composta da parte vegetal continha 10 amostras simples, representadas por todas as folhas das respectivas posições e todo o sistema radicular que ficou aderido ao caule pelo arranque manual e com auxílio de uma pá. A amostragem das folhas foi realizada no momento de sua maturação “comercial” e as raízes simultaneamente à coleta da folha B. As folhas foram postas para cura em estufas de campo como é, rotineiramente, realizado com as folhas

comerciais de tabaco para cigarro. O sistema radicular foi lavado em campo, e posteriormente no laboratório com água deionizada. Em laboratório as amostras de planta foram secas em estufa de circulação de ar forçada por 70°C e trituradas a pó.

Na amostragem de solo, foram obtidas amostras compostas para as profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm, sendo cada amostra composta constituída de 12 amostras simples retiradas na parte central do camalhão (sistema de preparo do solo em que se procede a amontoa do solo superficial em leiras anterior ao plantio). A amostragem de solo foi realizada simultaneamente à coleta das raízes e folhas B. Nas áreas onde ocorria o contato lítico na profundidade de 20-40 cm (6%), esta camada não foi coletada, e para fins de cálculos foram considerados os valores nesta camada iguais aos valores obtidos na camada superior de 0-20 cm. Os materiais de solo foram secos ao ar, passados em peneira de 2 mm e homogeneizados. Para a determinação do teor pseudototal de metais pesados, os materiais de solo foram triturados em almofariz de porcelana até completa passagem em peneira de 100 mesh.

4.4.3 Procedimentos analíticos

A caracterização química, granulométrica e a determinação do carbono orgânico dos solos foram feitos segundo EMBRAPA (1997). O pH foi determinado em água (1:2,5). O Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis foram extraídos com KCl 1M. O Na^+ , K^+ e P foram extraídos com Mehlich I (HCl 0,05M + H_2SO_4 0,0125M). O H+Al foi extraído com Acetato de Cálcio a pH 7,0. As frações granulométricas areia, silte e argila foram separadas por tamisação e por sedimentação diferenciada em meio dispersante. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi calculada pelo $\sum (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}+\text{Al})$. A Saturação por Bases (V%) foi calculada pelo $\sum (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+) \times 100/\text{CTC}$. O carbono orgânico (C.Org.) foi obtido com oxidação úmida por dicromato de potássio em meio sulfúrico sobre aquecimento.

A extração dos metais pesados do solo foi feita com água régia, considerada por alguns autores como uma extração pseudototal, uma vez que não proporciona a liberação de totalidade dos metais para o extrato, principalmente aqueles associados à estrutura de minerais silicatados. Para tal pesou-se 1,0 g de solo e adicionou-se 10 mL de água régia (HCl:HNO₃; 3:1), deixando em temperatura ambiente por 16 h, seguido de aquecimento em bloco digestor por 2 h a ± 95 °C mantendo-se refluxo com vidro de relógio (Berrow & Stein, 1983). Neste extrato, foram determinados os teores de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por Espectrofotometria de Absorção Atômica (FLAA) (USEPA 7000B), os teores de Cd por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) (USEPA 6010C) e os teores de As por Espectrofotometria de Absorção Atômica com gerador de hidreto de fluxo contínuo (USEPA 7062A). O Hg do solo foi extraído com água régia e a quantificação no extrato foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica pelo vapor de mercúrio gerado após redução do mercúrio com solução de cloreto estano e arraste do vapor por fluxo de argônio (USEPA 7471B). O procedimento de extração e determinação dos teores de metais no solo foi realizado em triplicata e utilizada a média dos valores obtidos para os procedimentos estatísticos dos dados.

Na análise do material vegetal, pesou-se 0,25 g de amostra, adicionou-se 5,0 mL de HNO₃ concentrado e 5,0 mL de H₂O₂ (30% v/v) e realizou-se a digestão em sistema fechado com aquecimento por microondas, seguindo os procedimentos adotados pelo Official Method Canadá T-306 (HEALTH CANADA, 1999). No extrato de material vegetal, foram determinados Pb, Ni, Cr, Cd, As, Hg, Mn, Cu e Zn por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) e Fe por Espectrofotometria de Absorção Atômica (FLAA). As variáveis de planta foram identificadas com o símbolo do elemento químico seguido das abreviações da parte vegetal coletada (*fb*, *fx*, *R*), como exemplo, Cd_{fb} significa a variável teor de cádmio na folha de posição B (2/4 superior) das plantas de tabaco.

Para avaliar a recuperação do procedimento analítico foram inseridas amostras de Brancos Fortificados (BF) (Razão BF:amostras; 1:20), amostras certificadas de folhas de tomate -NIST 1573a Tomato Leaves - (Razão NIST:amostras; 1:40) e amostras certificadas de solo -NIST 2709a San Joaquin Soil - (Razão NIST:amostras; 1:40) (Tabela 1). Os valores recuperados para a amostra de solo NIST 2709a está dentro do intervalo alcançado em ensaios realizados pela USEPA com extração por água régia (NIST, 2009). O procedimento de extração adotado (água régia), como discutido anteriormente, não extrai os teores totais dos elementos, principalmente, aqueles associados à matriz de minerais primários silicatados, e neste caso o teor extraído é denominado na literatura como pseudototal.

Tabela 1. Limite de quantificação analítico (L_Q) para as amostras de solo e planta, média, máximo e mínimo valor do coeficiente de variação (CV%) da análise em triplicata das amostras de solo e recuperação nas amostras de branco fortificado (BF), de solo (NIST 2709a) e de folhas de tomate (NIST 1573a).

	L_Q Solo mg kg ⁻¹	CV %	BF Recup. %	NIST 2709a mg kg ⁻¹	NIST 2709a Recup. %	L_Q Planta mg kg ⁻¹	BF Recup. %	NIST 1573a mg kg ⁻¹	NIST 1573a Recup. %
Cr	5,56	9 (0-16)	80-101	130 ± 9 ^a	56	0,36	82-97	1,99±0,06 ^a	92
Mn	1,27	5 (1-12)	88-97	529 ± 18 ^a	81	0,22	92-102	246±8 ^a	97
Fe	66,9	14 (2-20)	81-98	33600 ± 700 ^a	73	21,4	89-105	368±7 ^a	95
Ni	4,11	4 (0-7)	86-96	85 ± 2 ^b	82	0,16	94-107	1,59±0,07 ^a	90
Cu	3,54	4 (0-11)	82-97	33,9 ± 0,5 ^b	79	0,38	88-101	4,7±0,14 ^a	98
Zn	5,62	3 (1-8)	84-104	103 ± 4 ^b	80	1,69	90-103	30,9±0,7 ^a	101
Pb	7,60	5 (0-16)	81-99	17,3 ± 0,1 ^a	60	0,06	87-96	-	-
Cd	0,05	8 (0-14)	86-97	0,371 ± 0,002 ^a	103	0,09	92-106	1,52±0,04 ^a	96
As	0,25	7 (0-15)	77-95	10,5 ± 0,3 ^b	80	0,07	84-99	0,112±0,004 ^a	93
Hg	0,10	6 (0-13)	82-98	0,9 ± 0,2 ^b	92	0,03	80-101	0,034±0,004 ^a	89

a Valor Certificado; b Valor de Referência

4.4.4 Procedimentos estatísticos

A pressuposição de normalidade dos dados foi avaliada pelos testes de Shapiro Wilks (Wn) e de Kolmogorov-Smirnov (K-S). Quando não assumida a normalidade, os dados foram transformados para logaritmo natural (Ln), raiz quadrada ($\sqrt{}$), raiz sétima ($\sqrt[7]{}$), expoente quadrado (x^2) e inversa ($1/x$). Quando mais de uma transformação proporcionou normalidade significativa, foi mantida aquela comum a uma variável nos diferentes compartimentos de solo ou planta ou com normalidade mais significativa obtida pelos teste Wn e K-S.

As variáveis (Nifb, Cdfb, Asfx, Crfx, NiR, AsR, CrR, As_(0-20 cm), Cd_(0-20 cm), Cr_(0-20 cm), Cu_(0-20 cm), Ni_(0-20 cm), Pb_(0-20 cm), As_(20-40 cm), Cd_(20-40 cm), Cr_(20-40 cm), Cu_(20-40 cm), Ni_(20-40 cm), Pb_(20-40 cm), Zn_(20-40 cm)) que apresentaram dados censurados à esquerda em quantidade inferior a 50%, foram imputadas com dados obtidos pelo método da Semi-Variância (SemiV) (ver capítulo 2), e atribuídos aleatoriamente em dez arranjos diferentes a cada observação amostral censurada. Segundo Rubin (1987), dez repetições para imputação são suficientes para garantir a variabilidade existente em um conjunto pequeno de dados. Na estimativa dos dados censurados pelo método SemiV foram aplicados aos mesmos diferentes transformações que possibilitassem ajuste da normalidade, sendo excluídas aquelas que proporcionaram valores estimados acima do LQ e mantida aquela como descrito, anteriormente, para as demais variáveis, sem censura. As variáveis Asfb, Crfb, CdR e Hg no solo, que apresentaram mais de 50% de observações censuradas, não foram incluídas nos procedimentos de imputação

múltipla, sendo a variável Hg não utilizada em nenhum dos procedimentos multivariados e as variáveis Asfb, Crfb e CdR somente foram utilizadas na Análise de Fatores para as variáveis de planta. Para o cálculo da média das variáveis Hg no solo, Asfb, Crfb e CdR, foi adotado o método Beta Substituição (Ganser & Hewett, 2010).

Com o objetivo de identificar as diferenças de partição na concentração dos elementos entre as diferentes partes das plantas coletadas (raiz, folha B e folha X), foi realizada uma Análise Canônica Discriminante com as variáveis Cu, Fe, Mn, Zn, Pb, Ni, Cd, As e Cr na planta e posterior utilização das duas variáveis canônicas na Análise Discriminante, assumindo igualdade da matriz de covariância, sendo a taxa de erro de classificação avaliada pelo método da validação cruzada e a estimativa de densidade realizada pelo macro *%contden* do programa computacional SAS (SAS, 2010). Para as variáveis Asfb, Crfb e CdR, que apresentaram >50% de dados censurados, os valores censurados foram substituídos pelo valor beta do método Beta Substituição (Ganser & Hewett, 2010) e para as demais variáveis que apresentaram <50% de dados censurados seguiu-se a imputação múltipla pelo método de SemiV (detalhes do método no capítulo 2).

A técnica de interdependência Análise Fatorial foi aplicada isoladamente, em dois conjuntos distintos de dados, utilizando o programa computacional SAS (SAS, 2010). Em um conjunto, foram incluídas somente as variáveis relacionadas à fertilidade, granulometria e teores de metais pesados no solo. No outro conjunto, foram incluídas somente as variáveis referentes aos teores de metais pesados nas partes da planta (raízes, folha B e Folha X), e ao invés de utilizar as variáveis originais os dados foram inseridos na forma de matriz de correlação, utilizando diretamente a matriz de correlação de Pearson para as variáveis com dados imputados, e para as variáveis com mais de 50% de censura foi utilizado o método do coeficiente de correlação por estimativa da verossimilhança (Helsel & Lee, 2006), equivalente à correlação de Pearson (Helsel, 2006) obtida por meio do pacote NADA do programa computacional R (Lee, 2010).

Como todas as variáveis de solo apresentaram elevados valores de colinearidade entre as profundidades de coleta (0-20 e 20-40 cm), somente as variáveis de 0-20 cm foram incluídas na Análise Fatorial, prevenindo-se à sensibilidade que este procedimento apresenta de super-ajustamento à amostra, quando a razão de amostras por variáveis é baixa (Hair et al., 2006). Foi identificado, anteriormente, que a estrutura das variáveis preponderantes em cada fator não mudava em função da inserção das variáveis da camada de 20-40 cm e também pelo fato de que o sistema de cultivo de tabaco em campo ser do tipo "camalhão" e favorecer a concentração do sistema radicular na profundidade de 0-20 cm.

Os fatores na Análise Fatorial foram extraídos pelo procedimento de Componentes Principais e para decisão do número de fatores extraídos se considerou uma avaliação conjunta de distintos critérios (autovalor, variância acumulada, gráfico de scree e comunalidade final), para o balanço entre parcimônia e máximo de informação extraída. Após a extração dos fatores, foi adotada a normalização de Kaiser para rotação no método Varimax.

A Análise de Correlação Canônica foi realizada no programa computacional SAS (SAS, 2010), utilizando os fatores de solo extraídos da Análise Fatorial como variáveis independentes, tendo como suas variáveis dependentes os teores de metais nas diferentes partes da planta. A utilização de fatores ortogonais como variável independente na análise de correlação canônica, apresenta como vantagens: a redução máxima da colinearidade; simplificação do entendimento, e melhor razão amostra/variável pela redução do número de variáveis. Possibilita também a identificação da contribuição relativa de cada fator com maior segurança por reduzir a instabilidade dos pesos canônicos padronizados, já que serão idênticos à correlação entre o fator e a variável canônica. Segundo Nash & Chaloud (2002) a correlação entre a variável original e a variável canônica é mais estável que os pesos canônicos.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Teores de metais pesados nas partes da planta e no solo

A distribuição dos metais pesados nas diferentes partes das plantas avaliadas apresentou marcante diferença (Figura 3 e Tabela 2). Todos os metais apresentaram diferença univariada significativa a 1% entre as partes da planta avaliada. A avaliação multivariada também foi significativa por meio do teste Lambda de Wilks e da probabilidade da distância de Mahalanobis entre as diferentes partes avaliadas. O erro de classificação na análise de validação cruzada da Análise Discriminante foi de 2,8%, 0,9% e 3,7% para a folha B, folha X e raiz, respectivamente. Esta diferenciação pode estar associada a mecanismos de transporte e acumulação destes metais e a efeitos distintos de fornecimento pelas fontes destes metais como o solo, a deposição atmosférica e a aplicação de agroquímicos foliares. Essa distinção na partição dos teores dos elementos possibilita a realização prática de misturas (blends) em diferentes proporções entre as folhas de tabaco que minimizem o conteúdo destes metais no cigarro, desde que mantidos os demais padrões legais para outras substâncias e os padrões sensoriais. Outra aplicação prática da Análise Discriminante pode ser realizada na área de ciências forenses permitindo a identificação de determinadas marcas comerciais, como já vem sendo trabalhado por alguns autores (Pérez-Bernal et al., 2011).

Comportamento de partição semelhante foi observado para o Cd e Mn, com teores mais elevados na folha X e menores na raiz, apresentando a folha B teor intermediária a estas partes (Figura 3). Wagner & Yeargan (1986), observaram diferenças marcantes na partição do Cd nos tecidos foliares de *Nicotiana tabacum*, onde os teores de Cd nas folhas aumentaram com a idade da folha, consistente com um mecanismo permanente de acumulação. Dessa forma, folhas que permanecem mais tempo na planta, como as da posição X, acumulam mais do que as folhas da posição B, que permanecem por menos tempo na planta. Estes autores também encontraram maiores teores foliares, comparativamente aos radiculares, para o Cd. Zapřjanova et al. (2010), em áreas de plantio de fumo Virgínia a campo, também observaram teores de Cd mais elevados nas folhas baixas em comparação às superiores.

A partição do Cu manifestou-se de forma divergente dos demais metais, por apresentar os menores teores na folha X, enquanto nos demais metais os menores teores foram observados na raiz ou na folha B, e a folha X sempre apresentou os maiores teores. A partição dos teores na folha B e na folha X dos metais Cu, Zn, Mn e Fe observados por Santos et al. (1990), também corroboram com a distribuição de metais observada em nossos resultados (Figura 3).

Os metais As, Cr e Pb apresentaram comportamento de partição semelhante, com teores semelhantes na folha X e na raiz e teores mais baixos na folha B. Informações discordantes para a distribuição do Pb na planta, foi observada por Zapřjanova et al. (2010), que encontraram teores médios de Pb, semelhantes entre as folhas baixas e as folhas superiores, em áreas de plantio de fumo Virgínia a campo.

Informações na literatura sobre o teor de metais pesados no tabaco processado, removido de cigarros comerciais, reportam teores elevados de alguns elementos. O teor médio de Cd ($0,77 \text{ mg kg}^{-1}$) no tabaco analisado em cigarros de 10 marcas comerciais produzidas na Polónia (Galażyn-sidorczuk, Brzóška & Moniuszko-jakoniuk, 2008) foi semelhante ao teor médio de Cd nas folhas de tabaco em nossas amostras (Tabela 2). Estes mesmos autores também observaram um teor médio de Pb ($0,64 \text{ mg kg}^{-1}$) muito semelhante ao teor médio na folha de nossas amostras.

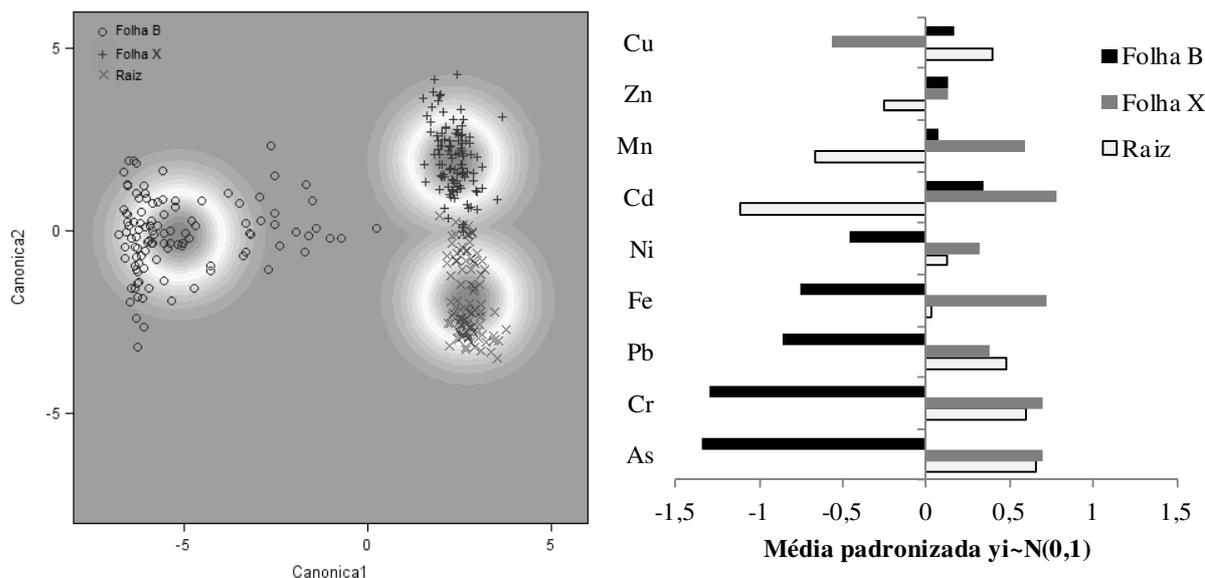


Figura 3. Análise discriminante das partes da planta em função dos teores de metais pesados. Anéis concêntricos representam a estimativa de densidade dos pontos amostras assumindo igualdade de covariância. Média padronizada de cada metal assumindo uma média geral para todas as parte como 0 e variância geral como 1.

Watanabe et al. (1987), encontraram um teor médio Pb ($1,76 \text{ mg kg}^{-1}$) no tabaco retirado de cigarros comerciais avaliando 331 cigarros de 22 regiões do mundo, dentro da amplitude dos teores foliares observados em nossas amostras (Tabela 2). O teor médio de Ni nas folhas de tabaco em nossas amostras é menor que o teor médio observado em diferentes marcas de cigarro americanas ($1,72 \text{ mg kg}^{-1}$) (Torjussen, Zachariasen & Andersen, 2003) e paquistanesas ($1,45 \text{ mg kg}^{-1}$) (Arain et al., 2008), mas a variação observada em nossas amostras abrange os valores médios observados por estes autores. Os teores de Zn no tabaco de cigarros, coletados após beneficiamento, observados por Chiba & Masironi (1992), também variaram ($16,8$ a $30,5 \text{ mg kg}^{-1}$) dentro do intervalo observados em nossas amostras de folha das plantas de tabaco (Tabela 2). Estas observações corroboram com a tese de que o teor de metais pesados no tabaco processado origina-se diretamente das condições de campo, do tabaco "in natura", e não das atividades de processamento para a fabricação dos cigarros.

O teor médio nas folhas de Mn, Fe, Zn e Cu, caracterizados como micronutrientes para as plantas, foi muito semelhante ao obtido por Santos et al. (1990) em lavouras de tabaco do tipo Virgínia no Rio Grande do Sul. Amplitude semelhante aos valores observados em nossas amostras (Tabela 2) foi obtida por Golia et al. (2007) em folhas de tabaco Virgínia, cultivado em 130 áreas distintas de produção comercial a campo na Grécia, para o Cu ($1,1$ a $42,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e para o Zn ($4,8$ a $135,6 \text{ mg kg}^{-1}$), mesmo sendo os teores destes metais, também extraídos por água régia, de menor amplitude (Zn $11,9$ a $72,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e Cu $9,0$ a $52,9 \text{ mg kg}^{-1}$) que a observada nas condições do nosso trabalho (Tabela 2).

A variação no teor de Cd nas folhas observada em nossas condições (Tabela 2) encontra-se dentro da faixa observada por outros autores na literatura. Em levantamento também realizado nos três Estados da Região Sul do Brasil, Lugon-Moulin et al. (2006), verificaram valores semelhantes aos nossos para a média ($0,75 \text{ mg kg}^{-1}$) e amplitude ($<L_Q$ a $4,07 \text{ mg kg}^{-1}$) do teor de Cd em 200 amostras de folhas de tabaco (54 amostras de tipo Burley e 146 amostras de tipo Virgínia). Resultados semelhantes aos nossos também foram observados na Grécia em folhas de tabaco Virgínia cultivado em 130 áreas distintas de produção a campo, por três anos, em que se verificou uma variação de $0,01$ a $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$, com média de $0,7$, $0,4$ e $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ no primeiro, segundo e terceiro ano de cultivo,

respectivamente, tendo sido amostradas folhas baixas no primeiro e segundo ano e folhas superiores no terceiro ano (Golia et al., 2007). Estes autores encontraram teor de Cd pseudototal no solo, extraído por água régia, variando de 0,03 a 1,1 mg kg⁻¹ e média de 0,6 mg kg⁻¹, valores estes superiores aos observados em nossas condições.

Tabela 2. Média e amplitude máxima-mínima das variáveis avaliadas no solo e nas diferentes partes da planta (n=107).

	Folha B	Folha X	Raiz	Solo 0-20cm	Solo 20-40 cm
As (mg kg ⁻¹)	0,05 (<0,07 a 0,44) ^a	0,22(<0,07 a 0,88) ^b	0,15(<0,07 a 0,61) ^b	4,06 (<0,25 a 53,1) ^b	4,55(<0,25 a 47,0) ^b
Cd (mg kg ⁻¹)	0,50(<0,09 a 3,62) ^b	0,82(0,16 a 4,55)	0,09(<0,09 a 0,55) ^a	0,11(<0,05 a 0,39) ^b	0,10(<0,05 a 0,28) ^b
Cr (mg kg ⁻¹)	0,38(<0,36 a 1,20) ^a	0,63(<0,36 a 2,16) ^b	0,48(<0,36 a 2,07) ^b	15,9(<5,6 a 98,2) ^b	16,1(<5,6 a 106,0) ^b
Cu (mg kg ⁻¹)	8,8(0,60 a 45,8)	4,0(0,40 a 18,3)	7,8(1,8 a 24,5)	22,9(<3,5 a 162) ^b	22,8(<3,5 a 162) ^b
Fe (g kg ⁻¹)	0,25(0,05 a 0,89)	0,91(0,11 a 5,59)	0,44(0,09 a 1,28)	19,4(1,7 a 32,1)	20,3(1,8 a 32,0)
Mn (mg kg ⁻¹)	94(3,1 a 500)	186(9,3 a 1562)	36(4,0 a 217)	572(32 a 3068)	481(30 a 3454)
Ni (mg kg ⁻¹)	0,51(<0,16 a 2,17) ^b	0,82(0,21 a 3,44)	0,74(<0,16 a 3,57) ^b	15,0(<4,1 a 112) ^b	14,9(<4,1 a 101) ^b
Pb (mg kg ⁻¹)	0,26(0,07 a 0,90)	0,63(0,13 a 3,07)	0,70(0,12 a 2,86) ^b	25,4(<7,6 a 66,3) ^b	25,5(<7,6 a 52,7) ^b
Zn (mg kg ⁻¹)	22,4(4,0 a 79)	24,5(4,5 a 92)	16,4(6,3 a 35)	41,4(6,8 a 168)	40,6(<5,6 a 168) ^b
Hg (mg kg ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	0,34(<0,1 a 4,22) ^a	0,35(<0,1 a 3,20) ^a
pH água (1:2,5)	-	-	-	5,5(4,5 a 7,3)	5,4(4,6 a 7,5)
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	-	-	-	6,3(0,7 a 20,0)	4,9(0,5 a 19,7)
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	-	-	-	2,5(0,2 a 6,8)	2,1(0,3 a 6,1)
K ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	-	-	-	0,63(0,18 a 1,61)	0,34(0,08 a 1,27)
Na ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	-	-	-	0,43(0,03 a 1,56)	0,23(0,04 a 1,08)
H+Al(cmol _c dm ⁻³)	-	-	-	6,3(0 a 21,8)	7,4(0 a 20,8)
P (mg dm ⁻³)	-	-	-	88(5 a 369)	33(1 a 180)
C.Org. (dag kg ⁻¹)	-	-	-	1,6(0,4 a 3,8)	1,3(0,2 a 3,3)
CTC (cmol _c dm ⁻³)	-	-	-	16,3(3,9 a 34,7)	15(3,1 a 33,4)

a) >50% de dados censurados, média calculada pelo método Beta Substituição (Ganser & Hewett, 2010)

b) <50% de dados censurados, média calculada pelo método Semi-Variância (ver capítulo 2)

Teores mais elevados de Cd na folha foram observados por Lugon-Moulin et al. (2006) em tabacos de outros países, com um máximo de 6,78 mg kg⁻¹ em tabaco na Albânia (tabaco tipo Oriental) e média de 2,2 mg kg⁻¹ em tabaco tipo Burley nas Filipinas. Teores menores também foram observados em outros países como na Índia, onde o teor médio foi de 0,33 mg kg⁻¹ (tabaco tipo Virgínia). Na Bulgária, em amostras de 37 áreas de cultivo de fumo Virgínia a campo, Zapranova et al. (2010), encontraram teores de Cd nas folhas variando de 0,1 a 15,4 mg kg⁻¹, com teores médios de 3,81 e 3,09 mg kg⁻¹ nas folhas baixas e superiores, respectivamente. Neste trabalho, os autores encontraram teor de Cd total no solo, extraído com digestão tri-ácida, variando de 0,4 a 3,0 mg kg⁻¹ com uma média de 0,78 mg kg⁻¹. As observações na literatura em comparação aos nossos dados sugerem uma importante contribuição do teor total de Cd no solo sobre os teores foliares deste elemento, como será melhor discutido no item 4.5.2.

Os teores médios de Ni observados nas folhas B e X (0,51 e 0,82 mg kg⁻¹) são inferiores aos teores médios (2,82 mg kg⁻¹) observados por Arain et al., (2008) em 100 amostras de folhas de tabaco cultivado em campo no Paquistão. Esta relação está em consenso

com o teor médio de Ni pseudototal no solo, que em nossas amostras (15 mg kg^{-1}) também foi inferior ao observado por estes autores ($20,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Teores médios muito mais elevados são reportados por Golia et al. (2009) em 186 amostra de folhas de tabaco coletadas em campo de cultivo na Grécia, em que as folhas baixas apresentaram teor de 52 mg kg^{-1} e as superiores 33 mg kg^{-1} . O teor médio de Ni no solo extraído por DTPA nestas áreas da Grécia foi de $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo este muito superior ao valor máximo ($0,53 \text{ mg kg}^{-1}$) obtido por Amaral-Sobrinho (2010) nas mesmas amostras de solo avaliadas neste trabalho, o que reforça a concordância da relação existente entre este elemento no solo e o teor na planta, como será melhor discutido no item 4.5.2.

Os teores foliares médios de Pb (Tabela 2) encontram-se dentro da amplitude observada em lavouras de tabaco na Índia ($0,311$ a $0,416 \text{ mg kg}^{-1}$) reportados por Murty et al. (1986) e próximos aos teores médios observados por Golia et al. (2007) em 130 lavouras de tabaco Virgínia cultivado a campo na Grécia ($0,9$, $0,8$ e $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ no primeiro, segundo e terceiro ano de cultivo, respectivamente). Entretanto, a amplitude dos valores foliares de Pb ($0,01$ a $10,2 \text{ mg kg}^{-1}$), observada por Golia et al. (2007), foi muito maior que a observada em nossas amostras (Tabela 2), mesmo sendo os teores de Pb no solo, extraídos com água régia ($1,9$ a $8,4 \text{ mg kg}^{-1}$), bem inferiores aos observados em nossas amostras de solo ($25,5 \text{ mg kg}^{-1}$), o que demonstra uma não consistência nos resultados quanto a relação entre o teor pseudototal de chumbo no solo e o teor deste elemento na planta. Indício este reforçado pelos resultados de Zapryanova et al. (2010) que encontraram valores de Pb nas folhas de tabaco bastante superiores aos nossos resultados, enquanto os teores no solo foram inferiores aos nossos. Estes autores amostraram tabaco Virgínia em 37 áreas de cultivo a campo na Bulgária e observaram uma amplitude de Pb nas folhas que variaram de $0,1$ a $117,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e teores médios de $11,86$ e $11,60 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas baixas e superiores, respectivamente; enquanto o teor médio de Pb total no solo foi de $19,9 \text{ mg kg}^{-1}$, valor este inferior à média observada em nossas amostras ($25,5 \text{ mg kg}^{-1}$), mesmo tendo estes autores extraído o Pb no solo com digestão tri-ácida.

O teor médio de As na folha X ($0,22 \text{ mg kg}^{-1}$) foi próximo ao observado por Lugon-Moulin et al. (2008) para o fumo Virgínia proveniente também da Região Sul do Brasil. Estes autores observaram um teor de As nas folhas de tabaco, avaliado em 1431 amostras de vários países, que variaram de $<L_Q$ a $8,5 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que 91% das amostras apresentavam concentrações inferiores a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e 98% apresentavam teores menores que $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Em nosso levantamento, 100% das amostras apresentaram teor menor que $0,88 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 2).

Todas as amostras de planta apresentaram teor de Hg abaixo do L_Q ($0,03 \text{ mg kg}^{-1}$). Assim, para o Mercúrio, não foi possível realizar nenhuma avaliação da interação com as variáveis de solo. Kowalski & Wierciński (2009), utilizando um analisador de mercúrio por combustão direta, encontraram valores de Hg, contido na massa de tabaco mais papel de cigarro, bem abaixo do limite de quantificação de nossa análise, variando de $0,0065$ a $0,0106 \text{ mg kg}^{-1}$.

4.5.2 Análise multivariada da inter-relação entre variáveis de solo e de planta

O número de fatores a serem extraídos na Análise Fatorial é um ponto chave para que a estrutura identificada pelo modelo represente a estrutura real dos dados. O resultado da análise pode mudar, substancialmente, em função do número de fatores extraídos, principalmente quando se trabalha com poucas variáveis. Quando isto ocorre, os pesquisadores são tentados a escolher o resultado mais interpretável em função de seus conhecimentos, podendo resultar em realidades importantes, mas resultados inesperados e ainda não identificados podem ser negligenciados (Reimann et al., 2002). Portanto, para a decisão do número de fatores extraídos se optou por escolha sem interpretação prévia da

estrutura dos dados, baseada no objetivo da análise e na parcimônia dos resultados alcançados pela avaliação conjunta de distintos critérios já existentes (autovalor, variância acumulada, variância explicada pelo último fator, gráfico scree e comunalidade final).

Para os fatores de solo, o tradicional critério de extração dos fatores com 70% da variância acumulada (Reimann et al. 2002) pode ser considerado insuficiente diante do objetivo de utilizar os escores fatoriais na análise de correlação canônica, aspirando a um percentual da variância acumulada de pelo menos 80%, o que seria alcançado com a extração de 5 fatores (81%). O critério de extração em que a variância mínima de um fator deve ser pelo menos igual à média (autovalor ≥ 1) (Reimann et al. 2002), também chamado de critério da Raiz Latente (Hair et al. 2006), aponta para uma extração de 4 fatores (autovalor=1,52). Pelo teste Scree (Cattell, 1966), em observação gráfica do ponto de aplainamento da curva (Figura 4), pode ser considerada a extração de 5 ou 8 fatores. Reimann et al. (2002), defende, quando da utilização de um único critério, que o teste de Scree apresenta melhor solução de extração dos fatores em dados geoquímicos.

Admitindo a possibilidade de extração de 4 a 8 fatores, foi feita a avaliação da comunalidade final obtida para cada variável. Segundo Hair et al. (2006), a comunalidade das variáveis deve ser superior a 0,50 para que ela seja bem representada nos fatores extraídos. A menor comunalidade obtida para a extração de 4, 5, 6, 7 e 8 fatores foi respectivamente 0,44, 0,58, 0,67, 0,80 e 0,84. A extração de 5 ou mais fatores atende o critério de comunalidade final, mas como a variância explicada pelo 6, 7 e 8 fatores é menor que 5%, considerada muito baixa (Reimann et al. 2002), optou-se pela extração de 5 fatores. Deste modo, essas observações concordam com a colocação de Hair et al. (2006), que o tradicional critério da Raiz Latente torna-se conservador, quando o número de variáveis é menor que 20 podendo levar a extração de um número insuficiente de fatores.

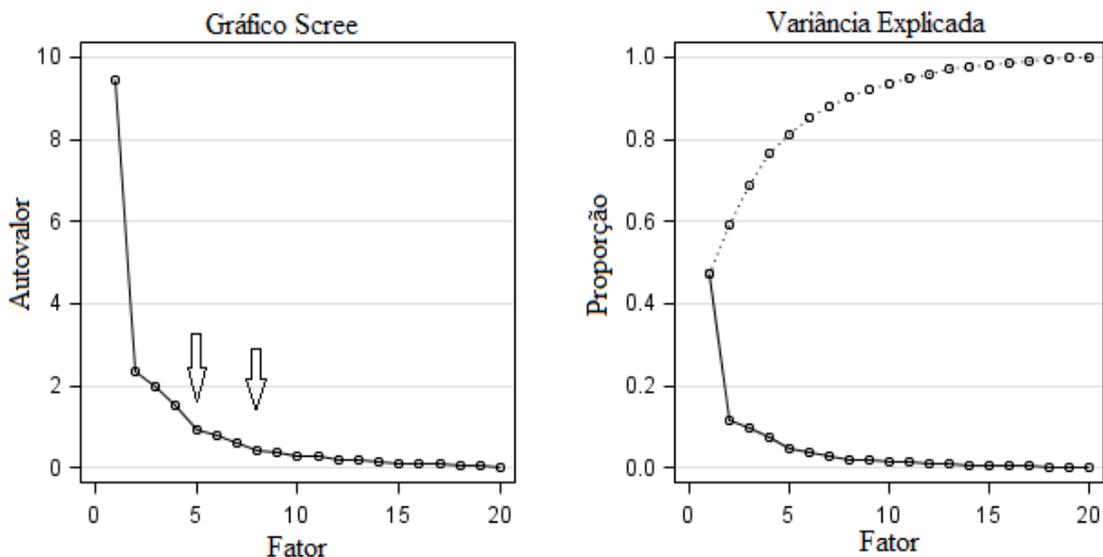


Figura 4 Gráfico para o teste de Scree, identificando a proporção da variância explicada por cada fator proveniente das variáveis de solo. As setas indicam os pontos que podem ser considerados como aplainamento da curva.

Em função da imputação múltipla das variáveis censuradas, observou-se uma pequena variação, para um mesmo número de fatores extraídos, no autovalor, na variância acumulada, na comunalidade e no índice Kaiser de adequação da amostra (Kaiser MSA) (Tabela 3). Essas pequenas diferenças, no entanto, não proporcionaram alteração na estrutura geral dos dados, ou seja, nas cargas preponderantes das variáveis em cada fator extraído, o que caracteriza uma

adequada interpretação dos dados, mesmo incluindo variáveis com considerável percentual de dados censurados. Sendo esta, uma possibilidade de utilização adequada para se tratar variáveis com dados censurados ao invés da simples omissão da variável diante da incerteza dos valores reais (Reimann et al., 2002), ou diante da simples substituição dos valores censurados por uma constante, como o equivalente ao valor ou à metade do limite de quantificação, procedimentos estes bastante criticados por alguns autores (Helsel, 2006; Baize, Bellanger & Tomassone, 2009).

Os cinco fatores de solo extraídos foram denominados em função do efeito latente sumarizado em cada fator. Em ordem, os fatores foram denominados: Teores Totais; Adsorção Eletrostática; Adsorção Específica; Acidez e K^+Na^+ (Tabela 3).

O primeiro fator - *Teores Totais* - apresentou cargas preponderantes e de sentido positivo com os teores totais dos metais pesados Zn, Mn, Pb, Cu, Cd, Ni e Fe e com a fração silte. Este fator pode ser explicado por uma estrutura comum direcionada pelo material de origem (formação geológica) que governa os teores totais destes metais no solo. Diversos autores têm atribuído ao material de origem como sendo a principal fonte que governa os teores totais de alguns metais pesados no solo (Oliveira & Costa 2004; Ferreira et al., 1994; Thornton, 1995; Rovers, Camargo & Valadares, 1983; Reimann et al. 2002; Ballesta et al. 2010). O Mn no solo é, em quase sua totalidade, reflexo do material de origem, dentre os quais se destacam, com elevados teores, as rochas ígneas de caráter básico (Smith, 1990; Thornton, 1995). Alguns autores também reportam a presença de outros elementos em elevados teores em rochas ígneas básicas, dentre eles o Zinco (Kiekens, 1990), o Cobre (Baker, 1990) e o Níquel (Rovers, Camargo & Valadares, 1983; Reimann et al. 2002).

O primeiro fator quando inserido em ambiente SIG, apresenta scores mais elevados de maneira concentrada nas regiões de ocorrência de rochas ígneas vulcânicas de caráter básico como o Basalto e o Riodacito (Figura 5). Outros autores também identificaram relações estreitas dos teores totais de metais pesados com determinadas formações geológicas usando ferramentas de SIG e análise multivariada (Facchinelli, Sacchi & Mallen, 2001; Reimann et al., 2002; Burak et al., 2010).

Outro indicativo da influência do material de origem neste fator é a presença da variável silte com elevada carga fatorial, e uma correlação significativa ($r=0,32$; $p<0,0001$) entre os scores do fator com a razão silte/argila da camada subsuperficial (20-40 cm), indicando uma alteração menos brusca do material de origem em face de um menor processo de intemperização. A razão silte/argila tem sido utilizada no Brasil como um atributo diagnóstico para a separação de solos mais intemperizados, como os Latossolos, de solos menos intemperizados, como os Cambissolos, quando o horizonte diagnóstico apresenta semelhança morfológica (EMBRAPA, 2006).

Tabela 3. Valores de média, máxima e mínima correlação significativa ($r>0,25$; $p>0,01$) entre as variáveis de solo e os cinco fatores extraídos pela Análise Fatorial nos dez conjuntos de dados imputados.

Variáveis	Fator 1 <i>Teores Totais</i>	Fator 2 <i>Adsorção Eletrostática</i>	Fator 3 <i>Adsorção Específica</i>	Fator 4 <i>Acidez</i>	Fator 5 <i>K⁺Na⁺</i>	Comunalidade	Kaiser MSA
Zn (0-20 cm)	0,89 (0,89 a 0,89)					0,88 (0,88 a 0,87)	0,86(87 a 86)
Mn (0-20 cm)	0,88 (0,88 a 0,88)					0,85 (0,85 a 0,85)	0,79(79 a 78)
Pb (0-20 cm)	0,75 (0,75 a 0,75)	0,31 (0,32 a 0,29)	0,37 (0,39 a 0,35)			0,85 (0,85 a 0,84)	0,90(91 a 89)
Cu (0-20 cm)	0,71 (0,72 a 0,71)	0,48 (0,49 a 0,46)	0,32 (0,34 a 0,29)			0,84 (0,84 a 0,84)	0,92(92 a 91)
Cd (0-20 cm)	0,68 (0,69 a 0,67)	0,29 (0,32 a 0,23)				0,57 (0,59 a 0,57)	0,90(90 a 89)
Ni (0-20 cm)	0,64 (0,64 a 0,63)	0,55 (0,58 a 0,53)	0,31 (0,35 a 0,28)			0,84 (0,85 a 0,83)	0,91(92 a 90)
Fe (0-20 cm)	0,59 (0,60 a 0,59)	0,47 (0,49 a 0,45)	0,33 (0,36 a 0,31)			0,70 (0,71 a 0,70)	0,95(95 a 94)
Silte (0-20 cm)	0,52 (0,52 a 0,51)	0,43 (0,46 a 0,41)			0,30 (0,32 a 0,27)	0,59 (0,60 a 0,59)	0,85(86 a 84)
Mg ²⁺ (0-20 cm)		0,90 (0,91 a 0,90)				0,89 (0,90 a 0,88)	0,84(85 a 84)
CTC (0-20 cm)	0,30 (0,31 a 0,30)	0,83 (0,84 a 0,83)		0,26 (0,27 a 0,25)		0,93 (0,94 a 0,93)	0,79(79 a 78)
Ca ²⁺ (0-20 cm)	0,39 (0,40 a 0,39)	0,82 (0,83 a 0,82)		-0,25 (-0,24 a -0,26)		0,91 (0,92 a 0,91)	0,80(80 a 80)
Cr (0-20 cm)	0,35 (0,36 a 0,33)	0,63 (0,65 a 0,60)	0,46 (0,51 a 0,42)			0,74 (0,76 a 0,73)	0,90(91 a 88)
Argila (0-20 cm)	0,26 (0,26 a 0,25)	0,58 (0,60 a 0,56)	0,57 (0,59 a 0,55)	0,33 (0,33 a 0,32)		0,84 (0,84 a 0,84)	0,92(92 a 91)
As (0-20 cm)			0,86 (0,88 a 0,85)			0,76 (0,79 a 0,75)	0,82(85 a 89)
P (0-20 cm)		-0,28 (-0,26 a -0,30)	-0,71 (-0,69 a -0,72)		0,28 (0,29 a 0,27)	0,71 (0,72 a 0,71)	0,90(91 a 90)
C.org. (0-20 cm)		0,55 (0,56 a 0,53)	0,64 (0,65 a 0,62)			0,79 (0,80 a 0,78)	0,89(90 a 89)
pH (0-20 cm)				0,92 (0,92 a 0,92)		0,91 (0,91 a 0,91)	0,59(62 a 57)
H+Al (0-20 cm)			0,30 (0,31 a 0,29)	0,87 (0,87 a 0,86)		0,92 (0,93 a 0,92)	0,63(64 a 62)
Na ⁺ (0-20 cm)					0,91 (0,91 a 0,91)	0,85 (0,86 a 0,85)	0,47(49 a 45)
K ⁺ (0-20 cm)	0,26 (0,27 a 0,26)	0,38 (0,39 a 0,37)			0,76 (0,77 a 0,76)	0,82 (0,83 a 0,81)	0,79(79 a 78)
Autovalor	9,44 (9,47 a 9,40)	2,34 (2,37 a 2,32)	1,99 (2,00 a 1,99)	1,52 (1,53 a 1,51)	0,92 (0,94 a 0,90)		
% da variância ^a	47,2 / 23,8	11,7 / 23,4	10,0 / 14,7	7,6 / 10,1	4,6 / 9,1		
% acumulada ^a	47,2 / 23,8	58,9 / 47,2	68,9 / 61,9	76,5 / 72,0	81,1 / 81,1		
Correlação com (Silte/Argila 20-40 cm)	0,32*	-0,08 ^{ns}	-0,33*	-0,24 ^{ns}	0,29*		

^a não rotacionado / rotacionado

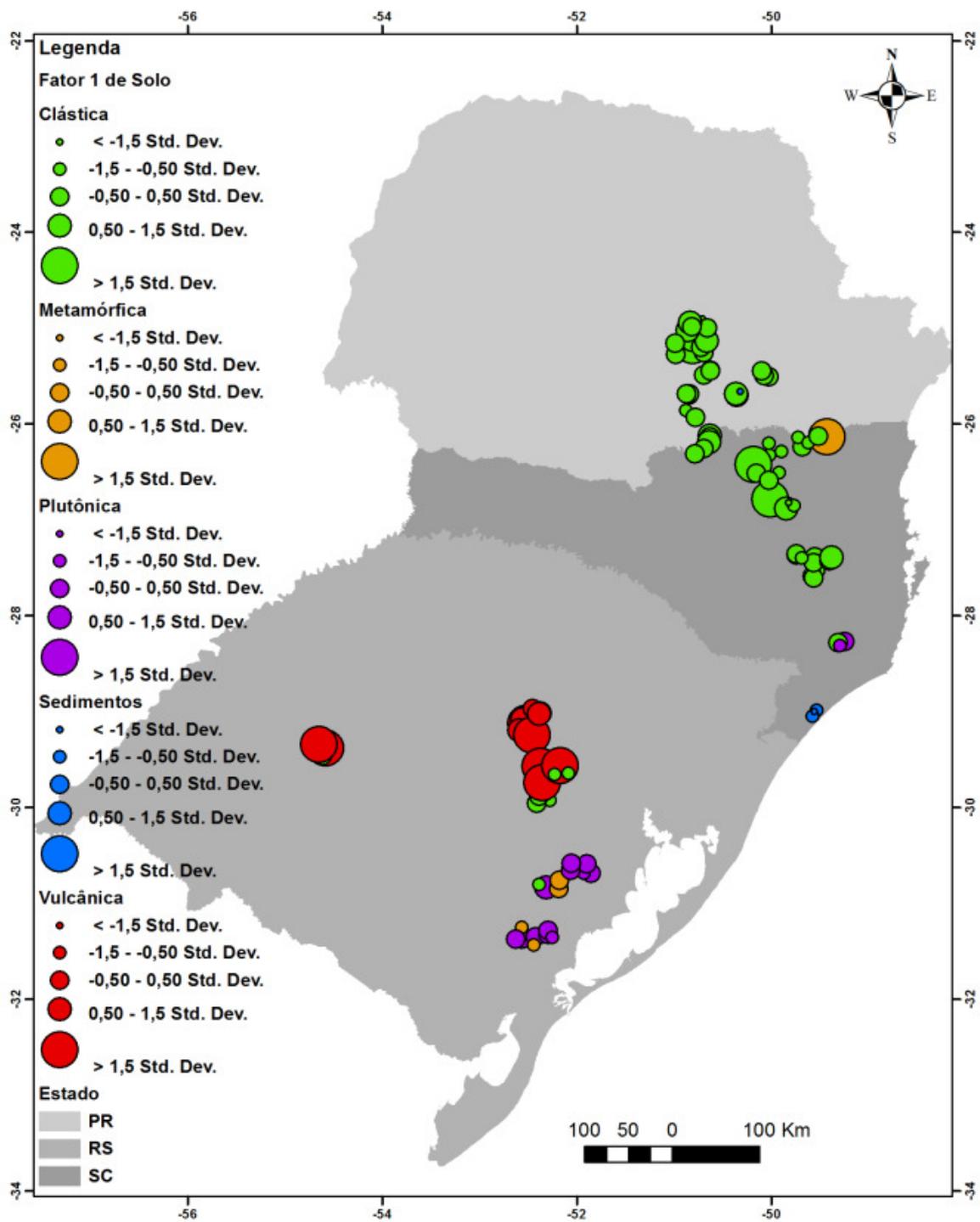


Figura 5a. Distribuição espacial dos scores do primeiro fator de solo em função da subclasse geológica.

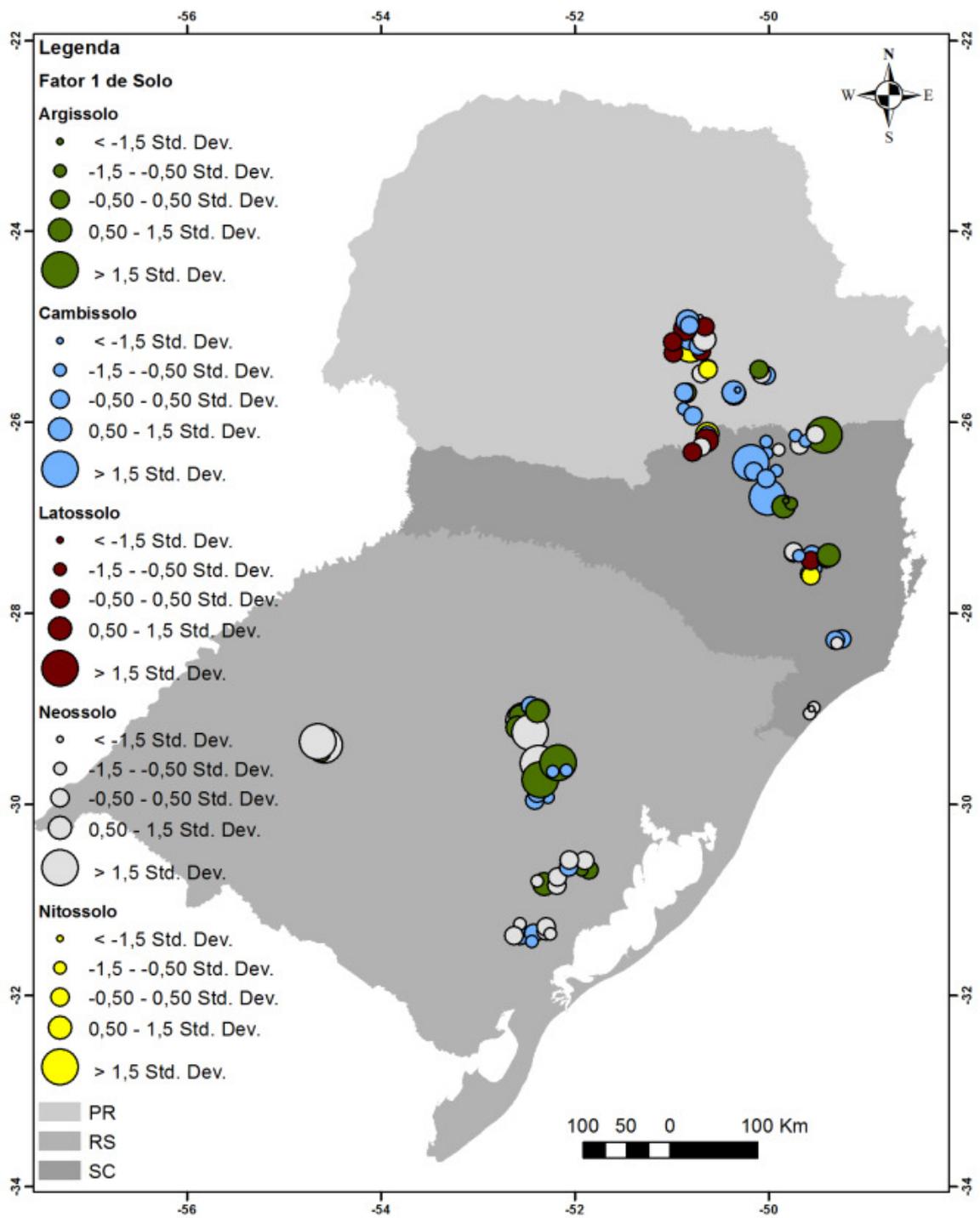


Figura 5b. Distribuição espacial dos scores do primeiro fator de solo em função da ordem de solo.

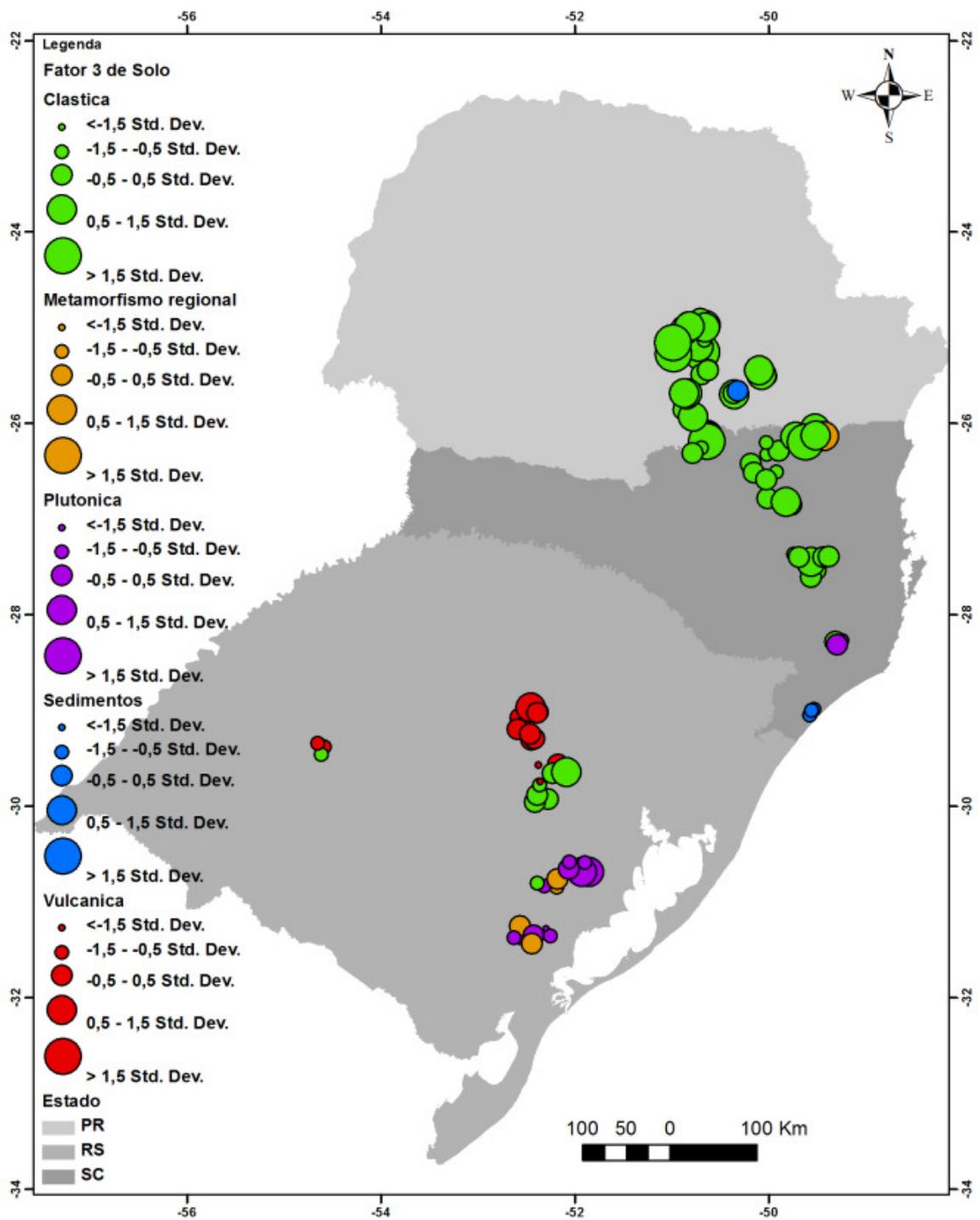


Figura 5c. Distribuição espacial dos scores do terceiro fator de solo em função da subclasse geológica.

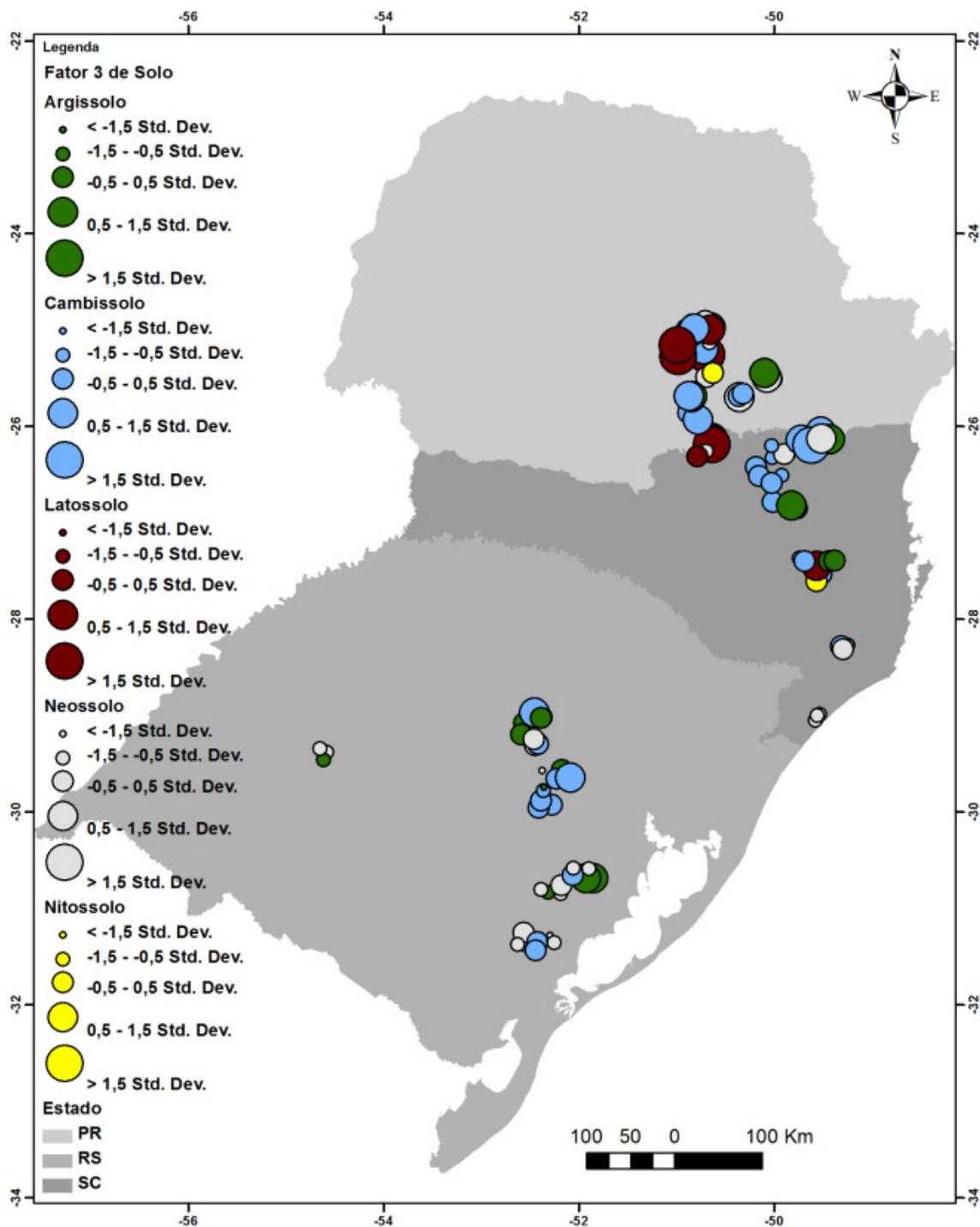


Figura 5d. Distribuição espacial dos scores do terceiro fator de solo em função da ordem de solo.

O segundo fator - *Adsorção Eletrostática* - é marcadamente influenciado por um efeito pedo-geológico, sendo caracterizado por variáveis relacionadas à capacidade de adsorção eletrostática que os colóides do solo apresentam. Cargas preponderantes foram obtidas para as variáveis Mg^{2+} , CTC, Ca^{2+} , Cr e argila. Elevado valor de carga cruzada foi observado para as variáveis Ni e carbono orgânico. Apesar da variável silte ter apresentado elevada carga cruzada neste fator, esse, provavelmente, não estaria indicando uma relação com o grau de

intemperismo, como observado para o primeiro fator, dada a baixa e não significativa correlação ($r=-0,08$; $p=0,21$) obtida entre este fator e a razão silte/argila da camada subsuperficial (20-40 cm) destes solos.

O terceiro fator - *Adsorção Específica* - apresenta carga preponderante das variáveis As (extraído com água-régia), P (extraído com Mehlich I), C.Org. e Argila. Este fator pode ser entendido como representativo de um forte efeito de processos pedológicos que favoreça a formação de minerais com elevada capacidade de adsorção aniônica específica, como os óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro. Estes minerais são predominantes na fração argila do solo e possuem um efeito de proteção física da matéria orgânica do solo (Eusterhues et al., 2003; Wagai & Mayer, 2007; Inda Junior et al., 2007). Em geral, a adsorção de As no solo se dá predominantemente na superfície de óxidos/hidróxidos de ferro da fração argila, sendo esta adsorção do tipo específica (Sadiq, 1997), o que proporciona uma alta afinidade deste elemento por esta fração do solo e, assim, possibilita um aumento nas condições favoráveis para sua permanência no perfil do solo. A carga negativa da variável fósforo extraído com Mehlich I no terceiro fator reflete o efeito da adsorção aniônica do solo exercida sobre os íons fosfatos (Oliveira et al., 2000). Outro indicativo da influência do processo de intemperismo atuante neste fator é uma correlação negativa e significativa (Tabela 3) com a relação silte/argila da camada subsuperficial (20-40 cm).

A carga positiva e significativa dos metais Cr, Pb e Cu no terceiro fator pode ser explicada pela adsorção preferencial destes elementos nos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro, que estariam atuando como barreiras geoquímicas durante o processo de formação dos solos. A ordem preferencial de adsorção de alguns metais pesados por estes oxido-hidróxidos é apontada como sendo para goethita: $Cr > Cu > Pb > Zn > Co \approx Ni > Cd > Mn$ (McKenzie, 1980; Fischer et al., 2007) e para hematita: $Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Mn$ (McKenzie, 1980). Para o solo como um todo, principalmente aqueles mais intemperizados, a ordem sugerida por alguns autores tem sido: $Cr > Pb > Cu > Cd \approx Zn \approx Ni$ (Fontes et al., 2000; Gomes et al., 2001; Araújo et al., 2002; Fontes & Gomes, 2003; Pierangeli et al., 2007; Moreira & Alleoni, 2010). Quando inserido em ambiente SIG, o terceiro fator apresenta os scores mais elevados em pontos predominantemente com ocorrência de Latossolos (Figura 5), sendo este mais um indício do efeito de minerais na forma de óxidos e hidróxidos de ferro atuando sobre este fator.

O quarto fator - *Acidez* - apresentou correlação preponderante e de sentido positivo com as variáveis pH e Acidez Potencial (H+Al). O mesmo sentido encontrado entre as variáveis pH e H+Al neste fator se explica pela transformação utilizada na variável pH para o ajuste da normalidade, que foi o inverso do pH ($1/pH$). Deste modo, a interpretação deste fator deve ser feita de maneira direta, maiores valores implicam em maior acidez. A baixa relação existente entre a acidez do solo e os teores de metais pesados totais, quando considerado um ambiente geológico e pedológico diversificado, também é reportada por Fadigas (2002).

O quinto fator - K^+Na^+ - é representado preponderantemente pelos cátions trocáveis monovalentes K^+ e Na^+ . Este fator pode ser associado ao efeito da fonte de aporte destes elementos nas lavouras de tabaco, possivelmente associada aos fertilizantes. A adubação de cobertura nas lavouras de fumo é realizada, historicamente, quase que em totalidade pela aplicação de salitre, um fertilizante composto com nitrato de potássio e nitrato de sódio. Como as áreas amostradas apresentam longo período de cultivo com tabaco e a adubação potássica e nitrogenada recomendada para a cultura na Região Sul do Brasil é relativamente elevada, comparada a outras culturas (Comissão de Fertilidade do Solo-RS/SC, 1995).

Portanto, estes elementos estariam acumulando no solo, apresentando comportamento distinto das demais propriedades do solo, efeito este capturado pela Análise Fatorial. Esta inferência é fortalecida pelo fato da magnitude dos teores máximo, médio e mínimo de K^+ e Na^+ dos solos das áreas de tabaco (580, 230, 64 $mg K^+ dm^{-3}$ e 1,68, 0,44, 0,03 $cmol_c Na^+ dm^{-3}$) ser bem inferior aos observados em áreas onde não são cultivados o tabaco (392, 76, 11 $mg K^+ dm^{-3}$ e 0,21, 0,05, 0,01 $cmol_c Na^+ dm^{-3}$), compilados no horizonte A de 128 perfis de solos das mesmas ordens de classificação taxonômica dos pontos amostrados nas lavouras de tabaco, obtidos por estudos de levantamentos pedológicos na Região Sul do Brasil (Brasil, 1973; VI-RCC, 2000; VIII-RCC, 2008).

Com o objetivo de identificar a influência dos diferentes fatores do solo sobre a absorção de metais pesados pelas plantas de tabaco, estabeleceu-se que os cinco fatores de solo extraídos na Análise Fatorial passariam a compor as variáveis independentes na Análise de Correlação Canônica e como variáveis dependentes, os teores de metais nas diferentes partes da planta (folha B, folha X e raiz).

Na Análise de Correlação Canônica, para todos os dez conjuntos de dados imputados, os quatro primeiros pares canônicos apresentaram correlação significativa ($p \leq 0,05$), no entanto, deve-se considerar além da significância da correlação entre os pares canônicos, a sua qualidade quanto a variância explicada (Nash & Chaloud, 2002). A qualidade da análise canônica se mantém apenas nos dois primeiros pares canônicos, em função da baixa variância geral compartilhada, que é explicada pelos pares canônicos 3, 4 e 5 (7%, 6% e 2%, respectivamente, na média dos dez conjuntos de dados imputados) quando comparada aos pares canônicos 1 e 2 (56% e 29%, respectivamente, na média dos dez conjuntos de dados imputados). A qualidade dos pares canônicos também pode ser verificada na Análise de Redundância Canônica; na qual as variáveis canônicas de solo 1, 2, 3, 4 e 5, explicaram respectivamente 27%, 14%, 2%, 2% e 1% da variância original das variáveis de planta. Outro indicativo pode ser verificado pelo desdobramento da Análise de Redundância Canônica, em que o máximo valor da variância compartilhada entre as variáveis de planta e os fatores de solo em cada par canônico, foi de 23% e 14% nos pares canônicos 1 e 2 respectivamente, e não ultrapassaram 3% dos demais pares canônicos. Assim, somente serão consideradas para discussão os dois primeiros pares canônicos.

Na interpretação da Análise de Correlação Canônica, pode ser considerado que cada par canônico representa um comportamento semelhante entre as variáveis dependentes (planta) que pode ser explicado pelas variáveis independentes (solo), assumindo uma relação linear múltipla. Com a Análise de Redundância Canônica (Tabela 4) é possível identificar a magnitude do comportamento comum entre as variáveis de planta que pode ser explicado pelos fatores de solo (Figura 6), dada à padronização e à ortogonalidade dos fatores de solo, que proporcionam pesos canônicos idênticos às correlações entre os fatores de solo e a variável canônica de solo.

O efeito comum capturado pelo primeiro par canônico permite identificar que parte da variância existente nos teores de Mn, Zn, Cd, Pb e Ni é regulada pela mesma interação dos fatores de solo (Figura 6). Este efeito é preponderante para as variáveis Mn, Zn, Cd e Pb e de menor importância para a variável Ni que se apresenta mais relacionada com o efeito capturado no segundo par canônico. As magnitudes de explicação são distintas entre estes elementos, e também, entre as diferentes partes da planta para um mesmo elemento.

Tabela 4. Quadrado da correlação entre as variáveis dependentes com as variáveis canônicas de solo obtida pela Análise de Redundância Canônica. Média dos dez conjuntos de dados imputados.

Variáveis dependentes	Canônica 1 de Solo	Canônica 2 de Solo	Canônica 3 de Solo	Canônica 4 de Solo	Canônica 5 de Solo	R ² máximo
Mnfx	0,64	0,04	0,01	0,03	0,00	0,71
Mnfb	0,46	0,01	0,01	0,03	0,01	0,52
MnR	0,52	0,00	0,00	0,00	0,02	0,54
Znfx	0,60	0,00	0,02	0,00	0,00	0,62
Znfb	0,28	0,09	0,02	0,01	0,00	0,40
ZnR	0,44	0,01	0,01	0,00	0,00	0,45
Cdfx	0,35	0,03	0,00	0,00	0,02	0,40
Cdfb	0,19	0,03	0,02	0,01	0,01	0,26
Pbfx	0,00	0,11	0,04	0,06	0,00	0,21
Pbfb	0,29	0,05	0,01	0,03	0,00	0,39
PbR	0,12	0,12	0,11	0,02	0,01	0,38
Cufx	0,00	0,47	0,01	0,00	0,01	0,50
Cufb	0,00	0,43	0,02	0,01	0,00	0,47
CuR	0,00	0,32	0,01	0,00	0,00	0,33
Nifx	0,18	0,33	0,00	0,00	0,02	0,54
Nifb	0,07	0,28	0,01	0,02	0,01	0,40
NiR	0,16	0,16	0,01	0,01	0,01	0,34
Fefx	0,01	0,23	0,01	0,04	0,00	0,28
Fefb	0,07	0,13	0,04	0,06	0,00	0,30
FeR	0,00	0,14	0,00	0,02	0,00	0,16
Crfx	0,00	0,07	0,03	0,08	0,01	0,19
CrR	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
Asfx	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,09
AsR	0,05	0,01	0,03	0,01	0,00	0,11

O fator de solo com maior contribuição para os teores destes metais na planta pode ser atribuído às condições que governam os teores totais destes elementos no solo (36%), intimamente relacionado à geologia (material de origem), o qual apresentou uma relação positiva com os teores destes metais na planta. Em uma segunda ordem de contribuição encontram-se o fator *Adsorção Eletrostática* (26%) e o fator *Adsorção Específica* (24%), os quais apresentaram uma relação negativa com os teores destes metais na planta, ou seja, os teores destes metais na planta são inversamente proporcional a estes fatores. O fator *Acidez* apresentou uma contribuição de 12% e em sentido positivo aos teores destes metais na planta, efeito este muito comumente reportado na literatura em função do pH do solo, sendo muitas vezes reportado como o principal fator que governa os teores de metais pesados para as plantas. No entanto, ao considerarmos uma escala regional, como a abordada em nossa coleta de dados, percebe-se que o efeito do acidez tem uma contribuição menos importante do que outros fatores (*Teores Totais*, *Adsorção Eletrostática* e *Adsorção Específica*). O fator de solo K^+Na^+ apresenta uma contribuição muito pequena sobre a concentração destes elementos na

planta, podendo ser desprezada a sua contribuição, contribuindo com apenas 2% da parte da variância capturada no primeiro par canônico.

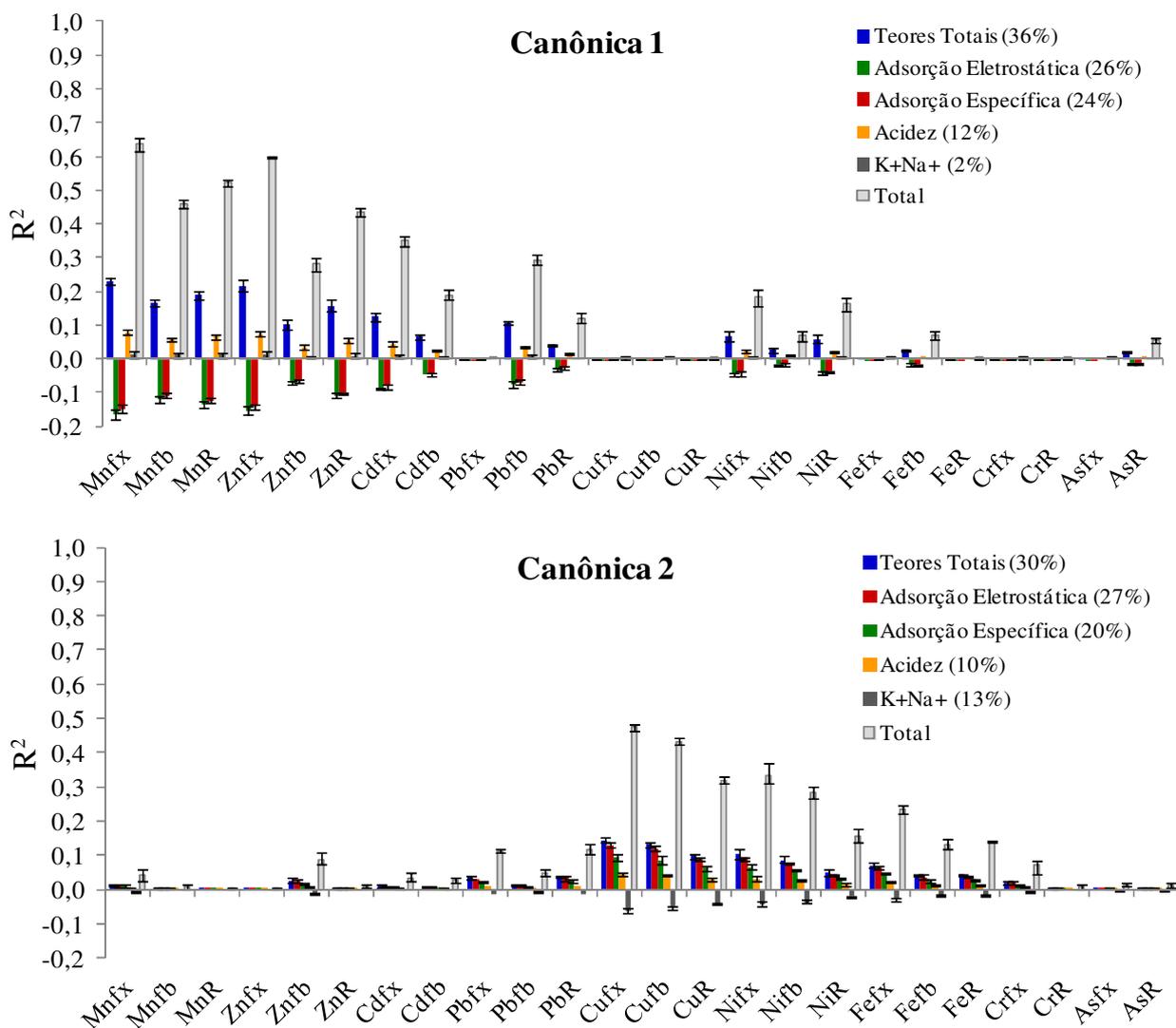


Figura 6 Desdobramento da Análise de Redundância Canônica identificando a contribuição relativa dos fatores de solo sobre o teor de metais pesados nas diferentes partes da planta de tabaco. Barra de erro representa as variações máximas e mínimas obtidas em função da múltipla imputação nos dez conjuntos de dados.

Trabalhando dados de campo em condições geológicas e edáficas bastante distinta, numa escala regional na França, Baize, Bellanger & Tomassone (2009) ao utilizarem a Análise de Correlação Canônica obtiveram dados que guardam, para alguns elementos, semelhança aos nossos resultados. Um efeito comum e preponderante para os teores de Mn, Cd e Pb no grão de trigo, foi reportado em uma mesma canônica, distinguindo de nossos dados pela variável Zn, que contrariamente aos nossos resultados, apresentou comportamento distinto desta canônica, predominando sua carga em outra variável canônica que também apresentou associação comum com o Mg, Ni e Mn.

O efeito do primeiro fator - *Teores Totais* - sugere que este esteja relacionado à fonte de suprimento direta destes elementos para as plantas, evidenciado pelas elevadas e preponderantes cargas dos teores pseudototais dos metais Zn, Mn, Pb, Cd e Ni neste fator (Tabela 3). Diversos trabalhos em condições de campo agrícola têm encontrado uma

importante associação entre os teores totais dos elementos no solo com os respectivos teores de Cd (Adams et al., 2004; Zaprjanova et al., 2010; Golia et al., 2007; Romkens et al., 2009; Romkens et al., 2011; Zhang et al., 2011), de Zn (Golia et al., 2007) e de Pb (Zaprjanova et al., 2010; Golia et al., 2007) nos vegetais.

O comportamento inversamente proporcional observado para o segundo fator, relacionado à adsorção eletrostática, tem sido evidenciado em condições de campo agrícola, sobre o teor Cd na planta como reportado na literatura pela relação inversa obtida entre a CTC e os teores de Cd em arroz (Romkens et al., 2009; Romkens et al., 2011).

O efeito da acidez do solo sobre os teores destes metais pesados na planta também é reportado em outros trabalhos em condições de campo agrícola para Cd (Zaprjanova et al., 2010; Romkens et al., 2009; Romkens et al., 2011; Golia et al., 2007; Golia et al., 2009), Mn (Golia et al., 2009), Zn (Golia et al., 2007; Golia et al., 2009) e Pb (Golia et al., 2007).

O segundo par canônico demonstra um comportamento comum preponderante entre os teores de Cu, Ni e Fe na planta que é explicado pela mesma interação dos fatores de solo (Figura 6). Magnitudes de explicação distintas, como ocorre no primeiro par canônico, são observadas em função do elemento e entre as diferentes partes da planta para um mesmo elemento. Os fatores *Teores Totais* e *Adsorção Eletrostática* apresentam uma magnitude semelhante de contribuição para os teores de Cu, Ni, e Fe na planta (30% e 27% respectivamente). Uma magnitude de menor grandeza que os dois primeiros fatores, mas ainda bastante expressiva, é observada pelo fator *Adsorção Específica* (20%). Os fatores K^+Na^+ e *Acidez* apresentaram magnitudes de contribuição para os teores destes metais na planta semelhantes entre si e menores que os demais fatores, respondendo, respectivamente, por 10% e 13% da variância dos metais na planta, associados à canônica 2, que é explicada pelos fatores de solo. Diferentemente do comportamento capturado no primeiro par canônico, os fatores *Adsorção Eletrostática* e *Adsorção Específica* contribuem de maneira diretamente proporcional aos teores de Cu, Ni e Fe nas plantas. Outra diferença marcante ao efeito capturado no primeiro par canônica está associada à maior magnitude de contribuição e ao sentido inversamente proporcional do fator K^+Na^+ sobre os teores de Cu, Ni e Fe nas plantas.

O efeito do fator *Teores Totais* sugere, como ocorre para o comportamento do primeiro par canônico, que este fator esteja relacionado à fonte de suprimento direta destes elementos para as plantas, marcada pelas elevadas cargas do Cu, Ni e Fe neste fator. A relação entre os teores totais de Cu no solo com os teores nas plantas tem sido reportado, em condições de campo agrícolas, por outros autores (Golia et al., 2007).

A relação positiva entre os teores de Cu, Ni e Fe na planta e os fatores *Adsorção Eletrostática* e *Adsorção Específica* sugere que estes fatores possam estar contribuindo como um "pool" biodisponível destes elementos, atuando, analogicamente, como um fator capacidade destes elementos no solo. Este efeito pode estar associado à matéria orgânica do solo, que apresenta valores de carga preponderantes e semelhantes nestes dois fatores (Tabela 3). Os complexos organometálicos podem diminuir a mobilidade dos íons metálicos no solo enquanto estes complexos estão associados à fase sólida do solo, mas podem aumentar a mobilidade quando dissolvidos na fase líquida do solo (Alloway, 1990).

O efeito negativo capturado na relação do fator K^+Na^+ com os teores de Cu, Ni e Fe na planta pode estar associado a um efeito inibidor na absorção destes elementos pela absorção de K e/ou Na. Este efeito somente poderia ser esperado em solos com uma grande amplitude nos teores destes elementos, como os teores de K disponíveis observados nas áreas avaliadas. Evidências na literatura corroboram com o efeito inibidor na absorção de Cu pela absorção de K (Alloway, 1990), no entanto não encontramos trabalhos que tenham relacionado o efeito inibidor do K e/ou do Na na absorção de Ni e Fe, devendo maiores avaliações serem realizadas para melhor compreender esta inter-relação existente.

A associação entre a acidez no solo e os teores de Cu, Ni e Fe na planta obtida em nossos resultados, encontra apoio em diversos dados da literatura em campo de cultivo, quando apontam relação inversa entre o pH e os teores de Cu (Golia et al., 2007; Golia et al., 2009), Ni (Golia et al., 2009) e Fe (Golia et al., 2009) em diferentes partes vegetais.

As variáveis Pb, As, Fe e Cr apresentaram uma magnitude de explicação relativamente baixa, com valores menores que 30% de variância explicada em um mesmo par canônico (Tabela 4 e Figura 6) o que vale dizer, que o seu comportamento nas partes consideradas da planta de tabaco é muito pouco associado aos fatores de solo avaliados.

Outros trabalhos de campo também têm reportado baixa explicação do teor de Pb na planta em função das variáveis de solo (Krauss et al., 2002; Zhao et al., 2004), tendo os autores atribuído este fato ao efeito de deposições atmosféricas de Pb. O efeito da contribuição atmosférica nos teores de chumbo nas plantas é favorecido quando outras fontes deste elemento é menor, como ocorre em solo não contaminados, dado o exemplo dos locais amostrados em nosso trabalho, em que o valor máximo de chumbo pseudototal no solo (66 mg kg^{-1}) foi inferior aos valores de prevenção (72 mg kg^{-1}) de qualidade do solo estabelecidos no Brasil (CETESB, 2005; CONAMA, 2009). Uma outra fonte de contribuição de Pb é a deposição via insumos agrícolas aplicados na parte aérea, podendo ser aportado de 0,04 a $0,06 \text{ g ha}^{-1}$ em função das concentrações mínimas e máximas de Pb nos insumos utilizados em lavouras de tabaco (Zoffoli et al., 2012; ver capítulo 1), o que representa de 1 a 33% da massa de chumbo encontrado nas folhas de tabaco nas concentrações mínimas ($0,18 \text{ g ha}^{-1}$) e máximas ($7,67 \text{ g ha}^{-1}$) obtidas nas áreas avaliadas, assumindo uma produção média de 2.500 kg de massa seca de folhas por hectare.

Outros autores têm reportado resultados com baixas explicações para a variância dos teores de Cr (Baize, Bellanger & Tomassone, 2009) e As (Zhang et al., 2011) nas plantas em função de variáveis do solo. Legind & Trapp (2010), avaliando diversos modelos de previsão da concentração de metais pesados em plantas de cenoura e alface, enfatizam a importância da contribuição atmosférica de Pb, Cd e As adotada por alguns modelos quando as plantas foram cultivadas em ambientes não contaminados, indicando a adoção deste parâmetro em modelos de predição. Com base no inventário realizado por Zoffoli et al. (2012) (ver capítulo 1) a aplicação de Cr e As via insumos utilizados na parte aérea pode chegar a quantidades, respectivamente, de $0,09$ e $0,03 \text{ g ha}^{-1}$, com os atuais insumos utilizados nas lavouras de tabaco na Região Sul do Brasil, podendo representar, respectivamente, até 21% e 97% da massa mínima obtida de Cr ($0,44 \text{ g ha}^{-1}$) e As ($0,03 \text{ g ha}^{-1}$) encontrados nas folhas de tabaco, assumindo uma produção média de 2.500 kg de massa seca de folhas por hectare. Cabe ressaltar que para o Cd as contribuições via aplicação de insumos na parte aérea (Zoffoli et al., 2012) não chegam a 2% da massa deste elemento contido nas folhas de tabaco.

A Análise Fatorial das variáveis de planta contribui para entender o comportamento comum destas variáveis. O objetivo nesta análise é a extração dos fatores de maneira mais parcimoniosa, que demonstre a estrutura dominante dos dados. Assim, foi considerado o critério de extração com 70% da variância acumulada, mantendo-se uma comunalidade final maior que 0,50, o que resultou na extração de 5 fatores de planta (Tabela 5).

Os elementos Pb, Cr, As e Fe na planta, diferentemente daqueles com boa explicação pelos fatores de solo (Mn, Zn, Cd, Cu e Ni), apresentam baixa associação entre as diferentes partes da planta e elevada associação entre eles em uma mesma parte da planta (Tabela 5). Isto sugere um efeito comum da fonte de suprimento daqueles elementos, porém de maneira diversa para os diferentes órgãos vegetais. Esta fonte de suprimento, pode ser uma fonte externa às condições edáficas, como a deposição atmosférica ou a aplicação de insumos agrícolas, discutidos anteriormente, ou ainda, ser proveniente do solo e a não relação entre os diferentes órgãos para um mesmo elemento se explicaria por fatores distintos da fonte de suprimento e que venham a afetar a relação de translocação e armazenamento, podendo ser

citado o efeito de diferentes cultivares, diferentes regimes pluviométricos e térmico, estágio de desenvolvimento no momento da capação, momento de colheita das folhas baixas e outros pontos que devem ser melhor elucidados. Outra prova circunstancial que reforça o efeito de translocação diferenciada é a baixa explicação até mesmo pelos teores desses elementos na raiz, órgão este que estaria menos sujeito aos efeitos de deposições atmosféricas.

Ao considerarmos os teores de chumbo na folha X, nenhuma relação poderia ser identificada com os fatores de solo, no entanto, para os teores de chumbo na folha B, uma explicação de 30% da variância pode ser explicado pelos fatores de solo. Outros autores também têm reportado diferentes respostas na relação de variáveis de solo de acordo com a parte da planta amostrada (Krauss et al., 2002; Wang et al., 2004; Zapryanova et al., 2010).

A interação entre as variáveis de solo que contribuem para a aquisição de metais pesados pelas plantas é muito complexa, principalmente quando se considera ambientes diversificados em condições de campo, fato este também reportado por outros autores como o trabalho de Baize, Bellanger & Tomassone (2009).

Modelos empíricos a serem realizados em trabalhos futuros devem considerar, de forma conjunta, além das condições edafo-geológicas, as condições de manejo dos insumos agrícolas, deposições atmosféricas, condições hídricas do solo, entre outras, de maneira a capturar efeitos simultâneos e múltiplos da complexa relação de transferência de metais pesados para as plantas.

Tabela 5. Valores de correlação significativa ($r > 0,25$; $p > 0,01$) entre as variáveis de planta e os cinco fatores extraídos pela Análise Fatorial obtida diretamente da matriz de correlação média, proveniente dos dez conjuntos de dados imputados e com a utilização do estimador de verossimilhança para a correlação das variáveis Asfb, Crfb e CdR que apresentaram percentual de dados censurados acima de 50%.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Comunalidade
Mnfx	0,86					0,78
Mnfb	0,84					0,72
Znfx	0,83					0,72
MnR	0,77				-0,25	0,71
Cdfx	0,76					0,65
ZnR	0,69					0,59
Cdfb	0,68					0,51
CdR	0,66				-0,26	0,55
Znfb	0,64	0,45				0,62
Cufb		0,91				0,87
Cufx		0,87				0,86
CuR		0,79		0,27		0,73
Nifx	0,41	0,58	0,48			0,75
Nifb	0,41	0,57	0,27		0,44	0,76
Fefx		0,31	0,88			0,87
Asfx			0,85			0,79
Pbfx			0,83			0,73
Crfx			0,66		0,35	0,61
AsR				0,86		0,81
FeR		0,29		0,79		0,74
CrR				0,71		0,55
PbR	-0,31			0,58		0,52
NiR	0,47	0,31		0,55		0,62
Crfb					0,79	0,65
Asfb					0,75	0,69
Fefb			0,33		0,67	0,65
Pfb	-0,43				0,67	0,68
Autovalor	6,5	5,7	2,8	1,9	1,7	
% da variância	24	21	11	7	6	
% acumulada	24	45	56	63	69	

4.6 CONCLUSÕES

O procedimento de múltipla imputação possibilita uma alternativa atraente para o tratamento dos dados censurados, evitando negligenciar variáveis importantes, em função dos baixos teores de muitos dos metais pesados estudados.

A parte da planta avaliada apresentou distintas respostas na identificação das condições de solo que afetam os teores de metais pesados na planta.

A variância dos teores na planta dos metais Mn, Zn, Cd que pode ser explicada pelos fatores de solo apresentam uma relação comum, e a contribuição em uma escala regional pode ser admitida como sendo maior e em sentido proporcional para a fator que governa os teores totais dos elementos no solo seguindo pelos fatores associados à adsorção eletrostática e à adsorção específica, que atuam em sentido inversamente proporcional, e por último o fator que governa a acidez do solo que também apresenta sentido proporcional aos teores destes metais na planta.

Um efeito comum dos fatores do solo também foi observado para a variância dos teores de Cu, Ni e Fe nas plantas. A contribuição em uma escala regional pode ser admitida como sendo maior e em sentido proporcional para os fatores que governam os teores totais dos elementos no solo e a adsorção eletrostática do solo, seguidos pelo fator que governa a adsorção específica, que também atua em sentido proporcional, e por último os fatores que governam a acidez do solo (proporcional) e os teores de K e Na trocáveis no solo que apresentou comportamento inversamente proporcional aos teores destes metais na planta.

A variância no teor de Pb na planta, que apresentam associação aos fatores de solo, é extremamente variável em função da parte vegetal avaliada.

A variância dos teores de Cr e As na planta não pode ser capturada por nenhum dos fatores de solo avaliados.

4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS ML, ZHAO FJ, MCGRATH SP, NICHOLSON FA, CHAMBERS, BJ. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties. *Journal of Environmental Quality* 2004; 33:532-541.
- ALLOWAY BJ. Soil processes and the behavior of metals. p.29-39. In: Alloway BJ (Ed.). *Heavy metals in soils*. Glasgow:Blackie, 1990. 339p.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC N0 105, 2001. Disponível em: Acesso em: 01/08/2006.
- ARAIN MB, KAZI TG, JAMALI MK, JALBANI N, AFRIDI HI, KANDHRO GA, ANSARI R, SARFRAZ RA. Hazardous impact of toxic metals on tobacco leaves grown in contaminated soil by ultrasonic assisted pseudo-digestion: Multivariate study. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 155:216–224.
- ARAÚJO WS, AMARAL-SOBRINHO NMB, MAZUR N, GOMES PC. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 2002; 26:17-27.
- BAIZE D, BELLANGER L, TOMASSONE R. Relationships between concentrations of trace metals in wheat grains and soil. *Agronomy for Sustainable Development* 2009; 29:297–312.
- BAKER DE. Copper. p.151-176. In: Alloway BJ (Ed.). *Heavy metals in soils*. Glasgow:Blackie, 1990. 339p.
- BALLESTA RJ, BUENO PC, RUBÍ JAM, GIMÉNEZ RG. Niveles de fondo geoquímico e influencia del marco geológico en las concentraciones edafogeoquímicas de base de suelos seleccionados de Castilla-La Mancha. *Estudios Geológicos* 2010; 66(1):123-130.
- BERROW ML, STEIN WM. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. *Analyst* 1983; 108:277-285.
- BRASIL. Boletim Técnico N.º 30. Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado do Rio Grande do Sul. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária – Ministério da Agricultura. Recife, 1973.
- 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* 2010; 160: 131-142.
- CATTELL RB. The scree test for the number of factors. *Mult Behav Res* 1966; 1:245–276.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, “Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências” – Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf Acesso em: 15 fev, 2006.
- CHIBA M, MASIRONI R. Toxic and trace elements in tobacco and tobacco smoke. *Bulletin of the World Health Organization* 1992;70:269–275.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO-RS/SC, Recomendações de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, 3 ed. Passo Fundo: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo-Núcleo Regional Sul, 1995, 224 p.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução Nº 420/2009 – “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.” - Data da legislação: 28/12/2009 - Publicação DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84 Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm> Acesso em: 15 fev, 2010.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo. Disponível em: <http://geobank.sa.cprm.gov.br/> Acesso em: 18 abr, 2009.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos, 2 ed. Rio de Janeiro, 2006, 306p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solos, 2ªed, Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997, 214p.

EUSTERHUES K, RUMPEL C, KLEBER M, KOGEL-KNABNER I. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry* 2003; 34:1591–1600.

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

FADIGAS FS. Estimativa das concentrações naturais (pseudototal) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada. Seropédica. UFRRJ, 2002. 116p. Tese Doutorado

FERREIRA SAD, SANTANA DP, FABRIS JD, CURI C, NUNES FILHO E, COEY JMD. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do estado de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo* 1994; 18:167-174.

FISCHER L, BRÜMMER GW, BARROW NJ. Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: adsorption and diffusion processes. *European Journal of Soil Science* 2007; 58:1304–1315.

FONTES MPF, GOMES PC. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry* 2003; 18:795–804.

FONTES MPF, MATOS AT, COSTA LM, NEVES JCL. Competitive adsorption of zinc, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 2000; 31:2939–2958.

FONTES MPF, SANTOS GC. Lability and sorption of heavy metals as related to chemical, physical and mineralogical characteristics of highly weathered soils. *Journal Soil Sediments* 2010; 10:774–786.

GALAŻYN-SIDORCZUK M, BRZÓSKA MM, MONIUSZKO-JAKONIUK J. Estimation of Polish cigarettes contamination with cadmium and lead, and exposure to these metals via smoking. *Environmental Monitoring and Assessment* 2008; 137:481–493.

GANSER GH, HEWETT P. An accurate substitution method for analyzing censored data. *J Occup Environ Hyg* 2010; 7(4):233-244.

GIACOMINO A, ABOLLINO O, MALANDRINO M, MENTASTI E. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A Review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques. *Analytica Chimica Acta* 2011; 688:122–139.

- GOLIA EE, DIMIRKOU A, MITSIOS IK. Accumulation of metals on tobacco leaves (primings) grown in an agricultural area in relation to soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2007; 79:158–162.
- GOLIA EE, DIMIRKOU A, MITSIOS IK. Heavy metal concentration in tobacco leaves in relation to their available soil fractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 2009; 40:106–120.
- GOMES PC, FONTES MPF, SILVA AG, MENDONÇA ES, NETTO AR. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal* 2001; 65:1115–1121.
- HAIR JR JF, ANDERSON RE, TATHAM RL, BLACK WC. *Multivariate data analysis*. Pearson Prentice Hall, 2006, Sixth Edition.
- HEALTH CANADA. Official Method T-306 Determination of Ni, Pb, Cd, Cr, As, Se and Hg in Whole Tobacco. 1999. Disponível em : <http://www.hc-sc.gc.ca> Acesso em: 01 out, 2010.
- HELSEL DR, LEE LR. Analysis of environmental data with nondetects: statistical methods for censored environmental data. Continuing Education Workshop at the Joint Statistical Meetings American Statistical Association. Seattle, Washington. 2006. 30p.
- HELSEL DR. Fabricating data□: How substituting values for nondetects can ruin results , and what can be done about it. *Chemosphere* 2006; 65:2434–2439.
- INDA JUNIOR AV, BAYER C, CONCEIÇÃO PC, BOENI M, SALTON JC, TONIN AT. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. *Ciência Rural* 2007; 37(5):1301–1307.
- KELLER C, MARCHETTI M, ROSSI L, LUGON-MOULIN N. Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium-contaminated agricultural soils: a pot experiment. *Plant and Soil* 2005; 276:69-84.
- KIEKENS L. Zinc. p.261-279. In: Alloway BJ (Ed.). *Heavy metals in soils*. Glasgow:Blackie, 1990. 339p.
- KOWALSKI R, WIERCINSKI J. Mercury content in smoke and tobacco from selected cigarette brands. *Ecological Chemistry and Engineering* 2009; 16(S2):155–162.
- KRAUSS M, WILCKE W, KOBZA J, ZECH W. Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions. *Journal of Plant Nutrition And Soil Science* 2002; 165:3-8.
- LEE LR. NADA: Nondetects And Data Analysis for environmental data. R package version 1.5-3. 2010. Disponível em : <http://cran.r-project.org/src/contrib/Archive/NADA/>. Acessado em: 16/08/2011.
- LEGIND CN, TRAPP S. Comparison of prediction methods for the uptake of As , Cd and Pb in carrot and lettuce. *SAR and QSAR in Environmental Research* 2010; 21(5-6):513–525.
- LUGON-MOULIN N, MARTIN F, KRAUSS MR, RAMEY PB, ROSSI L. Arsenic concentration in tobacco leaves: A study on three commercially important tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) types. *Water Air and Soil Pollution* 2008; 192:315–319.
- LUGON-MOULIN N, MARTIN F, KRAUSS MR, RAMEY PB, ROSSI L. Cadmium concentration in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) from different countries and its relationship with other elements. *Chemosphere* 2006; 63:1074–1086.
- MAIZ I, ARAMBARRI I, GARCIA R, MILLÁN E. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution* 2000; 110:3–9.

- MCKENZIE RM. The Adsorption of Lead and Other Heavy Metals on Oxides of Manganese and Iron. *Australian Journal of Soil Research* 1980; 18:61-73.
- MINER GS, GUTIERREZ R, KING LD. Soil factors affecting plant concentrations of cadmium, copper, and zinc on sludge-amended soils. *J Environ Qual* 1997; 26:989-994.
- MOREIRA CS, ALLEONI LRF. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Sci Agric* 2010; 67(3):301-307.
- MURTY KSN, TJELL JC, GOPALACHARI NC. Lead and cadmium content of Indian flue-cured tobacco. *Plant and Soil* 1986; 95:281-284.
- NASH MS, CHALLOUD DJ. Multivariate analyses (Canonical Correlation Analysis and Partial Least Square, PLS) to model and assess the association of landscape metrics to surface water chemical and biological properties using Savannah River Basin Data. Tech. Rep. EPA/600-R-02-091, Las Vegas, Nev, USA, 2002.
- NIST - National Institute of Standards & Technology. Certificate of Analysis - Standard Reference Material® 2709a San Joaquin Soil. Gaithersburg, MD, USA, 2009.
- OLIVEIRA FHT, NOVAIS RF, SMYTH TJ, NEVES JCL. Comparisons of phosphorus availability between anion exchange resin and Mehlich-1 extractions among Oxisols with different capacity factors. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 2000; 31:615-630.
- OLIVEIRA TS, COSTA LM. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do triângulo mineiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 2004; 28:785-796.
- PÉREZ-BERNAL JL, AMIGO JM, FERNÁNDEZ-TORRES R, BELLO MA, CALLEJÓN-MOCHÓN M. Trace-metal distribution of cigarette ashes as marker of tobacco brands. *Forensic Science International* 2011; 204:119-125.
- PIERANGELI MAP, GUILHERME LRG, CURI N, COSTA ETS, LIMA JM, MARQUES JJGSM, FIGUEIREDO LFP. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. *R Bras Ci Solo* 2007; 31:819-826.
- REIMANN C, FILZMOSE P, GARRETT RG. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry* 2002; 17:185-206.
- ROMKENS PFAM, BRUS DJ, GUO HY, CHU CL, CHIANG CM, KOOPMANS GF. Impact of model uncertainty on soil quality standards for cadmium in rice paddy fields. *Science of the Total Environment* 2011; 409:3098-3105.
- ROMKENS PFAM, GUO HY., CHU CL, LIU TS, CHIANG CF, KOOPMANS GF. Prediction of Cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. *Environmental Pollution* 2009; 157:2435-2444.
- ROVERS H, CAMARGO OA, VALADARES JMAS. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 1983; 7(3):217-220,
- RUBIN DB. *Multiple Imputation for Nonresponse in Surveys*. John Wiley, New York. 1987.
- SADIQ M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution* 1997; 93:117-136.
- SANTOS OS, ESTEFANEL V, VILANI SA. Situação nutricional da cultura do fumo no Rio Grande do Sul. *Revista do Centro de Ciências Rurais* 1990; 20(1-2):155-163.
- SANTOS RD, LEMOS RC, SANTOS HG, KER JC, ANJOS LHC. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*, 5 ed, Viçosa: SBCS, 2005, 100p.
- SAS Institute Inc. 2010. *SAS OnlineDoc® 9.2*. Cary, NC: SAS Institute Inc.

SILVEIRA D, VENCATO A, SANTOS C, REETZ ER, CARVALHO C, CORRÊA S, KIST BB, POLL H, BELING R. R. Anuário brasileiro do tabaco 2010 – Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2010. 160 p.

SMITH CJ, LIVINGSTON SD, DOOLITTLE DJ. An international literature survey of “IARC Group I carcinogens” reported in mainstream cigarette smoke. *Food and Chemical Toxicology* 1997; 35:1107–30.

SMITH KA. Manganese and cobalt. p.197-221. In: Alloway BJ (Ed.). *Heavy metals in soils*. Glasgow:Blackie, 1990. 339p.

THORNTON I. *Metals in the global environment: Facts and misconceptions*. Ottawa:ICME, 1995. 103p.

TIAN Y, WANG X, LUO J, YU H, ZHANG H. Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field-cultivated rice. *Environmental Science & Technology* 2008; 42:7649–7654.

TORJUSSEN W, ZACHARIASEN H, ANDERSEN I. Cigarette smoking and nickel exposure. *Journal of Environmental Monitoring* 2003; 5:198–201.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. USEPA 6010C Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>> Acesso em: 15 mar, 2008.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. USEPA 7000B Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>> Acesso em: 15 mar, 2008.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. USEPA 7062A Antimony and Arsenic (Atomic Absorption, Borohydride Reduction) Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>> Acesso em: 15 mar, 2008.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. USEPA 7471B, Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique) Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>> Acesso em: 15 mar, 2008.

VI REUNIÃO DE CORRELAÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DE LEVANTAMENTOS DE SOLOS RS-SC-PR COLOMBO-PR 2000. Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Colombo: EMBRAPA Florestas / Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos / Campinas: IAC, 2000. 222p.

VIII RCC - REUNIÃO NACIONAL DE CORRELAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS (SANTA CATARINA). Guia de Campo. 2008. 199 p.

WAGAI R, MAYER LM. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007; 71:25–35.

WAGNER GJ, YEARGAN R. Variation in cadmium accumulation potential and tissue distribution of cadmium in tobacco. *Plant Physiology* 1986; 82: 274-279.

WANG X-P, SHAN X-Q, ZHANG S-Z, WEN B. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere* 2004; 55:811–822.

WATANABE T, KASAHARA M, NAKATSUKA H, IKEDA M. Cadmium and lead contents of cigarettes produced in various areas of the world. *Science of the Total Environment* 1987; 66:29-37.

YE R, WRIGHT AL. Multivariate analysis of chemical and microbial properties in histosols as influenced by land-use types. *Soil & Tillage Research* 2010; 110:94-100.

ZAPRJANOVA P, DOSPATLIEV L, ANGELOVA V, IVANOV K. Correlation between soil characteristics and lead and cadmium content in the aboveground biomass of Virginia tobacco. *Environmental Monitoring and Assessment* 2010; 163(1-4):253-261.

ZAYED AM, TERRY N. Chromium in the environment□: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil* 2003; 249:139–156.

ZHANG H, LUO Y, SONG J, ZHANG H, XIA J, ZHAO Q. Predicting As, Cd and Pb uptake by rice and vegetables using field data from China. *Journal of Environmental Sciences* 2011; 23(1):70–78.

ZHAO FJ, ADAMS ML, DUMONT C, MCGRATH SP, CHAUDRI AM, NICHOLSON FA, CHAMBERS BJ, SINCLAIR AH. Factors affecting the concentrations of lead in British wheat and barley grain. *Environmental Pollution* 2004; 131:461-468.

ZOFFOLI HJO, AMARAL-SOBRINHO NMB, ZONTA E, LUISI MV, 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; On line version. DOI 10.1007/s10661-012-2721-y.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Os insumos utilizados nas lavouras de tabaco brasileiras proporcionam, de maneira geral, para os principais metais pesados não essenciais às plantas, aporte menor que a maioria das lavouras em diversas regiões do mundo reportada pela literatura internacional. Os fertilizantes são as principais fontes para entradas anuais de metais pesados no atual sistema produtivo de tabaco na Região Sul do Brasil. Os substratos analisados que apresentaram vermiculita em sua composição são importantes fontes de entrada de Cr e Ni no atual sistema produtivo de tabaco na Região Sul do Brasil. Os pesticidas aplicados, diretamente, na parte aérea das plantas de tabaco contribuem pouco para entrada de metais pesados, não essenciais às plantas.

Na avaliação de métodos para manipulação de dados censurados, dentre os métodos utilizados, não se pode esperar desempenho menor que um erro na escala logarítmica de $\sigma=\pm 30\%$ e $\mu=\pm 20\%$ e no erro na escala original σ e $\mu=\pm 10\%$ e $P_{0,95}=\pm 20\%$ para variáveis com mais de 45% dos dados censurados. Os métodos de deleção (Del), substituição por zero (Zero) e pelo limite analítico (L) apresentaram-se altamente tendenciosos e imprecisos não sendo recomendado o seu uso, em nenhuma condição, para a estimativa da média aritmética, do desvio padrão e do percentil 95, tanto na escala original quanto na escala transformada para logaritmo. Os métodos de substituição pela metade do limite analítico (L/2) e por intervalos constantes entre zero e o limite analítico (Inter), de uma maneira geral, também demonstraram serem tendenciosos e imprecisos, tanto na escala original quanto na escala transformada para logaritmo. Porém, quando as variáveis apresentaram desvio padrão geométrico elevado, ou seja, próximo de 3 ou superior, estes métodos foram pouco tendenciosos e bastante precisos para a estimativa da média aritmética e do desvio padrão na escala original, restringindo seu uso a variáveis com estas características, em que seu desempenho pode ser até mesmo superior aos dos demais métodos. O método de substituição pelo limite analítico dividido por raiz quadrada de dois ($L/\sqrt{2}$), demonstrou desempenho semelhante aos métodos paramétricos, com baixa tendência e elevada precisão na escala original dos dados. Exceção ocorre para este método na estimativa do desvio padrão na escala logarítmica e consequentemente na determinação do percentil 95 parametricamente, assumindo uma distribuição Log-normal, sendo seu uso não apropriado para estas condições. O método da Semi-variância da mediana, demonstrou desempenho semelhante aos demais métodos paramétricos, sendo uma opção relativamente simples e fácil de execução. Os métodos paramétricos apresentaram comportamento semelhante, sendo de modo geral pouco tendenciosos e com boa precisão. Dentre os métodos paramétricos, o método Beta substituição demonstrou-se menos sensível às variações no desvio padrão geométrico e no ajuste da normalidade das variáveis. O procedimento de múltipla imputação pelo método da Semi-V possibilita uma alternativa atraente para o tratamento dos dados censurados, evitando negligenciar variáveis importantes, em função dos baixos teores de muitos dos metais pesados estudados.

Considerando os metais pesados no contexto da relação solo-planta, a parte da planta avaliada apresentou distintas respostas na identificação das condições de solo que afetam os teores de metais pesados na planta. A variância dos teores na planta dos metais Mn, Zn, Cd, que pode ser explicada pelos fatores de solo, apresenta uma relação comum. A contribuição em escala regional pode ser admitida como sendo maior e em sentido proporcional para o fator que governa os teores totais dos elementos no solo, seguida pelos fatores associados à

adsorção eletrostática e à adsorção específica, atuando em sentido inversamente proporcional. Por último o fator que governa a acidez do solo que também apresenta sentido proporcional aos teores destes metais na planta. Um efeito comum dos fatores do solo também foi observado para a variância dos teores de Cu, Ni e Fe nas plantas. A contribuição em uma escala regional pode ser admitida como sendo maior e em sentido proporcional para os fatores que governam os teores totais dos elementos no solo e a adsorção eletrostática do solo, seguidos pelo fator que governa a adsorção específica, que também atua em sentido proporcional, e por último os fatores que governam a acidez do solo (proporcional) e os teores de K e Na trocáveis no solo que apresentou comportamento inversamente proporcional aos teores destes metais na planta. A variância no teor de Pb na planta, que apresentam associação aos fatores de solo, é extremamente variável em função da parte vegetal avaliada. A variância dos teores de Cr e As na planta não pode ser capturada por nenhum dos fatores de solo avaliados.