

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

DISSERTAÇÃO

**Fracionamento Geoquímico de Zn, Ni e Cd em Solos
da Região Serrana – RJ: Valores de Referência de
Biodisponibilidade e Avaliação da Contaminação em
Áreas Cultivadas com Hortaliças de Folha**

Rayana da Rocha Sarmento

2022



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

**FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE ZN, NI E CD EM SOLOS DA
REGIÃO SERRANA – RJ: VALOR DE REFERÊNCIA DE
BIODISPONIBILIDADE E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM
ÁREAS CULTIVADAS COM HORTALIÇAS DE FOLHA**

RAYANA DA ROCHA SARMENTO

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação da Professora
Erica Souto Abreu Lima

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

Seropédica, RJ
Julho de 2022



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA (CIÊNCIAS DO SOLO)



**HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 32 / 2022 - CPGACS
(12.28.01.00.00.00.27)**

Nº do Protocolo: 23083.041576/2022-73

Seropédica-RJ, 06 de julho de 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

RAYANA DA ROCHA SARMENTO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 06/07/2022.

(Assinado digitalmente em 06/07/2022 21:18)
NELSON MOURA BRASIL DO AMARAL SOBRINHO
DAS (11.39.00.35)
Matrícula: 387263

(Assinado digitalmente em 07/07/2022 07:54)
FARLEY ALEXANDRE DA FONSECA BREDAS
CPF: 106.945.737-01

(Assinado digitalmente em 06/07/2022 20:07)
FABIANA SOARES DOS SANTOS
CPF: 052.334.817-74

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **32**, ano: **2022**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, data de emissão: **06/07/2022** e o código de verificação: **d7f408a05b**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S246f Sarmento, Rayana da Rocha, 1995-
Fracionamento Geoquímico de Zn, Ni e Cd em Solos da Região Serrana –
RJ: Valores de Referência de Biodisponibilidade e Avaliação da Contaminação
em Áreas Cultivadas com Hortaliças de Folha/Rayana da Rocha Sarmento. –
Seropédica, 2022.
88 f. : il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Coorientadora: Erica Souto Abreu Lima.

Dissertação (Mestrado). – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Programa de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo, 2022.

1. Metais pesados. 2. Biodisponibilidade. 3. Índice de poluição. 4. Índice de
biodisponibilidade. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-, orient.
II. Lima, Erica Souto Abreu, 1984-, orient. III. Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo IV.
Título.

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

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família. Devo a eles tudo o que sou e conquistei. Serei eternamente grata.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela proteção, oportunidades e méritos alcançados.

Aos meus avós e a minha mãe, Jorge, Nora Lúcia e Monica, que são a minha maior inspiração de vida e que sempre acreditaram na educação como uma forma de aprimoramento humano. Tenho muita gratidão a vocês, pelo incentivo e amor incondicional. Agradeço pela transmissão de valores, ética e caráter. Aprendi com vocês, o valor do respeito ao próximo e a ter força, coragem e dignidade.

A minha irmã, Milena, por sempre me apoiar, incentivar e por me ajudar em todos os momentos da vida.

Ao meu orientador Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, pela orientação e ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento profissional e por todo o empenho e ajuda na finalização dessa dissertação.

A minha coorientadora Erica Souto Abreu Lima, por todos os ensinamentos, ajuda e paciência na coorientação dessa dissertação.

Aos membros da banca, Dra. Fabiana Soares dos Santos e Dr. Farley Alexandre da Fonseca Breda, que aceitaram participar da minha banca de defesa de dissertação, assim como pelas contribuições.

A Gabriela da Rocha Saldanha, pela amizade e por ter dividido comigo a experiência de se fazer o mestrado durante uma pandemia.

A Marinete, Tâncio e todos os estagiários do Laboratório de Química e Poluição do Solo, pela amizade e agradável companhia.

A Dra. Adriana França, aos membros da secretaria, Marquinho, Michele e Vagner e a todos os funcionários do Departamento de Solos, pela atenção e excelência em seus trabalhos.

Muito Obrigada!

RESUMO GERAL

SARMENTO, Rayana da Rocha. **Fracionamento Geoquímico de Zn, Ni e Cd em Solos da Região Serrana – RJ: Valores de Referência de Biodisponibilidade e Avaliação da Contaminação em Áreas Cultivadas com Hortaliças de Folha.** 2022. 88 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2022.

Na Região Serrana do Rio de Janeiro, o aumento dos teores de metais pesados no solo causado pelo uso intensivo de agroquímicos e adubos orgânicos, pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente e reduzir a produtividade e a qualidade das hortaliças cultivadas. Para essa região, o presente trabalho teve como objetivos: estabelecer os valores de referência de biodisponibilidade (VRB) para Zn, Ni e Cd e fazer uma avaliação da contaminação por esses três metais, de áreas cultivadas com hortaliças de folha, com base nos valores de referência de qualidade e de biodisponibilidade. No primeiro capítulo, para o estabelecimento dos VRBs, foram coletadas amostras de solo em áreas de baixa atividade antrópica, com cobertura de mata e pastagem extensiva, na profundidade de 0-20 cm. A determinação dos teores pseudototais foi realizado pelo método EPA 3051A, e o fracionamento geoquímico pelo método BRC modificado. Os extratos foram analisados em aparelho Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Foi verificado, através dos resultados obtidos para atributos de solo e teores de Cd, Zn e Ni, de áreas de mata e de pastagem, que não há diferença significativa entre os dados avaliados, indicando que ambas as coberturas podem ser utilizadas para determinar os VRQs e VRBs. Os VRBs para Zn, Ni e Cd foram estabelecidos pelo percentil 75, para três grupos de solos. Os VRBs para G1 foram de: 4,52 para Zn; 0,59 para Ni, e 0,01 para Cd; para G2 foram de: 8,81 para Zn; 0,55 para Ni, e 0,08 para Cd; e para G3 de: 5,18 para Zn; 0,65 para Ni, e 0,03 para Cd. No segundo capítulo, utilizaram-se os índices de poluição (IP) e de biodisponibilidade (IB) para avaliação do grau de contaminação e dos riscos associados à transferência desses três metais para as hortaliças de folhas. Foram coletadas 205 amostras de solo (0-20) e de hortaliças de folha (couve comum, alface e salsa). Os teores pseudototais de Cd, Zn e Ni foram determinados pelo o método USEPA 3050B e o fracionamento geoquímico pelo método BCR. As hortaliças coletadas foram analisadas para determinação, desses três metais, pelo método USEPA 3050. Os índices de poluição (IP) e de biodisponibilidade (IB) foram calculados com base nos VRQs e VRBs estabelecidos para a Região Serrana. A análise de agrupamento a partir dos teores pseudototais de Cd, Zn e Ni, determinou a formação de 2 grupos. Os IPs no G1 caracterizaram uma severa contaminação para Zn, Ni e Cd. Para o G2, somente para o Cd foi observada uma severa contaminação. Com relação ao IBs, no G1 para o Cd foi verificado um valor muito elevado, entretanto para Zn e Ni esses valores foram muito baixos. Os resultados obtidos apontam, para as áreas de produção de hortaliças de folha, elevados riscos de transferência de Cd para cadeia alimentar. Dentre as hortaliças folhosas cultivadas na região, a couve apresentou teores médios de Cd acima do o limite máximo estabelecido por agência regulatória brasileira. Os valores de ingestão diária estimada (IDE) para Cd, Zn e Ni foram baixos devido ao baixo consumo médio dessas hortaliças no Brasil. De igual forma, os valores de coeficiente de risco alvo não-cancerígeno foram considerados toleráveis ($THQ < 1$), ao analisar-se os elementos e cenários possíveis.

Palavras chave: Metais pesados. Biodisponibilidade. Índice de poluição. Índice de biodisponibilidade.

GENERAL ABSTRACT

SARMENTO, Rayana da Rocha. **Geochemical Fractionation of Zn, Ni and Cd in Soils of the Serrana Region – RJ: Reference Values of Bioavailability and Assessment of Contamination in Areas Cultivated with Leaf Vegetables.** 2022. 88 p. Dissertation (Master in Agronomy, Soil Science). Agronomy Institute, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

In the mountainous region of Rio de Janeiro, the increase in the levels of heavy metals in the soil caused by the intensive use of agrochemicals and organic fertilizers can cause serious damage to the environment and reduce the productivity and quality of cultivated vegetables. For this region, the present work had as objectives: to establish the bioavailability reference values (VRB) for Zn, Ni and Cd and to evaluate the contamination, by these three metals, of areas cultivated with leafy vegetables, based on the quality and bioavailability reference values. In the first chapter, for the establishment of VRBs, soil samples were collected in areas of low human activity, with forest cover and extensive pasture, at a depth of 0-20 cm. The determination of the pseudototal contents was carried out by the EPA 3051A method, and the geochemical fractionation by the modified BCR method. The extracts were analyzed in an Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP-OES) device. It was verified, through the results obtained for soil attributes and Cd, Zn and Ni contents, of forest and pasture areas, that there is no significant difference between the evaluated data, indicating that both covers can be used to determine the VRQs and VRBs. The VRBs for Zn, Ni and Cd were established at the 75th percentile for three soil groups. The VRBs for G1 were: 4.52 for Zn; 0.59 for Ni, and 0.01 for Cd; for G2 they were: 8.81 for Zn; 0.55 for Ni, and 0.08 for Cd; and for G3 of: 5.18 for Zn; 0.65 for Ni, and 0.03 for Cd. In the second chapter, pollution indexes (PI) and bioavailability (BI) were used to assess the degree of contamination and risks associated with the transfer of these three metals to leafy vegetables. A total of 205 soil samples (0-20) and leafy vegetables (common cabbage, lettuce and parsley) were collected. The pseudototal contents of Cd, Zn and Ni were determined by the USEPA 3050B method and geochemical fractionation by the BCR method. The vegetables collected were analyzed for the determination of these three metals, using the USEPA 3050 method. The pollution (IP) and bioavailability (IB) indices were calculated based on the VRQs and VRBs established for the Mountain Region. The cluster analysis from the pseudototal contents of Cd, Zn and Ni, determined the formation of 2 groups. The IPs in G1 characterized a severe contamination for Zn, Ni and Cd. For G2, only for Cd a severe contamination was observed. Regarding BIs, in G1 for Cd a very high value was verified, however for Zn and Ni these values were very low. The results obtained indicate, for the areas of leafy vegetables production, high risks of Cd transfer to the food chain. Among the leafy vegetables grown in the region, cabbage showed average Cd levels above the maximum limit established by the Brazilian regulatory agency. The estimated daily intake (IDE) values for Cd, Zn and Ni were low due to the low average consumption of these vegetables in Brazil. Likewise, the non-cancerous target risk coefficient values were considered tolerable ($THQ < 1$), when analyzing the elements and possible scenarios.

Keywords: Heavy metals. Bioavailability. Pollution index. Bioavailability index.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Fontes naturais e antropogênicas de Zn, Ni e Cd e suas formas mais comuns nos resíduos (retirado de ADRIANO 2001).....	4
Tabela 2. Posição dos elementos químicos, estudados neste trabalho, na Lista Prioritária das Substâncias Perigosas (retirado de ATSDR 2019).....	5
Tabela 3. Valores orientadores para solo (mg kg^{-1}).....	15
Tabela 4. Taxas de recuperação dos teores de Zn, Ni e Cd obtidos por meio da digestão de amostra certificada (SRM 2709a “San Joaquin Soil”).....	21
Tabela 5. Valores médios, desvio padrões, mediana, valores máximos e mínimos de parâmetros de fertilidade dos solos de áreas de mata e de pastagem.....	26
Tabela 6. Valores médios, desvio padrão, mediana, valores máximos e mínimos dos teores pseudototais (Total), biodisponíveis (Bio) e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais (P.Bio) dos elementos Zn, Ni e Cd de amostras de solos de áreas de mata, de pastagem e de ambas as áreas (total).....	28
Tabela 7. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis números de grupos formados pela análise de agrupamento para os solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.....	41
Tabela 8. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo para as subamostras de treinamento.....	42
Tabela 9. Funções discriminantes de classificação para solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.....	42
Tabela 10. Valores de referência de biodisponibilidade para os elementos Cd, Ni e Zn nos três grupos de solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.....	44
Tabela 11. Taxa de recuperação de Cd, Zn e Ni em amostras de solos de referência padrão NIST SEM 2709 ^a (San Joaquin Soil), obtido pelo método EPA 3050B.....	53
Tabela 12. Classificação da contaminação pelo índice de poluição (WU, et. al, 2015).....	54
Tabela 13. Classificação da contaminação pelo índice de biodisponibilidade (WU, et. al, 2015).....	54
Tabela 14. Taxa de recuperação de metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - Tomato Leaves, obtido pelo método USEPA 3050.....	55
Tabela 15. Validação Cruzada.....	60
Tabela 16. Estatística descritiva dos atributos químicos dos solos e dos teores pseudototais de Fe, Mn, Al, Ni, Zn e Cd.....	62
Tabela 17. Estatística descritiva dos teores de Cd, Ni e Zn nas diferentes frações geoquímicas.....	65
Tabela 18. Estatística descritiva da porcentagem de Cd, Ni e Zn em relação ao teor pseudototal nas diferentes frações geoquímicas.....	66
Tabela 19. Estatística descritiva do índice de biodisponibilidade e do índice de poluição de Cd, Ni e Zn.....	67
Tabela 20. Teores de Cd, Zn e Ni em hortaliças in natura (mg kg^{-1} massa fresca); valores estimados de ingestão diária, expresso em mg kg^{-1} de peso corporal (p.c.) dia^{-1} ; e coeficiente de risco-alvo não cancerígeno (THQ), considerando-se indivíduos adultos e crianças. Seropédica, UFRRJ, 2022.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Médias padronizadas dos parâmetros de fertilidade e dos teores pseudototais (Total), percentual biodisponível (%Biodisp) e percentual da fração associadas à matéria orgânica (%F4) em relação aos teores pseudototais dos elementos Ni, Cd e Zn de amostras de solos de áreas de mata, de pastagem e de ambas as áreas (total).....	25
Figura 2. Distribuição média percentual de Zn, Ni e Cd nas frações químicas: hidrossolúvel (F1); trocável a pH 5,0 (F2); ligada a óxidos de Fe e Mn(F3); ligada a matéria orgânica (F4), e residual (F5) de amostras de solos de áreas com cobertura de mata (M) e de pastagem (P).	29
Figura 3. Gráficos Box Plot do teor de Zn, Ni e Cd pseudototal nos solos com cobertura de mata e de pastagem extensiva.....	31
Figura 4. Gráficos Box Plot do teor de Zn, Ni e Cd biodisponível nos solos com mata e com pastagem.	32
Figura 5. Distribuição média percentual dos teores de Zn, Ni e Cd nas frações: hidrossolúvel (F1); trocável a pH 5,0 (F2); ligada a óxidos de Fe e Mn (F3) ligada a matéria orgânica (F4), e residual (F5) considerando todo o conjunto amostral (Mata + Pastagem).	33
Figura 6. Análise de componentes principais (ACP) do Zn biodisponível (BioZn) e pseudototal (ZnPST) relacionado aos atributos do solo e do relevo (A) e a biodisponibilidade com a distribuição das frações químicas (B).	34
Figura 7. Análise de componentes principais (ACP) do Ni biodisponível e pseudototal relacionado aos atributos do solo e do relevo (A) e a biodisponibilidade relacionada com a distribuição das frações químicas (B).	35
Figura 8. Análise de componentes principais (ACP) do Cd biodisponível e pseudototal relacionado aos atributos do solo e do relevo (A) e a biodisponibilidade relacionada com as frações químicas (B).....	36
Figura 9. Mapa de Altimetria (Fonte: Guimarães, 2020).	37
Figura 10. Mapas da distribuição total, biodisponível, não biodisponível e ligado a matéria orgânica de Zn na área estudada.	38
Figura 11. Mapas da distribuição total, biodisponível, não biodisponível e ligado a matéria orgânica de Ni na área estudada.	39
Figura 12. Mapas da distribuição total, biodisponível, não biodisponível e ligado a matéria orgânica de Cd na área estudada.....	40
Figura 13. Dendrograma obtido a partir da análise de cluster das amostras de solo usando o método de ward e a distância euclidiana como função do teor de Fe, Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd e Pb.	41
Figura 14. Média padronizada da concentração de metais pesados e propriedades do solo nos três grupos formados pela análise de cluster.	43
Figura 15. Média padronizada dos teores de biodisponíveis de Zn, Ni e Cd nos três grupos.	44
Figura 16. Análise de componentes principais (ACP) relacionando os índices IP* e IB** de Zn (A), Ni (B) e Cd (C), com os atributos do solo e do relevo. *IP - índice de poluição **IB - índice de biodisponibilidade.....	58
Figura 17. Dendrograma obtido a partir da análise de cluster das amostras de solo usando o método de ward e a distância euclidiana como função do teor pseudototal de Zn, Ni e Cd.	60
Figura 18. Médias padronizadas dos teores pseudototais de Cd, Ni e Zn, dos atributos químicos e de topografia dos solos das áreas agrícolas da Região Serrana-RJ.....	61

Figura 19. Médias padronizadas dos teores biodisponíveis e do percentual biodisponível, nas frações F3, F4 e F5 de Zn, Ni e Cd em cada grupo formado na análise de agrupamento. 64

Figura 20. Médias padronizadas dos índices de biodisponibilidade (IB) e de poluição (IP) de Cd, Ni e Zn em cada grupo formado pela análise de agrupamento.....66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Metais Pesados.....	3
2.1.1 Zinco (Zn)	5
2.1.2 Níquel (Ni)	5
2.1.3 Cádmio (Cd).....	6
2.2 Dinâmica de Metais Pesados no Solo	6
2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)	7
2.2.2 Matéria orgânica.....	9
2.2.3 Minerais secundários do solo	10
2.3 Fracionamento Geoquímico de Metais Pesados em Solos	11
2.4 Contaminação de Agroecossistemas por Metais Pesados.....	12
2.5 Absorção de Metais Pesados pelas Plantas.....	13
2.6 Valores Orientadores	14
3. CAPÍTULO I VALOR DE REFERÊNCIA DE BIODISPONIBILIDADE PARA Cd, Zi E Ni PARA SOLOS DA REGIÃO SERRANA – RJ	16
3.1 RESUMO.....	17
3.2 ABSTRACT.....	18
3.3 INTRODUÇÃO	19
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	20
3.4.1 Seleção das amostras de solo	20
3.4.2 Coleta e preparo das amostras de solo	20
3.4.3 Análises em amostras de solo	20
3.4.4 Análises estatísticas.....	22
3.4.5 Mapas de distribuição espacial de Zn, Ni e Cd.....	23
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
3.5.1 Caracterização da cobertura do solo: pastagem extensiva e mata.....	24
3.5.2 Distribuição média de Zn, Ni e Cd nas diferentes frações químicas em áreas com cobertura de mata e de pastagem extensiva	29
3.5.3 Avaliação da influência da cobertura do solo na seleção de pontos para determinação de valores de referência de qualidade e de biodisponibilidade	30
3.5.4 Distribuição média de Zn, Ni e Cd nas diferentes formas químicas na área total .	33
3.5.5 Relação entre os teores de Zn, Ni e Cd pseudototais e biodisponíveis com os atributos do solo e do relevo e a biodisponibilidade relacionada com a distribuição das frações	34
3.5.6 Mapas da distribuição espacial para Zn, Ni e Cd.....	36
3.5.7 Descrição e caracterização dos grupos formados na análise de agrupamento	40

3.5.8 Proposta de valores de referência de biodisponibilidade (VRB)	44
3.6 CONCLUSÕES	47
4. CAPÍTULO II AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR Cd, Zn E Ni DAS ÁREAS CULTIVADAS COM HORTALIÇAS DE FOLHA NA REGIÃO SERRANA – RJ.....	48
4.1 RESUMO.....	49
4.2 ABSTRACT.....	50
4.3 INTRODUÇÃO	51
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	52
4.4.1 Seleção das amostras de solo	52
4.4.2 Preparo das amostras de solo	52
4.4.3 Análises químicas em amostras de solo.....	52
4.4.4 Obtenção do índice de poluição	53
4.4.5 Índice de biodisponibilidade (IB)	54
4.4.6 Preparo das amostras de plantas de alface, salsa e couve	55
4.4.7 Determinação de Cd, Zn e Ni nas folhas de alface, salsa e couve	55
4.4.8 Avaliação dos riscos à saúde humana	56
4.4.9 Análises estatísticas.....	56
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.5.1 Relação entre os índices de biodisponibilidade e poluição com as os atributos do solo e do relevo	58
4.5.2 Separação das amostras de solo em grupos homogêneos	59
4.5.3 Descrição e caracterização dos grupos formados na análise de agrupamento	60
4.5.4 Avaliação dos riscos à saúde humana	67
4.6 CONCLUSÕES	70
5. CONCLUSÕES GERAIS	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1. INTRODUÇÃO GERAL

Vários estudos realizados no Brasil têm apresentado os problemas e os impactos ambientais causados pelo manejo intensivo do solo em áreas de montanha, determinando um imenso desafio a ser vencido.

No âmbito das atividades antrópicas, o uso massivo e indiscriminado de agroquímicos e resíduos orgânicos associado ao manejo inadequado do solo, constituem os principais fatores de contaminação por metais pesados em agroecossistemas de montanha (SOUSA et al., 2020). Os agroquímicos utilizados na produção agrícola, como os fertilizantes minerais, contêm metais pesados, como impurezas, na sua composição, ocasionados pela insuficiente purificação no processo de manufatura (AMARAL SOBRINHO et al., 1992, AMARAL SOBRINHO et al., 1997 ZOFOLLI et al., 2013). Do mesmo modo, os adubos orgânicos, dependendo da sua origem e do grau de transformação (SOUZA et al., 2019) também podem apresentar esses elementos tóxicos na sua composição, aumentando os riscos de contaminação do solo, das águas superficiais e subsuperficiais e das plantas/alimentos a longo prazo (URRA et al., 2019; SANTOS et al., 2021, GONÇALVES et al., 2022).

O aumento da quantidade de metais pesados presentes no solo gera graves impactos ambientais, em virtude da sua permanência no ambiente, toxicidade às plantas, animais e seres humanos (SANTOS & RODELLA, 2007). Alguns metais pesados, como Cu, Zn, Fe e Mn são micronutrientes, requeridos em baixas concentrações em diversos processos fisiológicos, porém em concentrações elevadas, podem ser tóxicos. Entretanto, outros metais como Cd, Pb e Hg não possuem função biológica conhecida para as plantas e são muito tóxicos, mesmo que estejam presentes em baixas concentrações (FERNANDES, 2006), e quando introduzidos na cadeia alimentar oferecem riscos aos seres vivos em consequência da sua toxicidade (TUZEN, 2003; KHAN et al., 2015).

No estado do Rio de Janeiro, a produção de hortaliças se concentra, majoritariamente, na região Serrana Fluminense, caracterizada por ser o mais importante polo agrícola do estado e o segundo maior produtor do país (IBGE, 2013), sendo responsável pelo abastecimento da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro. Os municípios de Teresópolis, Petrópolis e Nova Friburgo são os principais produtores de hortaliças de folha.

Outra atividade econômica importante da Região Serrana é a avicultura, em especial no município de São José do Vale do Rio Preto, maior produtor de frangos e ovos do estado e também maior fornecedor de cama de aviário usada pelos produtores da Região Serrana. De acordo com a Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER) do Rio de Janeiro, São José do Vale do Rio Preto produz, anualmente, 15 milhões de frangos e quase quatro milhões de dúzias de ovos, o que gera em torno de 30 mil toneladas de cama de aviário por ano. Atualmente, decorrente da crise mundial, há um aumento no preço dos fertilizantes minerais, com conseqüente incremento no interesse pela reutilização dos resíduos agropecuários de forma mais racional. Estes resíduos orgânicos podem ser considerados como uma alternativa a utilização dos fertilizantes minerais, reduzindo os custos de produção. Entretanto, o seu uso intensivo, sem um tratamento prévio, pode acarretar em sérios problemas de contaminação do solo e da água, visto que metais pesados presentes na cama de frango podem se acumular no solo ao longo do tempo, contaminar o lençol freático (KPOMBLEKOU-A et al. 2016) e serem absorvidos pelas hortaliças e transferidos para a cadeia alimentar.

Nessa região, há o predomínio da agricultura familiar intensiva, onde é realizada a aplicação massiva de agroquímicos e adubos orgânicos (cama de frango), preparo de solo a favor da declividade (“morro a baixo”), sistemas impróprios de irrigação e a pouca variação

de espécies cultivadas no sistema de produção. Estas ações estão causando sérios problemas ambientais como: a perda de solo e nutrientes por erosão; contaminação do solo; das águas superficiais; reservatórios e das hortaliças por metais pesados (SOUZA et al, 2019; SOUSA et al., 2020; SANTOS et al., 2021).

A toxicidade dos metais pesados no solo depende da sua biodisponibilidade, definida como a capacidade de um elemento tóxico ser transferido a partir de um compartimento do solo a um organismo vivo (JUSTE, 1988). Um grande risco a saúde pública se dá quando esses elementos são absorvidos pelas raízes das plantas ou pelos organismos presentes no solo, sendo transferidos para a cadeia alimentar. Tendo em vista que esses elementos podem ser absorvidos e acumulados na parte aérea das plantas e bioacumular com a elevação dos níveis da cadeia trófica, é de extrema importância avaliar não somente o seu teor total/pseudototal, mas também a sua labilidade, que é uma característica associada às formas químicas hidrossolúveis e trocáveis que apresentam maior biodisponibilidade e mobilidade.

Considera-se que a determinação dos teores naturais de elementos tóxicos no solo como o primeiro passo para a definição de valores orientadores, pois é a partir deles que são feitas as comparações para avaliar a extensão da contaminação de um solo (LIMA, MAGALHÃES e AMARAL SOBRINHO, 2016 e FADIGAS, 2002). Entretanto, a determinação apenas dos teores pseudototais, conforme previsto nas legislações, não é uma ferramenta, necessariamente, suficiente para quantificar potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente. O estabelecimento dos valores biodisponíveis naturais poderia aumentar a eficiência da avaliação de áreas contaminadas, pois também associaria a informação da fração relacionada com a biodisponibilidade dos metais pesados em uma determinada área.

Diante do exposto o presente estudo teve como objetivos:

- Propor Valor de Referência de Biodisponibilidade (VRB) para Cd, Zn e Ni, para solos da Região Serrana – RJ;
- Avaliar a contaminação por Cd, Zn e Ni de áreas cultivadas com hortaliças de folha na Região Serrana – RJ, com base no estabelecido pelo Valor de Referência de Qualidade e de Biodisponibilidade.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais Pesados

O termo “metais pesados” faz parte do conjunto de elementos químicos que pertencem aos grupos de transição da tabela periódica, onde possuem massa atômica superior a 20 ou densidade atômica superior a 5 g.cm^{-3} (MALAVOLTA, 2006). Além dos metais, também fazem parte desse conjunto o grupo dos semi-metais e não-metais (MATOS et al., 1996). Alguns elementos pertencentes a esse grupo, são os chamados de micronutrientes, elementos traços essenciais ou elementos potencialmente tóxicos, pois são demandados pela maioria dos organismos vivos em baixas concentrações, apesar de causar toxicidade quando presentes em excesso, sendo eles o Cu, Mn, Zn e Fe que são essenciais às plantas e animais, B, Ni e Mo que são essenciais as plantas e Co, Cr, I e Se que são essenciais aos animais. Já os elementos que não apresentam nenhuma função biogeoquímica essencial, são chamados de “elementos tóxicos” ou também de “elementos não essenciais”, como por exemplo o As, Cd, Hg, Pu, Pb, Tl, U e Sb. Tais elementos ocasionam toxicidade quando presentes em concentrações que ultrapassam a tolerância dos organismos, mas não ocasionam deficiência quando presentes em concentrações baixas, como ocorre com os micronutrientes (ALLOWAY & AYERS, 1997). Dentre as principais características destes elementos, estão os elevados níveis de reatividade e bioacumulação. Ou seja, tais elementos, além de serem capazes de desencadear diversas reações químicas não metabolizáveis, onde organismos vivos não conseguem degradá-los, faz com que persistam em caráter acumulativo ao longo da cadeia alimentar (DUFFUS, 2002).

A origem dos metais pesados encontrados no solo pode ocorrer de forma litogênica ou antropogênica. A origem litogênica se refere aos metais pesados oriundos de fontes geológicas, que são liberados pelo intemperismo e costumam apresentar concentrações muito baixas, não sendo concentrações tóxicas para a grande maioria dos seres vivos. Em solos formados, diretamente, sobre a rocha matriz, é possível correlacionar os teores de determinados elementos encontrados na rocha com os teores de metais pesados no solo. No entanto, em solos formados a partir de sedimentos, que não manifestam semelhança com a constituição da sua rocha de origem, essa correlação se torna menos acentuada (FADIGAS et al., 2002). A origem antropogênica ocorre quando os metais pesados são adicionados ao solo pela atividade humana (ALLOWAY, 1995), e entre as principais fontes antropogênicas de contaminação estão: aplicação de agroquímicos (agrotóxicos, fertilizantes e corretivos), resíduos da produção animal, resíduos da agroindústria, aterros sanitários, rejeitos urbanos e industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuárias, resíduos de indústrias de beneficiamento químico e processos industriais como: siderurgia; metalurgia; galvanoplastia; petroquímicas, entre outros (OLIVEIRA et al., 2007).

A Tabela 1 contém informações pertinentes aos elementos químicos Zn, Ni e Cd estudados neste trabalho, apresentando as fontes naturais, fontes antropogênicas e as formas mais comuns nos resíduos.

Tabela 1. Fontes naturais e antropogênicas de Zn, Ni e Cd e suas formas mais comuns nos resíduos (retirado de ADRIANO 2001).

Elemento	Fontes naturais/minerais	Fontes antropogênicas	Formas mais encontradas nos resíduos
Zinco	willemita ($ZnSiO_4$), calamina ($ZnCO_3$), ZnS	Atividades mineração e de fundição, acabamentos metálicos, indústria têxtil, aterros, pesticidas, fertilizantes, resíduos orgânicos, esgotos, sucatas, equipamentos elétricos, indústria metalúrgica.	Zn metálico, íons Zn^{2+} , ligas de Zn, óxidos e carbonatos de Zn.
Níquel	Minerais de ferromanganês, pentlandite, sulfetos de ferro.	Indústria do ferro e do aço, atividades de mineração e de fundição, acabamentos metálicos, fabrico de baterias, equipamentos elétricos, resíduos orgânicos, fertilizantes.	Ni metálico, íons Ni^{2+} , ligas de Ni.
Cádmio	Minérios de sulfeto e de carbonatos de zinco e carbonatos de cobre.	Atividades mineração e de fundição, acabamentos metálicos, indústria do plástico, equipamentos eletrônicos, fabrico de baterias, esgotos, aterros, resíduos orgânicos, fertilizantes fosfatados.	Íons Cd^{2+} , óxidos de Cd, complexos Cd-CN, lodos $Cd(OH)_2$.

Um grande risco a saúde pública se dá quando esses elementos são absorvidos pelas raízes das plantas ou pelos organismos presentes no solo, sendo transferidos para a cadeia alimentar. Segundo Berthelin et al., (1995) a biodisponibilidade do metal é uma função não apenas da sua concentração total, mas também de fatores físico-químicos (por exemplo, pH, potencial redox e matéria orgânica, conteúdo de argila) e biológicos (por exemplo, biosorção, bioacumulação e solubilização). Tendo em vista que esses elementos podem ser absorvidos e acumulados na parte aérea das plantas e bioacumular com a elevação dos níveis da cadeia trófica, é de extrema importância avaliar o que os metais pesados causam no solo, e levar em consideração não somente o seu teor total, mas também a sua labilidade, que é uma característica associada às formas químicas hidrossolúveis e trocáveis que apresentam maior biodisponibilidade e mobilidade.

A Tabela 2 mostra a posição dos metais pesados, estudados neste trabalho, na Lista Prioritária das Substâncias Perigosas, utilizada pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Esta lista é estruturada de acordo com potenciais riscos para a saúde humana tendo como base a combinação do potencial de exposição humana, a toxicidade de determinada substância e a frequência de ocorrência (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2019).

Tabela 2. Posição dos elementos químicos, estudados neste trabalho, na Lista Prioritária das Substâncias Perigosas (retirado de ATSDR 2019).

Elemento	Posição em 2019
Cádmio	7°
Níquel	58°
Zinco	75°

2.1.1 Zinco (Zn)

O Zn é um metal de transição do grupo IIB da tabela periódica. Em seu estado puro expõe um ponto de fusão relativamente baixo de 419,5°C e um ponto de ebulição de 907°C. Possui número atômico 30, peso atômico 63,57 e densidade 7,133 g.cm⁻³, o que o qualifica como metal pesado. É um dos elementos encontrados em maior abundância na crosta terrestre, e não está presente no meio ambiente em sua forma elementar, sendo encontrado, principalmente, em rochas graníticas e basálticas. Os fertilizantes fosfatados apresentam em sua constituição cerca de 50 a 1450 mg kg⁻¹ de Zn, os calcários de 10 a 450 mg kg⁻¹, e os pesticidas de 1,3 a 25 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000).

O Zn é considerado um elemento essencial, sendo necessário para uma boa saúde e bom desempenho dos processos biológicos que acontecem tanto em plantas como em animais. No caso das plantas, é um micronutriente, sendo necessário em pequenas quantidades, a transição entre a faixa de deficiência e a de toxicidade é muito abrupta, ou seja, pode ocorrer toxicidade nas plantas quando ocorrer excesso deste elemento. Quando presente em concentrações altas no organismo dos animais também assume um carácter tóxico, e a sua absorção pode conduzir a sintomas clínicos da toxicidade deste metal que incluem perda de apetite, desidratação, fraqueza, perda ou ganho de peso, diarreia e icterícia (CCME, 1999).

No solo, as interações do elemento Zn são dependentes de parâmetros como a concentração do Zn⁺² e outros íons que estejam presentes na solução do solo, espécies e quantidades de sítios de adsorção associados com a fase sólida do solo, pH e potencial redox do solo e concentração dos ligantes aptos a formarem complexos orgânicos com o Zn (ALLOWAY, 1990). A modificação de um ou mais de um desses parâmetros acarretará na modificação do equilíbrio global, e com isso acontecerá a transferência de Zn de uma forma para outra, até que um novo equilíbrio seja alcançado no meio (OLIVEIRA, 2002).

O Zn pode ser adsorvido por minerais de argila e formar complexos estáveis não só com as substâncias húmicas da matéria orgânica do solo, mas também com os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al, e também formar precipitados com carbonatos. Onde solos com elevado conteúdo de matéria orgânica e argila apresentam uma maior capacidade de adsorção e maior energia de ligação para adsorver o Zn, quando comparados os solos arenosos com pouca matéria orgânica e argila em sua composição (SHUMAN, 1975).

2.1.2 Níquel (Ni)

O níquel é um metal de transição do grupo VIII da Tabela Periódica. Apresenta um ponto de fusão de 1455°C e um ponto de ebulição de 2913°C. Além disso, é considerado um metal pesado, cujo número atômico é 28, peso atômico 58,71 e densidade 8,91 g cm⁻³. É um metal prateado, que ocorre naturalmente na crosta terrestre, onde a maior parte se encontra associada ao ferro, magnésio, minerais de rochas metamórficas e ígneas, como é o caso do sulfeto de níquel encontrado nas rochas ígneas (QUINÁQUIA, 2006). É caracterizado por se um elemento razoavelmente duro, apresentando um fraco brilho amarelo em decorrência da presença de uma camada protetora de óxido (QUINÁQUIA, 2006).

O cátion bivalente do Ni (Ni⁺²) é o mais importante na troca química do solo, para valores de pH acima de 8, o Ni(OH)⁺ é a principal espécie aquosa encontrada no solo, já em

solos que apresentam um pH mais ácido, dependendo das concentrações de sulfato e fosfato encontradas no solo, o sulfato de Ni e o hidrogeno-fosfato de Ni são as formas predominantes (McGRATH, 1995). A solubilidade do Ni no solo é extremamente influenciada pelo pH, presença de matéria orgânica, argilas e íons de manganês e ferro, onde a mobilidade do Ni aumenta com a diminuição do pH (ATSDR,2005). Comparando com outros metais pesados como o Zn e o Cd, o Ni, geralmente, apresenta uma maior mobilidade no solo (McGRATH, 1995).

Apesar de ser um metal pesado que apresenta um alto potencial de toxicidade, o Ni atende os critérios de essencialidade, o que o categoriza como um micronutriente para as plantas (MALAVOLTA, 1994), indicando que a sua toxicidade é uma questão de concentração.

Os sais solúveis de Ni e os sulfetos e óxidos de Ni são classificados como cancerígenos para o homem, sendo capaz de afetar o pulmão e os tecidos nasais. Tendo em vista o seu potencial de toxicidade, o níquel pode ter como implicações na saúde humana após inalação, podendo causar bronquite crônica, asma, redução da capacidade vital e enfisema pulmonar (ENVIRONMENT AGENCY, 2009c). A inalação média diária de Ni pelos adultos é de cerca de 0,06µg por dia e a ingestão média diária, através da alimentação e da água, é de aproximadamente 130µg (ENVIRONMENT AGENCY, 2009c).

2.1.3 Cádmio (Cd)

O cádmio é um metal de transição do grupo IIB da tabela periódica, com um ponto de fusão de 321°C e um ponto de ebulição de 765°C, é considerado um metal pesado, cujo número atômico é 48, peso atômico 112,411 e densidade de 8,6 g/cm³. O Cd possui uma fraca abundância na crosta terrestre, onde as rochas sedimentares apresentam as concentrações mais altas Cd, entre 10 a 980 mg.kg⁻¹. Já as rochas metamórficas os teores variam entre 0,04 mg.kg⁻¹ nos gnaisses e 0,02 mg.kg⁻¹ nos xistos (ALOWAY, 1990). Pode ser encontrado em altas concentrações em áreas de mineração junto aos depósitos de Zn, Cu e Pb, sendo um subproduto dos metais, anteriormente, citados. Em áreas distantes desses locais, os valores naturais de Cd no solo variam entre 0,1 a 0,4 mg.kg⁻¹ (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Segundo Pombo (1995), o cádmio é um metal pesado que pode ser adicionado aos solos mediante aplicação de adubos fosfatados, calcários, pesticidas, efluentes industriais e domésticos.

O Cd encontra-se na solução do solo na forma do cátion divalente Cd⁺², a sua adsorção depende fortemente do valor de pH, tendo a sua mobilidade diminuída com o aumento da alcalinidade. A mobilidade do Cd também é fortemente influenciada pela quantidade de matéria orgânica e presença de óxidos de Fe e Mn (ALLOWAY, 1995b). Quando presente em baixas concentrações pode ocorrer adsorção ao complexo organomineral, em concentrações mais altas, precipita com carbonato e fosfato, o que é facilitado por pH mais alto. Nos solos ácidos, as reações com a matéria orgânica e com os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al são os principais responsáveis pelo controle da sua solubilidade (MALAVOLTA, 1994).

O Cd não apresenta função biológica, sendo altamente prejudicial e tóxico para plantas e seres humanos. A toxicidade por Cd nas plantas provoca alterações nos teores de nutrientes nos tecidos da planta, morfologia e crescimento das raízes. Nos seres humanos ocasiona diarreia, fratura nos ossos, vômitos, dor no estômago, desordens psicológicas e danos no sistema imunológico (AMBIENTAL, 2012).

2.2 Dinâmica de Metais Pesados no Solo

A dinâmica dos metais no solo se dá por uma série de reações químicas que contribuem para a determinação dos riscos ambientais a eles associados. Dentre as preocupações predominantes em relação à adição de metais aos solos podemos citar: entrada

na cadeia alimentar, diminuição da produtividade agrícola em decorrência dos efeitos fitotóxicos dos metais pesados, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos (PIRES et al., 2006).

A compreensão da mobilidade dos metais pesados e de sua biodisponibilidade aos organismos passa, indispensavelmente, pela compreensão do seu comportamento químico no sistema solo. Componentes mineralógicos, orgânicos e biológicos atuam entre si nas propriedades dos solos, proporcionando assim diversas formas de distribuição dos metais pesados, tanto na fase líquida quanto na fase sólida do solo.

Os metais pesados podem ser encontrados na solução do solo, adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não-específica), incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica), participando de reações de precipitação e dissolução e/ou ligados a compostos orgânicos (ALLOWAY, 1995).

A quantidade de metais pesados na solução do solo advém do equilíbrio entre as reações de precipitação, dissolução, complexação e adsorção, onde estas são influenciadas por inúmeros fatores, como clima, tipo de solo, cultura e a forma química dos elementos. Entre os vários atributos do solo que atuam nas reações dos metais e sua mobilidade, destacam-se a superfície específica, a textura, a temperatura, o pH, o potencial redox, a capacidade de troca catiônica (CTC), a quantidade de matéria orgânica, a quantidade e o tipo de minerais de argila, o tipo e a quantidade de metais e a competição iônica (MATOS, 1999).

A mobilidade dos metais está inversamente relacionada à adsorção (retenção) dos mesmos no solo (MEDINA et al., 2018), sendo um tema que tem sido muito estudado. Nessas pesquisas tem-se observado que os metais Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se conseqüentemente na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e principalmente o Cd, com mobilidade relativamente elevada, apresentam maior risco de contaminação da água subterrânea (AMARAL SOBRINHO et al., 1998).

A compreensão dos atributos do solo, como o pH, matéria orgânica e argila, são fundamentais para o entendimento da mobilidade e dos possíveis destinos dos metais pesados em solos contaminados, possibilitando o controle ambiental preventivo.

2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH do solo é capaz de influenciar a troca iônica, redução/oxidação, dissolução/precipitação, adsorção específica e as reações de complexação (MCBRIDE, 1994), além de ser uma variável influenciada pelas trocas do potencial redox que ocorrem na solução do solo, quando este se torna exageradamente úmido. Ambientes redutores causam um aumento do pH e ambientes oxidantes causam uma diminuição deste.

Em solos drenados o pH afeta diretamente a disponibilidade e mobilidade dos metais pesados. A disponibilidade desses elementos na solução do solo é reduzida com o aumento do pH, onde ocorre também a redução da troca catiônica (SANTOS, 2005). Esse efeito está ligado a formação de precipitados na forma de carbonatos, fosfatos, sulfato e hidróxidos (ARAÚJO et al., 2002). Logo o mecanismo de adsorção dos metais é favorecido em altos valores de pH, pois com o aumento do pH, a superfície de cargas negativas é aumentada, favorecendo a atração eletrostática entre o sorvente e o metal (SPOSITO, 1989).

Baixos valores de pH ocasionam a lixiviação de metais pesados, devido a maior concentração de espécies competitivas pelos sítios ativos de adsorção disponíveis (ABBAS et al., 2016; XU et al., 2015). O teor de matéria orgânica do solo é um fator importante, principalmente, em solos de baixo pH, por ter a habilidade de promover a retenção de substâncias e a sua agregação a partículas do solo. Já em solos alcalinos ou neutros, a mobilidade dos metais pesados é influenciada principalmente pelos compostos minerais existentes (MCCAULEY et al., 2009; XU et al., 2015).

As reações do solo são encarregadas de regular o comportamento dos metais, bem como, muitos outros processos no solo. Alterações no pH podem afetar as propriedades dos argilominerais 1:1, dos oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e dos componentes orgânicos, visto que todos possuem cargas dependentes do pH, que estabelece a reação dos seus grupos funcionais de superfície, os quais darão origem as cargas positivas ou negativas responsáveis pela adsorção e dessorção no solo (LAIR et al., 2007).

Ainda que haja uma interação entre o pH do solo e as frações solúveis, esta é distinta para cada metal. Conforme ocorre o aumento do pH, a solubilidade do Cu, Hg, Cd, Pb, Ni e Zn diminui, ao mesmo tempo que o Mo, As e Se ficam mais solúveis. O Cr quando se encontra no modo de oxidação 3^+ , fica na forma catiônica e sua solubilidade diminui com o aumento do pH (BERTON, 2000).

O Cd sob baixas concentrações no solo é adsorvido pelo complexo organo-mineral. Porém, quando presente em teores mais altos, ocorre sua precipitação com carbonato e com fosfato, sendo possível quando se tem valores de pH mais altos. Em pH mais baixo, as reações com a matéria orgânica e óxidos são os principais fatores que governam sua solubilidade (MALAVOLTA, 1994).

Dias et al. (2001) estudaram a adsorção de cádmio em camadas superficiais e subsuperficiais de dois Latossolos ácidos de diferentes texturas, com balanço positivo de cargas em profundidade, e comparam com os resultados obtidos para o Nitossolo Vermelho eutroférico, todos localizados no norte do estado de São Paulo. Com a elevação do pH, houve expressivo aumento na adsorção de cádmio para todas as amostras. Os horizontes superficiais adsorveram maiores quantidades de cádmio em relação aos horizontes B, devido ao maior teor de matéria orgânica nesta camada. E o Nitossolo Vermelho eutroférico adsorveu maiores quantidades de cádmio do que os Latossolos, esse comportamento pode ser explicado pela constituição mineralógica e pelo menor estado de intemperização desse solo em relação aos Latossolos.

Lee et al. (1996) observaram o comportamento da adsorção de Cd em valores de pH entre 3 e 10 e chegaram à conclusão de que o acréscimo de duas a três unidades de pH causou aumentos de 0 para 100 % de Cd adsorvido, onde sua adsorção chegou próximo a 100 % na presença de um valor de pH 6 para um solo com altos teores de argila e de matéria orgânica e, na presença de um valor de pH 9, alcançou porcentagem semelhante para um solo com baixos teores destes componentes. Demonstrando que a mudança de 0 para 100 % de Cd adsorvido não acontece com os mesmos valores de pH para todos os tipos de solos.

Para o elemento Zn quando o pH aumenta, íons de hidrogênio são liberados do complexo coloidal, favorecendo a adsorção do íon Zn^{2+} nas superfícies (CASAGRANDE et al., 2008). Contudo, em alguns solos, o aumento do valor de pH pode elevar a disponibilidade de Zn em razão da dissolução da matéria orgânica ou a formação de $Zn(OH)^+$ (MALAVOLTA, 2006). A concentração deste íon ($ZnOH^+$) aumenta dez vezes para cada unidade de incremento no pH. Uma vez que o íon $ZnOH^+$ é monovalente, a barreira energética que deve ser superada quando ele se aproxima da superfície das partículas é menor do que no caso do íon Zn^{2+} (YU, et al., 1997; CASAGRANDE, et al., 2008), favorecendo, assim, o aumento da adsorção não específica do elemento.

De acordo com Araújo e Amaral Sobrinho (2000), argila, CTC e carbono orgânico (CO) são os principais atributos responsáveis pela adsorção do Zn, sendo o CO o atributo que mais influência na adsorção. Entretanto, Casagrande et al. (2008), constataram que em solos altamente intemperizados, com predomínio de cargas variáveis, a adsorção de zinco depende principalmente do pH. A partir de experimentos tipo "batch", foram elaboradas isotermas de adsorção, com quantidades crescentes de Zn ($0 - 80 \text{ mg L}^{-1}$), e utilizado envelopes de adsorção, submetidos a variações de pH entre 3 e 8. E observaram que a adsorção de Zn foi altamente dependente do pH, sendo favorável e espontânea, com um nítido aumento (20–

90%) no intervalo de pH entre 4 e 6. Em valores de pH abaixo de 5 a força iônica não teve efeito na adsorção de Zn. Já em valores de pH a partir de 5 a adsorção decresceu com o aumento da força iônica. Este efeito possibilitou a diferenciação dos mecanismos de adsorção para o elemento Zn, onde em pH menor do que 5 se tem adsorção específica, e em pH maior do que 5 se tem adsorção eletrostática.

A espécie iônica de Ni, normalmente, encontrada na solução do solo é o $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, cuja a atividade diminuiu com o aumento do pH e também com a interação com compostos orgânicos e inorgânicos, formando complexos (MELLIS et al., 2004). Na fase sólida do solo, o Ni pode ser encontrado em compostos orgânicos e inorgânicos, e nesse caso o pH é o fator principal que controla as reações de adsorção deste metal (UREN, 1992). Para Solos brasileiros, o pH é usualmente considerado o fator mais importante na adsorção de Ni (GOMES et al., 2001).

2.2.2 Matéria orgânica

A matéria orgânica apresenta particularidades importantes para a estrutura e fertilidade do solo, assim como características que minimizam os impactos da atividade antrópica ao ambiente, ajudando a compreender a relação do solo e da água com metais pesados, microrganismos e pesticidas, além de também atentar para problemas globais, como acúmulo de carbono e efeito estufa (SILVA; 1999; BAYER, 1996; DIEKOW, 2004).

De acordo com Ashagrie et al. (2007), a matéria orgânica do solo é uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação biológica de resíduos de plantas e animais. O principal aspecto que diferencia as rochas em decomposição e o solo é a existência de organismos vivos, húmus e restos orgânicos (ALLOWAY, 1995). Assim sendo, a matéria orgânica é composta por uma fração viva e uma fração que não contém vida, esta última podendo apresentar substâncias húmicas e substâncias não húmicas. A fração viva é formada por raízes e pela fauna do solo (macro e microrganismos), e a fração morta é formada por resíduos de vegetais e animais em diferentes estágios de decomposição e húmus (THENG et al., 1987; PINHEIRO, 2007).

A capacidade da matéria orgânica solubilizar ou imobilizar metais pesados está, especialmente, ligada as substâncias húmicas, que podem estar presentes em mais de 80% da matéria orgânica do solo. As substâncias húmicas são constituídas por polímeros amorfos, que configuram compostos de massa molecular alta, resultado da ação de microrganismos envolvendo reações de síntese secundária. De acordo com atributos de solubilidade essas substâncias dividem-se em ácido húmico, ácido fúlvico e humina. O ácido fúlvico é solúvel em água e em meio ácido, apresenta maior quantidade de oxigênio e grupos carboxílicos, e menor quantidade de carbono em relação ao ácido húmico, que por sua vez é solúvel em meio básico e insolúvel em meio ácido. A humina é insolúvel tanto em condições básicas como em condições ácidas, sendo bem mais polimerizada em comparação ao ácido fúlvico e ao ácido húmico (SCHNITZER, 1991; MACCARTHY et al., 1990).

Dentre as mais relevantes características das substâncias húmicas está a sua capacidade de exercer interação com íons metálicos, sendo eles nutrientes ou tóxicos, e assim estabelecer complexos organometálicos e quelatos de distintas características estruturais e estabilidades (SENESI, 1986), sendo capaz até mesmo de regular sua disponibilidade para as plantas.

De acordo com Nystrand et al. (2016) a matéria orgânica, contém componentes que são favoráveis a retenção de diversos contaminantes, incluindo metais pesados, o que implica na sua imobilização. Isso acontece devido os íons metálicos possuírem grande afinidade com os seguintes grupamentos funcionais como: ROH, RCOOH, RSH e RNH₂, sendo estes distribuídos nas substâncias húmicas (NYSTRAND et al., 2016). O efeito notável da matéria orgânica sobre a solubilidade e mobilidade de metais pesados e complexação de nutrientes,

acontece, pois, as substâncias húmicas formam carga elétrica líquida negativa, ocasionada a partir da dissociação de íons H^+ de certos grupos funcionais orgânicos, especialmente os grupos carboxílicos e OH-fenólicos (KYZIOL et al., 2006).

2.2.3 Minerais secundários do solo

O solo constitui-se essencialmente de uma mistura de minerais, primários e secundários, que são resultado do intemperismo das rochas. A intensidade do intemperismo determina a natureza dos materiais constituintes do solo, além dos tipos de minerais secundários que irão compor o mesmo (MONIZ, 1975). As frações mais finas, que compreendem o silte e especialmente a argila, é onde se encontram os minerais mais importantes para o solo, são caracterizados por serem hidroxilados, possuem água de constituição, seus cristais são de pequeno tamanho ($< 100 \mu m$), apresentam um caráter cristalino pouco desenvolvido, constituição química instável, ampla superfície específica (MELFI; MONTES, 2001).

Entre os minerais que demonstram essas características estão abrangidos os argilominerais, os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al e os minerais não cristalinos. Devido à sua grande área de superfície específica e carga de superfície, estes minerais são locais muito importantes para as reações físicas e químicas do solo (WHITE, 2009). De acordo com Dube et al. (2001), a mineralogia da fração argila dos solos tropicais é formada basicamente por argilominerais 1:1, como a caulinita, óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe (hematita, goethita e maghemita) de Al (gibbsite) e menores teores de argilominerais 2:1, como as micas, vermiculita e esmectitas.

Kämpf et al. (2012), descreve que o termo argilomineral usualmente refere-se aos minerais filossilicatos (BAILEY, 1980; SANTOS, 1989; CURI et al, 1993), que ocorrem predominantemente em argilas. O termo filossilicato (do grego *phyllos*, lâmina ou folha) originou-se com base no aspecto laminar ou folhado demonstrado por macrocristais de minerais filossilicatos, que são na verdade camadas constituídas por folhas de tetraedros de silício e outra intermediária de octaedros de cátions (Al^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+3}). As inúmeras combinações entre essas camadas definem os atributos específicos dos minerais. As duas maiores categorias de argilominerais são os compostos por uma ou por duas folhas de tetraedros junto a uma folha de octaedro (1:1 ou 2:1, respectivamente).

Os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al são formados por minerais sem a presença de silicatos e são normalmente achados nos trópicos e subtropicais, sendo em várias ocasiões mais numerosos que os argilominerais (MCBRIDE, 1994). De maneira contrária aos argilominerais, com ressalva dos argilominerais 1:1, os óxidos e hidróxidos de Fe e Al não apresentam carga elétrica permanente, apresentam carga variável, exibindo normalmente uma baixa CTC, e sua carga pode variar com o pH, constituindo caracteristicamente muitos solos ácidos (THOMAS e HARGROVE, 1984).

Os minerais não cristalinos abrangem as argilas amorfas, como por exemplo a alofana, um aluminossilicato hidratado não cristalino, sendo excepcionais retentores de água e fixadores de compostos químicos nos solos (MELFI et al, 2001).

A adsorção dos metais pesados aos minerais de argila pode acontecer de diversas formas, variando de acordo com a natureza do mineral, Alleoni et al. (2005) avaliaram a adsorção de Cd em amostras de horizontes superficiais e subsuperficiais de oito solos, sendo cinco Latossolos, dois Nitossolos e um Argissolo. No horizonte A, a adsorção máxima de Cd foi correlacionada positivamente com a CTC total, com a superfície específica e com os teores de argila, de silte, de óxidos de Fe bem cristalizados e de Al, enquanto, no horizonte B, correlacionaram-se CTC efetiva, pH e teor de óxido de Fe mal cristalizado. Considerando que a superfície reativa da argila colabora significativamente para a retenção de Cd e que a superfície específica é um parâmetro de superfície, sendo, por isso, fortemente relacionada ao

teor de argila, era de se esperar que esses atributos estivessem entre os de melhor correlação na retenção do Cd. Essa correlação positiva entre o teor de argila e o de Cd foi favorecida pela mineralogia similar desses solos, com predomínio de caulinita e gibbsita na fração argila (ALLEONI et al. 2005).

Para a adsorção de Zn, Yu et al. (1997) observaram que retenção é maior em óxidos de Al amorfo do que em óxidos de Fe amorfo. Os autores reiteram que para um mesmo tipo de óxido, o potencial de adsorver cátions varia de acordo com o grau de cristalização do óxido. Isso acontece, pois, a ação do intemperismo gera mudanças na forma do cristal, na área superficial e nas propriedades químicas da superfície dos óxidos. Normalmente, as substâncias amorfas apresentam grande superfície específica e alta capacidade de adsorção de metais. Por outro lado, a atividade de substâncias bem cristalizadas é comparativamente menor (YU et al., 1997).

2.3 Fracionamento Geoquímico de Metais Pesados em Solos

O fracionamento geoquímico de metais pesados em solos é realizado através de uma extração sequencial, onde uma mesma amostra de solo é submetida a uma sequência de extrações contínuas, com frações determinadas, cujo poder de extração aumenta a cada fração.

O método de extração sequencial elaborado por Tessier et al. (1979) é o precursor e um dos mais utilizados e citados na literatura, e tem como objetivo avaliar a distribuição geoquímica de metais pesados em solos e sedimentos. Neste método, consideram-se as seguintes frações químicas ou geoquímicas: trocável; ligada a carbonatos, ligada a oxiidróxidos de Fe e Mn; ligada a matéria orgânica e a fração residual. Embora seja um método demorado, fornece informações sobre a evolução temporal de grande importância, como: o modo de ocorrência; origem; disponibilidade e transporte e a mobilização dos metais pesados no solo. Tendo como princípio extrair elementos metálicos que estejam complexados nas variadas frações químicas do solo e sedimento, e extraí-los com reagentes apropriados e com forças de solubilização cada vez mais fortes nas respectivas frações, obedecendo sempre uma sequência de solubilização (LANGER et al., 1994; TESSIER, 1992; TESSIER et al., 1980; TESSIER et al., 1979).

Este método tem sofrido inúmeras modificações, com várias alterações nos diferentes reagentes, concentrações e proporções utilizadas, levando a formação de diferentes métodos, que tem inviabilizado a comparação dos estudos. Com o objetivo de padronizar um método de extração sequencial e permitir a comparação de resultados, a European Commission's Bureau Community of Reference (BCR) elaborou um método simplificado em três passos, e padronizou os materiais utilizados nesse método, para que tivesse uma ampla aceitação internacional. Entretanto, este método não apresentava uma separação entre a fração hidrossolúvel e a trocável. Magalhães et al. (2011) realizaram essa modificação no método, inserindo mais uma fração química no processo, denominada de fração hidrossolúvel. Portanto, no método BCR modificado, o primeiro extrator utilizado é a água, possibilitando extrair os íons livres e complexos solúveis (orgânicos e inorgânicos), encontrados na solução do solo.

A fração hidrossolúvel é a primeira a ser extraída em uma amostra de solo, e contém os elementos metálicos na forma iônica e complexos que são solúveis em água e por isso possuem a característica de serem mais móveis e biodisponíveis. Na fração trocável, os metais estão fracamente adsorvidos na superfície do solo por uma fraca interação eletrostática, onde podem ser liberados pelo meio de troca iônica e são também biodisponíveis. Alterações na forma iônica, diminuição de pH e reações de adsorção e dessorção podem causar a remobilização dos metais. Nessa fração, os íons metálicos são liberados mais facilmente, e soluções de sais de cátions (NH_4NO_3 , NH_4Oac , KNO_3 , BaCl_2 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , MgCl_2 e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) são utilizadas para ajudar essa fração na troca dos metais que se

encontram adsorvidos por forças eletrostáticas na superfície do solo. Na fração ácido solúvel ou trocável a pH 5,0 os metais que estão ligados aos carbonatos e a óxidos amorfos de Mn. O reagente mais utilizado é o acetato de sódio na concentração de 1M a pH 5,0 (TESSIER et al., 1979). Os metais pesados associados as frações químicas hidrossolúvel e trocável são consideradas como biodisponíveis.

A fração associada aos óxidos de Fe-Mn, os reagentes cloridrato de hidroxilamina em meio de ácido acético são os mais utilizados para ocasionar a solubilização redutiva dos óxidos de Fe e Mn, sem interferir na fração associada a matéria orgânica.

Na fração orgânica os metais se encontram ligados à matéria orgânica por meio da complexação de OH fenólicos e grupos carboxílicos. Em condições oxidantes ocorre a oxidação da matéria orgânica e os metais ficam livres na solução extratora. O oxidante mais utilizado é o peróxido de hidrogênio, porém a principal desvantagem desse reagente é que ocasiona a readsorção do metal na fração residual, e com isso demanda a utilização de mais um reagente e uma etapa adicional de extração, sendo esse reagente o acetato de amônio. Sendo a combinação de H₂O₂ com NH₄OAc capaz de impossibilitar a readsorção dos metais extraídos ao substrato oxidado.

Os metais associados a fração residual dificilmente são disponibilizados ao meio, pois se encontram fortemente ligados a cristalochimica mineral do solo ou oclusos nos óxidos, oxiidróxidos de Fe, Mn e Al. A sua quantificação é feita por meio de diferença, onde todas as frações anteriormente citadas são diminuídas do teor total.

2.4 Contaminação de Agroecossistemas por Metais Pesados

A contaminação de agroecossistemas por metais pesados acontece, principalmente, pela utilização de insumos agrícolas na cadeia produtiva como os agroquímicos (agrotóxicos, fertilizantes e corretivos) e resíduos orgânicos da produção animal, que são utilizados de forma massiva e indiscriminada, podendo ocasionar a degradação química do solo como consequência do acúmulo de elementos tóxicos em níveis prejudiciais ao meio ambiente. O propósito da utilização desses agroquímicos e resíduos, são o aumento do suprimento de nutrientes, a correção do pH do solo e a proteção das lavouras através do controle de doenças e pragas. Como os fertilizantes, não são suficientemente purificados durante o processo de manufatura eles, geralmente, contêm diversas impurezas como os metais pesados (ZOFOLLI et al., 2013; AMARAL SOBRINHO & ZONTA, 2016; MATOS, 2016). Da mesma forma, os resíduos orgânicos da produção animal também podem apresentar esses elementos tóxicos em sua composição, dependendo de sua origem e grau de transformação (SOUZA et al., 2019).

Nessas condições citadas anteriormente, em associação com relevo declivoso, pluviosidade elevada e manejo inadequado do solo, verifica-se em diversos trabalhos o aumento da contaminação por metais pesados e a redução da qualidade das hortaliças produzidas em agroecossistemas de montanha (MATOS, 2016; LIMA et al., 2018; SOUZA et al., 2020; FRANCO et al., 2020; SANTOS et al., 2021).

Vários estudos na Região Serrana do Rio de Janeiro têm demonstrado alterações nos teores de metais pesados com base na aplicação excessiva de fertilizantes minerais e orgânicos sem critérios técnicos de adubação (MATOS, 2016; FRANCO et al., 2020; SOUSA et al., 2020; SANTOS et al., 2021).

Franco et al. (2020) concluíram que a aplicação excessiva de fertilizantes fosfatados, potássicos e orgânicos (cama de frango) é o principal fator responsável pelo enriquecimento de Cd e Pb em locais de produção intensiva de hortaliças sob agricultura de montanha em regiões tropicais. Sousa et al. (2020) avaliaram a contaminação de Cd e Pb em solos cultivados com tomateiros em condições de agricultura de montanha na Região Serrana do Rio de Janeiro e concluíram que o terreno declivoso, associado ao uso excessivo de fertilizantes químicos e resíduos orgânicos (cama de frango), foi o principal fator relacionado

ao acúmulo de metais no solo e em frutos de tomate. Na mesma região, os fertilizantes foram as principais fontes de rendimento anual de metais pesados em áreas de produção de couve-flor, em especial a cama de frango (MATOS, 2016).

Nessas condições, entender o comportamento e a biodisponibilidade desses elementos em áreas de produção intensiva é essencial para reduzir a contaminação dos agroecossistemas e os riscos à saúde humana.

2.5 Absorção de Metais Pesados pelas Plantas

O solo funciona como um reservatório de nutrientes indispensáveis para as plantas. Portanto, a raiz da planta extrai da solução do solo os elementos essenciais à sua existência. Por serem organismo que não se deslocam, ao longo do seu ciclo de vida são submetidas a condições impróprias, que acabam influenciando de forma negativa o seu crescimento, desenvolvimento ou produtividade (HOSSAIN et al., 2012). Dessa forma, as raízes das plantas absorvem do solo, tanto os elementos essenciais como também os elementos tóxicos presentes no meio. Vários fatores interferem na biodisponibilidade e absorção destes elementos pelas plantas. Entre eles: teor de matéria orgânica; teor e mineralogia da fração argila; pH; potencial redox; CTC (capacidade de troca catiônica), competição com outros elementos, ligação com ânions e composição, além da força iônica da solução do solo. Esses fatores influenciam nas reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxirredução (MATOS, 2016).

Alguns metais pesados como o Cu, Mn, e Zn, são utilizados pelas plantas como micronutrientes em uma vasta pluralidade de processos fisiológicos, apesar disso, se absorvidos em altas concentrações são considerados tóxicos. Entretanto, os metais pesados como Cd, Pb ou Hg, não apresentam nenhuma atribuição ao ciclo da planta e são extremamente tóxicos, vista à sua reatividade com átomos de S e N encontrados nos aminoácidos e proteínas (CLEMENS et al., 2002).

Os metais pesados prejudicam a distribuição, o crescimento e o ciclo biológico das espécies, fazendo-se necessário muitas das vezes a utilização de plantas tolerantes como uma opção na recuperação de áreas contaminadas e também do ponto de vista econômico, com a utilização de espécies cultivadas que toleram condição adversa (SOUZA et al., 2011).

A absorção de metais pesados pelas plantas, se dá por meio de interceptação radicular, fluxo de massa ou difusão. Na maior parte dos casos, os metais pesados são absorvidos e conduzidos radialmente pelas raízes, em um processo chamado apoplástico (através de paredes celulares e espaços intercelulares), deparam-se com um primeiro filtro de difusão e regulação na endoderme. Entretanto, no estelo, os metais continuam via xilema e, em suas interações com as células vizinhas, podem provocar modificações na diferenciação do próprio sistema vascular. Em concentrações menores, chegam até as folhas, podendo causar modificações na estrutura e na funcionalidade das células fotossintéticas (BARCELÓ e POSCHENRIEDER, 1992).

As plantas demonstram distintos artifícios para enfrentar o estresse devido a absorção do metal. Há espécies de plantas que assumem estratégias de exclusão para conter a absorção acentuada e transportes de íons metálicos, acumulando baixas concentrações de metais nas raízes, até quando encontram-se em solos excessivamente contaminados (MALIK et al., 2012). Em oposição, algumas plantas acumuladoras conseguem concentrar abundantes quantidades de metais pesados em tecidos da parte aérea (ALI et al., 2013).

Visando a proteção da saúde dos consumidores e a segurança do comércio internacional de alimentos, na década de 60 foi criado o Codex Alimentarius pela organização das Nações Unidas para Agricultura e a Alimentação (Food and Agriculture Organization – FAO) e a Organização Mundial de Saúde (OMS), órgãos que coordenam as normas internacionais de avaliação de riscos alimentares (VAN DER MEULEN, 2014).

O Codex Alimentarius é constituído por regras gerais que podem ser aplicáveis a todos os alimentos, ou regras específicas para certo alimento, contudo as diretrizes determinadas pelo Codex não substituem e não são uma solução alternativa às legislações nacionais (FAO/WHO, 2019). Diante disso, muitas instituições internacionais e nacionais buscam estudar e estabelecer o valor limite de contaminantes em alimentos que sejam classificados como seguros a saúde humana, tomando como base as recomendações do Codex Alimentarius.

No Brasil a legislação de alimentos é regulada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os metais pesados em alimentos são regulamentados pela Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 487 de 31 de abril de 2021, que se aplica a toda a cadeia produtiva de alimentos e dispõe sobre os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos, os princípios gerais para o seu estabelecimento e os métodos de análise para fins de avaliação de conformidade e pela Instrução Normativa – IN nº 88 de 26 de março de 2021, que se aplica de forma complementar para estabelecer os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos.

De acordo com a Resolução da ANVISA mencionada anteriormente, o valor máximo para Cd é de $0,20 \text{ mg.kg}^{-1}$ para produtos “*in natura*” dentro da classificação de hortaliças de folhas. Vale ressaltar que o valor limite estipulado pela ANVISA para Cd é o mesmo determinado pela União Européia (EUROPEAN COMMISSION - nº 1881/2006). Os elementos Zn e Ni não são abordados na Instrução Normativa nº 88 de 2021 (ANVISA, 2021).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) a ingestão diária aceitável (IDA) é estabelecida como a quantidade correspondente ao quanto de um determinado contaminante pode ser consumido, diariamente, por um indivíduo, sem causar problemas à saúde. A IDA de contaminantes, é expressa em mg.kg^{-1} de peso corpóreo dia^{-1} ($\text{mg kg}^{-1} \text{ pc d}^{-1}$), sendo estabelecida pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/OMS), sendo referência para o Codex Alimentarius.

O coeficiente de risco-alvo não-cancerígeno (Target Hazard Quocient - THQ), é um método para estimar os potenciais riscos para a saúde humana por contaminantes cancerígenos, quando o THQ é menor do que 1, o consumo de alimentos não resulta em alto risco de efeitos adversos à saúde humana, por outro lado se o TDH for maior ou igual a 1 a população exposta experimentará riscos à saúde (WANG, 2005).

2.6 Valores Orientadores

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, estabeleceu critérios científicos capazes de permitir uma avaliação a cerca de uma possível contaminação dos solos, dispondo sobre critérios e valores orientadores da qualidade do solo, determinando diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas em virtude de atividades antrópicas.

O CONAMA juntou na resolução os valores de prevenção e intervenção estabelecidos pela legislação da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), instituição pioneira no estabelecimento de valores orientadores para o país. A legislação estabelece ainda que os valores orientadores de qualidade devem ser determinados para cada Estado da Federação, respeitando a diversidade pedogenética regional, indicando a importância de cada Estado identificar um conjunto de solos representativos de sua diversidade, com base no material de origem, relevo e clima.

Os valores de referência de qualidade, de acordo com o CONAMA, podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral. Existe uma dificuldade de consenso com relação a escolha do percentil a ser utilizado para a adequada determinação desses valores. De acordo com SANTOS (2011) a escolha do percentil deve ser

cautelosa, tendo em vista que a utilização do percentil 75 apresenta um maior rigor e é mais conservadora, já o percentil 90 é mais abrangente. Lima (2015), Matos (2016) utilizaram o percentil 75, devido amostragem ter sido aleatória e exploratória, advinda de grande extensão territorial. Paye et al. (2010), utilizou o percentil 90 para a determinação de valores de referência para o Espírito Santo, justificando que o método mais restritivo nem sempre manifesta a efetiva qualidade ambiental, podendo amplificar muito a quantidade de solos suspeitos de contaminação. Contudo, segundo Biondi (2010), o P75 é a escolha mais adequada, pois a determinação dos teores naturais é feita a partir de uma amostragem aleatória por meio de levantamento exploratório, sendo coletadas em grande extensão territorial.

Pela mesma resolução, a amostragem do solo para a determinação dos VRQs deve ser feita em ambientes sem interferência antrópica ou com interferência antrópica desprezível, ou seja, em ambientes com maior preservação do estado natural do solo. Contudo, o CONAMA não indica qual deve ser a cobertura do solo mais indicada para amostragem, deixando a critério dos propositores a escolha da cobertura (Mata ou Pastagem) mais adequada. A Tabela 3 apresenta os valores de Referência de Qualidade (VRQ), por grupo, estabelecidos para a Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro por Lima (2018), e os valores de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) estabelecidos pela legislação do CONAMA.

Tabela 3. Valores orientadores para solo (mg kg^{-1}).

Substâncias Inorgânicas	Lima et al. (2018) Referência ¹			Prevenção Solo	Investigação		
	G1	G2	G3		Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio	58,31	44,68	61,46	-	-	-	-
Cádmio	0,04	0,27	0,04	1,3	3	8	20
Chumbo	29	31	27	72	180	300	900
Cobalto	17	11	4	25	35	65	90
Cobre	32	27	9	60	200	400	600
Cromo	59	40	26	75	150	300	400
Ferro	43,24	26,02	33,79	-	-	-	-
Manganês	736	526	256	-	-	-	-
Níquel	30	22	8	30	70	100	130
Zinco	63	64	32	300	450	1.000	2.000

Valores de Referência determinados para Região Serrana do Rio de Janeiro (Percentil 75).

O valor de referência de qualidade (VRQ) é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. Deve ser utilizado no monitoramento da poluição do solo e no de controle de áreas contaminadas. O valor de prevenção (VP) é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais. Deve ser utilizado para controlar a entrada de substâncias no solo e quando esse valor for ultrapassado, deve ser feita uma nova avaliação e monitoramento do impacto das substâncias químicas em questão. O valor de investigação (VI) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

3. CAPÍTULO I

VALOR DE REFERÊNCIA DE BIODISPONIBILIDADE PARA CD, ZI E NI PARA SOLOS DA REGIÃO SERRANA – RJ

3.1 RESUMO

A determinação dos teores naturais de metais pesados é o primeiro passo para definição dos valores orientadores de qualidade do solo. Segundo a resolução 420, de 29 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), as amostras de solo deverão ser coletadas em áreas sem ou com desprezível atividade antrópica, não indicando o tipo de cobertura do solo. Esses valores são estabelecidos com base nos teores pseudototais de metais. Contudo, essa informação é insuficiente para avaliar a fração biodisponível, não permitindo estimar os riscos potenciais de transferência de um elemento tóxico para cadeia alimentar. Neste contexto, os objetivos deste capítulo são de: avaliar se há interferência nos teores pseudototais e biodisponíveis, para Zn, Ni e Cd, ao se utilizar amostras de solos, de áreas de baixa atividade antrópica, que apresentem diferentes coberturas (mata e pastagem extensiva), e também estabelecer os valores de referência de biodisponibilidade (VRB) para Zn, Ni e Cd para a Região Serrana do Rio de Janeiro. Para tal, foram coletadas amostras de solos, em áreas de baixa interferência antrópica, na profundidade de 0-20 cm, em 62 pontos da região Serrana-RJ, em solos que apresentavam cobertura de mata ou pastagem extensiva. A determinação dos teores pseudototais foi realizada pelo método EPA 3051 A, e para os teores biodisponíveis foi utilizado a soma das frações químicas F1+F2 do fracionamento geoquímico utilizando o método BRC modificado. Onde, a F1 corresponde a fração química hidrossolúvel e a F2 a fração trocável e ligada a carbonato, sendo que a soma dessas duas frações foi denominada de fração biodisponível e utilizada para o estabelecimento dos valores de referência de biodisponibilidade (VRB). Os extratos foram analisados por aparelho de Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Verificou-se que os valores obtidos para os atributos de solo e teores pseudototais e biodisponíveis de Cd, Zn e Ni, para solos com cobertura de mata e com pastagem extensiva, não apresentavam diferença significativa entre os dados avaliados, indicando que ambas as coberturas podem ser usadas para coleta de amostras que visem estabelecer o VRQ e VRB. Utilizando-se a análise agrupamento, as amostras foram separadas em três grupos mais homogêneos (G1; G2 e G3). Para o estabelecimento dos VRBs, para Zn, Ni e Cd, adotou-se o percentil 75 de cada um dos três grupos de amostras de solos. Realizando-se a seguinte proposta de VRBs: para G1 de: 4,52 para Zn; 0,59 para Ni, e 0,01 para Cd; para G2 de: 8,81 para Zn; 0,55 para Ni, e 0,08 para Cd; e G3 de: 5,18 para Zn; 0,65 para Ni, e 0,03 para Cd. A análise multivariada se mostrou uma ferramenta adequada e promissora para a obtenção de Valores de Referência de Biodisponibilidade.

Palavras Chave: Metais Pesados. Biodisponibilidade. Teores Naturais.

3.2 ABSTRACT

Determining the natural levels of heavy metals is the first step towards defining the guiding values of soil quality. According to resolution 420, of December 29, 2009 of the National Council for the Environment (CONAMA), soil samples must be collected in areas with no or negligible human activity, not indicating the type of soil cover. These values are established based on the pseudototal metal contents. However, this information is insufficient to assess the bioavailable fraction, not allowing to estimate the potential risks of transferring a toxic element to the food chain. In this context, the objectives of this chapter are: to evaluate if there is interference in the pseudototal and bioavailable contents, for Zn, Ni and Cd, when using soil samples, from areas of low anthropic activity, which present different coverages (forest and extensive pasture), and also to establish the bioavailability reference values (VRB) for Zn, Ni and Cd for the Serrana Region of Rio de Janeiro. For this, soil samples were collected in areas of low anthropic interference, at a depth of 0-20 cm, at 62 points in the Serrana-RJ region, in soils with forest cover or extensive pasture. The determination of the pseudototal contents was carried out by the EPA 3051 A method, and for the bioavailable contents the sum of the chemical fractions F1+F2 of the geochemical fractionation using the modified BRC method was used. Where, F1 corresponds to the water-soluble chemical fraction and F2 to the exchangeable and carbonate-bound fraction, and the sum of these two fractions was called the bioavailable fraction and used to establish the bioavailability reference values (VRB). The extracts were analyzed by an Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP-OES) device. It was verified that the values obtained for the soil attributes and the pseudototal and bioavailable contents of Cd, Zn and Ni, for soils with forest cover and extensive pasture, did not present a significant difference between the evaluated data, indicating that both covers can be used to collect samples to establish the VRQ and VRB. Using cluster analysis, the samples were separated into three more homogeneous groups (G1; G2 and G3). For the establishment of VRBs, for Zn, Ni and Cd, the 75th percentile of each of the three groups of soil samples was adopted. The following proposal for VRBs was carried out: for G1: 4.52 for Zn; 0.59 for Ni, and 0.01 for Cd; for G2 of: 8.81 for Zn; 0.55 for Ni, and 0.08 for Cd; and G3 of: 5.18 for Zn; 0.65 for Ni, and 0.03 for Cd. Multivariate analysis proved to be an adequate and promising tool for obtaining Bioavailability Reference Values.

Keywords: Heavy Metals. Bioavailability. Natural Contents.

3.3 INTRODUÇÃO

Em áreas com baixa ou sem atividade antrópica, os metais pesados estão associados, principalmente, ao material de origem sobre o qual o solo foi formado, aos processos de formação pedogenéticos, da composição e da proporção dos componentes na sua fase sólida. A determinação dos teores naturais de metais pesados no solo, bem como a proposição de valores de referência de qualidade (VRQs), são essenciais para a construção de uma legislação que represente a realidade de cada região, e sirva como base para o monitoramento e remediação de áreas contaminadas (FADIGAS et al., 2002).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, estabeleceu os critérios e diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por metais pesados resultantes de atividade antrópica. Tendo em vista, que o Brasil é um país de grande extensão territorial e com muita diversidade geológica e pedológica, a resolução também estabelece que cada Estado da Federação determine seus próprios valores de referência de qualidade (VRQs) levando em consideração suas singularidades regionais. Contudo, a resolução não estabelece o tipo de cobertura do solo a ser utilizada na amostragem de áreas com baixa ou sem atividade antrópica para o estabelecimento dos VRQs, não indicando se os diferentes tipos de cobertura do solo (mata ou pastagem extensiva) podem interferir no estabelecimento dos VRQs, apenas menciona que a amostragem deve ser feita em áreas sem ou com interferência antropogênica desprezível.

De acordo com a resolução citada anteriormente, os métodos analíticos estabelecidos para a determinação dos metais pesados nas amostras de solo são a USEPA 3050 ou USEPA 3051. Esses métodos determinam o teor pseudototal dos metais pesados no solo, não sendo, necessariamente, uma forma adequada para avaliação da biodisponibilidade, não quantificando de maneira eficiente os potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente, uma vez que este teor inclui não apenas os íons metálicos biodisponíveis, mas também os fortemente ligados à fase sólida do solo que não estão envolvidos no transporte e absorção pelas plantas e organismos (BOIM, 2014).

No estado do Rio de Janeiro, a produção de hortaliças está concentrada, principalmente, na região Serrana. Os riscos de contaminação por metais pesados são mais eminentes entre as hortaliças, visto que, esses alimentos são consumidos na forma *in natura*, e, geralmente, apresentam ciclo curto de crescimento (KHAN et al., 2008).

Em função da importância econômica e ambiental dessa região, Lima et al. (2018) elaboraram para esta região os VRQs do solo para os metais: Al; Zn; Mn; Cd; Fe; Pb; Ni; Cr e, Cu. O estabelecimento dos VRQs, para essa região, foi importante para o estabelecimento do índice de poluição, que permitiu a avaliação da contaminação desse agroecossistema de montanha (SOUZA et al, 2019; SOUSA et al., 2020; SANTOS et al., 2021, GONÇALVES et al., 2022), entretanto, nas avaliações não considerou-se os teores biodisponíveis pela ausência de um valor de referência de biodisponibilidade, dificultando a avaliação dos potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Diante do exposto, este capítulo teve os seguintes objetivos:

- Avaliar se há interferência no estabelecimento de VRQS para Zn, Ni e Cd ao se utilizar amostras de solos, de áreas de baixa atividade antrópica, que apresentam diferentes coberturas (mata e pastagem extensiva);
- Estabelecer valores de referência de biodisponibilidade (VRBs) para Zn, Ni e Cd para a Região Serrana do Rio de Janeiro.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Seleção das amostras de solo

As amostras de solos utilizadas neste trabalho são provenientes de amostras superficiais coletadas por LIMA, (2015). Atualmente, estas amostras estão localizadas no banco de solos do Laboratório de Química e Poluição do Solo da UFRRJ.

Foram utilizadas, nesse estudo, 62 amostras de solos superficiais (0-20 cm), coletadas na região Serrana do estado Rio de Janeiro em áreas sem ou com baixa interferência antrópica. Estas amostras incluem áreas com cobertura de mata e pastagem extensiva.

A seleção dos locais de amostragem foi realizada através da sobreposição e análise conjunta dos planos de informação, utilizando os mapas de solos (CARVALHO FILHO et al., 2000), geologia (Silva & Silva, 2000), uso e cobertura do solo do Estado do Rio de Janeiro (FUNDAÇÃO CIDE, 2003) na escala 1:500.000. Também foi utilizado o mapa rodoviário, com o objetivo de possibilitar o deslocamento para as áreas de coleta, garantindo que a retirada das amostras ocorresse a uma distância de pelo menos 200 m das estradas evitando a interferência de particulados emitidos por veículos.

A sobreposição dos mapas foi realizada utilizando-se o programa ArcGIS Desktop v. 10.4.1 e para a obtenção dos pontos de amostragem utilizou-se o programa cLHS-Conditioned Latin Hypwecube System (MINASNY & MCBRATNEY, 2006), que usa como base o método de amostragem do hipercubo latino, proposto por McKay et al. (1979).

Ressalta-se que todos os pontos foram georreferenciados com a utilização de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650.

3.4.2 Coleta e preparo das amostras de solo

Para cada ponto de amostragem, foram abertas pequenas trincheiras com auxílio de uma pá reta, em que foram coletadas amostras com, aproximadamente, 2 kg na profundidade de 0-20 cm. Após, foram secas, e posteriormente, destorroadas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de aço inox de malha de 2 mm (nº10 ABNT), resultando então em terra fina seca ao ar (TFSA).

3.4.3 Análises em amostras de solo

a) Análises químicas e granulométricas

Foram analisadas quanto ao teor de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (Corg), pH(H₂O), Ca, Mg, K e Al trocáveis, P assimilável, H+Al (acidez potencial), soma de bases, saturação por bases V (%), CTC a pH 7,0 e análise granulométrica para determinação das frações mecânicas areia, silte e argila, segundo a metodologia proposta pela Embrapa (DONAGEMMA et al., 2011).

b) Determinação dos teores pseudototais

Para a determinação dos teores pseudototais de metais pesados, foi utilizado o método de digestão EPA 3051A. Este método consiste em pesar 0,5 g da amostra colocando-as em tubos de teflon, onde serão adicionados 9 ml de HNO₃ e 3 ml de HCl para a realização da digestão em sistema fechado, com forno micro-ondas marca Marx Xpress. Foi utilizado um tempo de rampa de 8 minutos e 40 segundos para atingir a temperatura de 175 °C, que foi mantida durante 4 min e 30s. Após o resfriamento, as amostras foram transferidas para tubos de ensaio, complementando o volume até 25 ml com água destilada. As amostras foram filtradas de forma lenta, onde foram armazenadas em frascos de polietileno. As concentrações de Zn, Ni e Cd nos extratos foram analisadas por Espectrometria de Emissão com Plasma

Indutivamente Acoplado (ICP-OES), usando o equipamento marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.

Na Tabela 4, é apresentada avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos, realizados através da comparação entre os resultados adquiridos nas análises dos metais Zn, Ni e Cd no material de referência SRM 2709a “San Joaquin Soil”, com os valores certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2010). Contudo, de acordo com o certificado, os teores são estabelecidos através de métodos de determinação do teor total, com utilização de ácido fluorídrico (HF) para abertura da amostra, ou mediante a utilização de métodos não destrutíveis, como fluorescência de raios X (NIST, 2003). No presente estudo, foi utilizada a digestão parcial (pseudototal), portanto recomenda-se que a recuperação seja calculada em comparação com os valores lixiviados (*leachable concentrations*) (MATOS, 2016).

Tabela 4. Taxas de recuperação dos teores de Zn, Ni e Cd obtidos por meio da digestão de amostra certificada (SRM 2709a “San Joaquin Soil”).

Metal	Valor	Valor	Valor	Recuperação (Lixiviado) ³
	Determinado	Certificado ¹	Lixiviado ¹	
	-----mg kg ⁻¹ -----			%
Zn	58,25	103±4	79	73,73
Ni	64,04	85±2	66	97,03
Cd	0,31	0,371±0,0002	0,4	77,5

¹NIST: National Institute of Standards and Technology.

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

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

De uma forma geral, as taxas de recuperação obtidas em relação aos valores lixiviados das amostras certificadas demonstraram recuperações superiores a 60%, evidenciando a eficiência das análises.

c) Fracionamento geoquímico

O fracionamento geoquímico das amostras foi realizado pelo método BCR (Community Bureau of Reference) descrito por URE et al. (1993), com pequena modificação que incluiu a fração hidrossolúvel, obtendo-se 5 frações que serão descritas a seguir: F1) Hidrossolúvel: extraída com água destilada e deionizada; F2) Trocável a pH 5,0: extraída com solução de Ácido Acético (0,11 mol L⁻¹); F3) Metais associados aos óxidos de Fe e Mn amorfos: extraída com cloridrato de hidroxilamina (0,1 mol L⁻¹), pH±2,0; F4) Metais associados à matéria orgânica: extraída com peróxido de hidrogênio (8,8 mol L⁻¹, pH ± 2,0-3,0) e posterior adição de solução de acetato de amônio (1,0 mol L⁻¹) pH±2,0, e F5) Residual: obtida pela subtração entre os teores pseudototais e o somatório das frações anteriores (F1+F2+F3+F4).

Para fração biodisponível, considerou-se o somatório das frações F1 e F2. O procedimento da extração sequencial será detalhado a seguir:

1º Etapa: Adicionado 30 ml de água destilada ou deionizada, sobre 1 g de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon e agitados em agitador de mesa horizontal por 1 hora a temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM resultando numa suspensão. O sobrenadante foi retirado para outro tubo identificado individualmente com F1 e a parte sólida retida no tubo.

2º Etapa: Adicionado 40 ml de ácido acético, sobre o sólido retido no tubo e agitados em agitador de mesa horizontal por 20 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM resultando numa suspensão. O sobrenadante foi

retirado para outro tubo e identificado individualmente com F2 e a parte sólida retida no tubo, foi lavada com água destilada para adicionar a próxima solução extratora. O procedimento de limpeza da matriz consiste em adicionar um volume de 10 ml de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugar para separação das fases. Esta suspensão resultante foi adicionada junto com a obtida anteriormente e completado o volume à 50 ml.

3º Etapa: Sobre o sólido retido no tubo, foi adicionado 40 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM separando as fases sólida e líquida. O sobrenadante foi retirado para outro tubo identificado individualmente com F3 e a parte sólida retida no tubo seguiu para repetição do procedimento de limpeza da segunda etapa e completados o volume até 50 ml.

4º Etapa: Foi adicionado 20 ml de Peróxido de hidrogênio, ao sólido lavado na 3ª etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com agitação manual ocasional sob a capela. Após este período, as amostras foram levadas ao banho-maria a 85°C até a redução do volume a 3 ml. Em sequência deixou-se esfriar por ± 10 minutos, adicionou 45 ml da solução de Acetato de amônio e foi agitado por 20 horas. Posteriormente completar com a solução acetato de amônio para 50 ml, seguindo com os procedimentos de centrifugação conforme descrito nas etapas anteriores e separação do sobrenadante para outro tubo identificado individualmente como F4.

3.4.4 Análises estatísticas

Para as análises estatísticas foram utilizadas: análise descritiva e ferramentas da análise multivariada. A análise estatística descritiva dos atributos do solo e teores de metais pesados foi realizada através de parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos e desvio padrão), utilizando-se a planilha de cálculo do pacote Microsoft Office Excel.

Para a avaliação da influência da cobertura do solo na seleção de pontos, para determinação de valores de referência de qualidade e de biodisponibilidade, foi realizada a análise de normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk ($P < 0,050$), quando evidenciado a falta de normalidade na distribuição dos dados, estes foram apresentados e analisados mediante gráficos de box-plot. Também foram analisadas as diferenças nos teores médios de metais entre as coberturas através do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$).

As análises estatísticas multivariadas realizadas foram: análise de agrupamento e análise discriminante. Para a determinação dos valores de referência de biodisponibilidade (VRB) adotou-se a mesma análise de agrupamento utilizada por Lima et.al. (2018), para estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQ) da região Serrana. Dessa forma, na análise de agrupamento, foi utilizado como medida de similaridade a distância Euclidiana e como algoritmo de aglomeração o método hierárquico de Ward. Para isso, como variáveis de agrupamento fez-se o uso dos valores médios pseudototais dos elementos Fe, Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd e Pb Os resultados foram padronizados para média 0 e variância + ou -1. Para a interpretação e junção dos grupos foi adotado como distância de corte ligação com distância superior a 1,25 vezes o desvio padrão. E, finalmente, para a seleção do número adequado de grupos foi feita a validação cruzada na análise de discriminante, com as mesmas variáveis discriminantes do agrupamento, assumindo igualdade da matriz de covariância e probabilidade de classificação iguais entre os grupos.

A partir da obtenção dos grupos, foram selecionadas variáveis dos solos que melhor classificam os grupos formados e proporcionam melhor aferição da função discriminante, através do procedimento proc stepdisc do programa estatístico SAS (2010), com variáveis escolhidas para entrada e saída do modelo de acordo com os critérios de seleção backward e stepwise a 5% de probabilidade, em 10 subamostras de treinamento, onde para formação de cada subamostra foram retiradas de forma aleatória 20% do conjunto amostral. Não foram

retiradas subamostras de validação, com o intuito de se utilizar todas as amostras na obtenção do modelo e se encontrar o resultado mais confiável. A estabilidade de cada conjunto de variáveis foi verificada com base no coeficiente de variação das constantes multiplicadoras (β) do modelo discriminante e na taxa de erro pela Validação Cruzada. Permitindo uma melhor definição das variáveis que serão utilizadas na elaboração das funções discriminantes. Após a definição das variáveis discriminantes do solo, foram então elaboradas as funções discriminantes de classificação de cada grupo formado (LIMA et al., 2018).

Os procedimentos estatísticos multivariados foram realizados pelo programa estatístico SAS versão 9.2 (SAS,2010).

Os VRB foram estabelecidos por grupos com base nos valores de percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugerido pela Resolução CONAMA 420/2009 e adotado para a determinação dos valores de referência de qualidade da região Serrana (LIMA et al, 2018).

3.4.5 Mapas de distribuição espacial de Zn, Ni e Cd

Para a confecção dos mapas utilizou-se o software R, através do editor de código R, denominado RStudio, por meio dos pacotes sp (PEBESMA E BIVAND, 2005; BIVAND et al., 2013) e gstat (PEBESMA, 2004), que apresenta funções para análise de dados espaciais, dentre eles foi utilizado o método de interpolação IDW (Ponderação do Inverso das Distâncias). O IDW é um método relativamente rápido e amplamente utilizado para estudos ambientais e análise de atributos do solo, apresenta como vantagens o fato de nunca prever valores acima do valor máximo medido ou abaixo do valor mínimo medido (IKECHUKWU et al., 2017). Utiliza a combinação de todos os valores, ponderados e inversamente proporcionais à distância do ponto amostrado ao ponto a ser interpolado, assim, este interpolador considera que pontos mais próximos possuem valores semelhantes e possuem maior influência no valor a ser interpolado, enquanto pontos mais distantes são independentes e possuem menor influência no resultado (PEREIRA et al., 2022).

A visualização dos mapas finais dos atributos foram feitas no programa ArcGIS Desktop v.10.4.1, na projeção Universal Transversa de Mercator (UTM) e datum horizontal SIRGAS 2000, Zona 23S

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Caracterização da cobertura do solo: pastagem extensiva e mata

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, estabeleceu os critérios e diretrizes para a coleta das amostras utilizadas no estabelecimento dos valores de referência de qualidade. Segundo essa resolução, deverão ser coletadas amostras, em áreas sem ou com interferência antropogênica desprezível, que devem ser distribuídas de modo a representar, estatisticamente, a área geográfica de ocorrência de cada tipo de solo. Contudo, não menciona o tipo de cobertura vegetal do solo mais indicada para a realização da coleta de amostras nessas áreas. Nesse contexto, com objetivo de melhor elucidar se há interferência no tipo de cobertura vegetal (mata ou pastagem extensiva) no estabelecimento dos valores de referência de qualidade e de biodisponibilidade, realizou-se uma análise preliminar comparando as características das duas áreas com coberturas vegetais distintas.

A Figura 1, apresenta os dados padronizados dos teores pseudototais, porcentagem nas frações químicas F4 e biodisponível (F1+F2) em relação aos teores pseudototais e atributos do solo, para as áreas com cobertura de pastagem extensiva e mata.

Observa-se que as áreas com pastagem apresentam um maior teor pseudototal para os metais Cd e Ni e um menor teor para Zn. Todos esses três metais, apresentaram baixa porcentagem na fração química F4 em áreas de pastagem, e menor quantidade de matéria orgânica e argila, resultando em menores valores de capacidade de troca catiônica (CTC) e também de Fe e Al pseudototais, características que estão, diretamente, associadas a sorção de Zn, Ni e Cd no solo. Dessa forma, promovendo uma maior disponibilidade do Cd e dos macronutrientes analisados (Ca, Mg e K). Contudo, foi observado a influência dos valores mais elevados de pH na menor biodisponibilidade dos elementos Ni e Zn.

Entretanto, nas áreas com cobertura de mata, observa-se um maior teor pseudototal para Zn e um menor para Cd e Ni. Nessas áreas, houve uma predominância de argila na composição granulométrica do solo, e também maiores teores de Fe e Al pseudototais, demonstrando a expressiva importância dos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al na composição mineral desses solos. Também é possível verificar as mais elevadas concentrações de alumínio trocável e de acidez potencial (H+Al), maior conteúdo de matéria orgânica e maiores valores de CTC. Esse tipo de cobertura de solo foi o que apresentou menores valores de pH, ou seja, são áreas mais ácidas. Este menor pH pode ter favorecido a maior biodisponibilidade dos elementos Ni e Zn, visto que, o pH é uma das propriedades que mais afetam a distribuição química, mobilidade e disponibilidade dos metais pesados no solo.

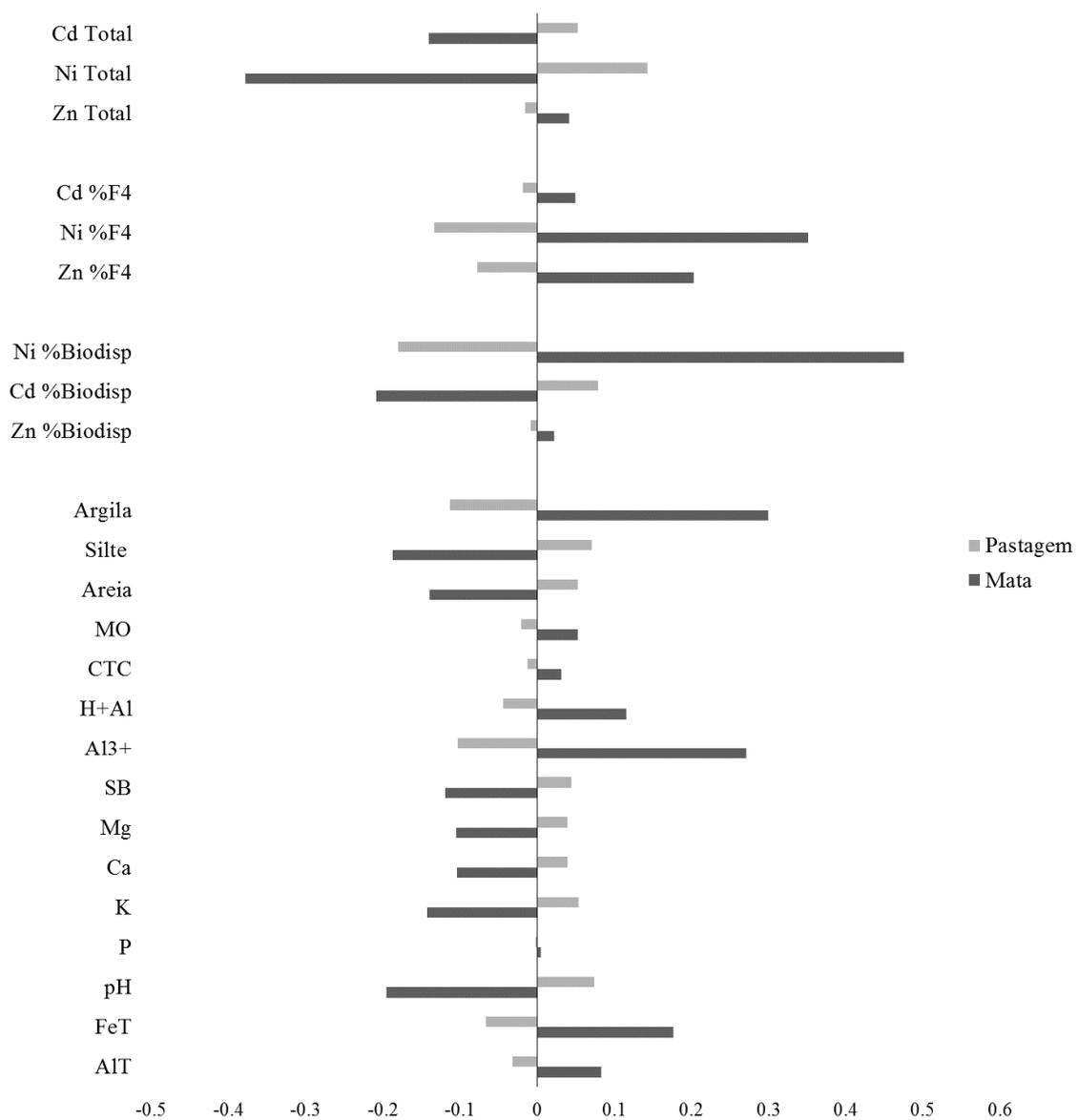


Figura 1. Médias padronizadas dos parâmetros de fertilidade e dos teores pseudototais (Total), percentual biodisponível (%Biodisp) e percentual da fração associadas à matéria orgânica (%F4) em relação aos teores pseudototais dos elementos Ni, Cd e Zn de amostras de solos de áreas de mata, de pastagem e de ambas as áreas (total).

Na Tabela 5, são apresentadas as análises descritivas, contendo média, mediana, desvio padrão e valores máximos e mínimos dos atributos químicos para cada grupo formado.

Tabela 5. Valores médios, desvio padrões, mediana, valores máximos e mínimos de parâmetros de fertilidade dos solos de áreas de mata e de pastagem.

pH	Mata														
	P	K	Ca	Mg	Al ³⁺	H+Al	Na	C	MO	SB	CTC	Areias	Silte	Argila	
	----mg dm ⁻³ ----				-----cmolc dm ⁻³ -----			%	----g dm ⁻³ ----		---cmolc dm ⁻³ ---		----g kg ⁻¹ ----		
Média	5.17	3.47	58.94	1.29	0.59	0.78	4.76	0.02	1.37	23.60	2.05	6.81	554.88	149.82	295.29
DesvPad	0.43	3.45	50.49	1.15	0.54	0.69	2.48	0.01	0.54	9.27	1.46	1.94	125.65	51.07	114.78
Mediana	5.10	2.00	50.00	0.90	0.40	0.70	4.00	0.02	1.32	22.76	2.05	6.75	582.00	141.00	291.00
Máx	6.00	15.00	220.00	3.80	2.10	2.00	9.00	0.05	2.28	39.31	4.43	10.31	820.00	283.00	480.00
Min	4.50	1.00	5.00	0.10	0.10	0.00	1.00	0.01	0.60	10.34	0.25	2.55	338.00	75.00	105.00
Pastagem															
Média	5.28	3.44	68.89	1.45	0.66	0.54	4.41	0.02	1.34	23.07	2.31	6.72	581.11	167.76	251.13
DesvPad	0.41	3.76	51.19	1.15	0.49	0.61	2.14	0.01	0.38	6.47	1.66	2.13	141.40	75.25	102.71
Mediana	5.40	2.00	50.00	1.10	0.50	0.30	4.00	0.02	1.26	21.72	1.81	6.38	623.00	157.00	216.00
Máx	5.90	18.00	252.00	4.30	2.50	2.70	13.50	0.05	2.35	40.51	7.47	15.15	805.00	365.00	514.00
Min	4.40	1.00	14.00	0.10	0.10	0.00	1.20	0.01	0.73	12.59	0.27	2.89	262.00	33.00	111.00

Os resultados observados para áreas com cobertura de pastagem extensiva, demonstraram que os solos apresentaram um valor médio de pH de 5,28, variando entre 4,4 e 5,9, sendo classificados como ácidos e moderadamente ácidos. O valor médio de alumínio trocável foi de $0,54 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, sendo maior que $0,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, valor considerado fitotóxico para a maioria das culturas (FREIRE, 2013). O valor médio de matéria orgânica foi de 2,3%, sendo o valor máximo de 4,0. A argila média foi de $251,13 \text{ g kg}^{-1}$, atingindo o valor máximo de $514,00 \text{ g kg}^{-1}$ e mínimo de $111,00 \text{ g kg}^{-1}$. Nestas áreas, o teor médio de fósforo (P) nas amostras foi de $3,44 \text{ mg dm}^{-3}$, indicando que as áreas com cobertura de pastagem apresentam baixos teores desse macronutriente, com valor máximo de 18 mg dm^{-3} , considerado um nível médio de P (FREIRE et.al, 2013). O teor médio de potássio (K) nas amostras foi de $68,89 \text{ mg dm}^{-3}$, caracterizando a área por apresentar níveis médios de K, com valores máximos e mínimos de $252,00$ e $14,0 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente, indicando ampla variação dos teores encontrados na área estudada (FREIRE et.al, 2013). A soma de bases média foi de $2,31 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e da CTC de $6,72 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A soma dos teores de Ca + Mg em áreas de cobertura de pastagem foi de $2,11 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, caracterizando a área como um teor médio.

Geralmente, os solos sob cobertura de mata apresentam menores valores de pH quando comparados a solos de pastagem, devido a uma mineralização mais intensa da matéria orgânica e da liberação de exsudatos ácidos pelas raízes (BARRETO et.al, 2006). O valor médio de pH foi de 5,17, e os valores mínimos e máximos foram 4,50 e 6,00, respectivamente, o que classifica esses solos como ácidos. Sendo essa acidez acentuada, pelos altos teores de alumínio trocável e acidez potencial, que apresentaram valores médios de $0,78 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $4,76 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente. Os valores médios de soma de bases foi de $2,05 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, e com um valor mínimo de $0,25 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, sendo inferiores aos observados em áreas com cobertura de pastagem. Feitosa (2004) observou em um fragmento de Mata Atlântica, solos mais ácidos (pH 4,7), com altos teores de alumínio trocável e acidez potencial e menores teores de cálcio, magnésio e potássio, em comparação com as áreas com cobertura de pastagem extensiva.

O solo sob cobertura de mata apresentou maior quantidade de argila em relação ao solo sob de pastagem, com um valor médio de $295,29 \text{ g kg}^{-1}$. O teor médio de P assimilável nas amostras de solo com cobertura de mata foi de $3,47 \text{ mg dm}^{-3}$, sendo considerado um nível baixo desse elemento no solo, apresentando valor máximo de $15,00 \text{ mg dm}^{-3}$, indicando variabilidade de valores nas áreas de mata e presença de teores médios de P. O teor médio de K em mata foi de $58,94 \text{ mg dm}^{-3}$, sendo então classificado como um teor médio do elemento, demonstrando também ampla variabilidade na área, tendo como valores de máximo e mínimo, $220,00 \text{ mg dm}^{-3}$ e $5,00 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente. A partir desses valores também é possível observar que as áreas com cobertura de mata apresentam menores teores de K trocável em relação aos solos com cobertura de pastagem, resultados também encontrados por Barreto et.al (2006).

Os valores médios, mínimos e máximos dos teores pseudototais, biodisponíveis, e percentual biodisponível do total da área, área com cobertura de mata e pastagem extensiva estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 5. Valores médios, desvio padrão, mediana, valores máximos e mínimos dos teores pseudototais (Total), biodisponíveis (Bio) e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais (P.Bio) dos elementos Zn, Ni e Cd de amostras de solos de áreas de mata, de pastagem e de ambas as áreas (total).

	Zn Total	Ni Total	Cd Total	Zn-Bio	Ni-Bio	Cd-Bio	Zn P.Bio	Ni P.Bio	Cd P.Bio
	----- mg.kg ⁻¹ -----						----- % -----		
Total									
Média	40,20	12,71	0,05	5,26	0,42	0,02	10,93	5,44	19,23
DesvPad	20,03	11,48	0,08	8,84	0,35	0,03	9,08	6,94	30,37
Mediana	34,75	9,59	0,02	3,79	0,38	0,02	8,55	2,78	5,51
Máx	89,87	61,97	0,35	67,94	1,64	0,12	51,48	36,20	100,00
Min	9,35	1,18	0,00	0,21	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00
Mata									
Média	41,04	8,37	0,04	7,11	0,27	0,02	11,13	8,74	12,90
DesvPad	18,96	7,72	0,04	15,78	0,19	0,02	11,98	10,94	23,64
Mediana	34,59	5,61	0,03	3,44	0,22	0,02	9,15	2,58	7,89
Máx	81,80	32,07	0,13	67,94	0,59	0,07	51,48	36,20	100,00
Min	17,43	1,18	0,00	0,21	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00
Pastagem									
Média	39,88	14,35	0,05	4,57	0,47	0,02	10,85	4,19	21,62
DesvPad	20,61	12,29	0,09	3,99	0,38	0,03	7,88	4,17	32,47
Mediana	36,64	10,71	0,02	3,88	0,42	0,02	8,45	2,83	2,03
Máx	89,87	61,97	0,35	18,76	1,64	0,12	41,71	14,68	100,00
Min	9,35	1,74	0,00	0,44	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00

Os teores totais obtidos para Zn (40,20 mg kg⁻¹), Ni (12,71 mg kg⁻¹) e Cd (0,05 mg kg⁻¹), por se tratar de áreas naturais, estão associados principalmente, às características químicas e físicas do material de origem encontrado na região, predominantemente constituídos pelas classes dos Cambissolos, Latossolos e Argissolos que representam cerca de 83% da área de estudo (GUIMARÃES, 2020). Tupinambá (1999) e Guimarães (2020), ao estudarem a litologia da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, constataram que a área é formada em sua maior parte por maciços gnáissicos (44,4%) e graníticos (24,6 %). Os materiais de origem citados, anteriormente, formam solos ácidos, com uma mineralogia diversa e contribuem como percursos de óxidos de Fe, Al e Mn, e muito provavelmente como fonte de bases nesses solos como Ca, Mg e K (GUIMARÃES, 2020). Em áreas naturais, sem uma intensa influência da atividade antrópica, os teores de metais pesados encontrados no solo normalmente retratam os teores contidos no material de origem. De acordo com Oliveira et al (2004) é possível estabelecer uma relação direta entre o material de origem e a caracterização dos solos.

Os teores biodisponíveis, que correspondem a soma dos metais estudados nas frações hidrossolúvel (F1) e na fração trocável (F2), em área total foram encontrados valores médios de Zn (5,26 mg kg⁻¹), Ni (0,42 mg kg⁻¹) e Cd (0,02 mg kg⁻¹), onde todos os valores dos metais avaliados se apresentaram significativamente baixos com relação ao pseudototal e também demonstraram baixa porcentagem biodisponível, ratificando que a origem desses metais é natural e que o material de origem do solo é o principal responsável pelos teores de metais pesados encontrados.

Ao comparar com os valores médios encontrados para mata e pastagem com os valores médios totais citados anteriormente, nota-se números muito próximos, mostrando que as áreas com cobertura de mata e pastagem não indicam contaminação antropogênica.

3.5.2 Distribuição média de Zn, Ni e Cd nas diferentes frações químicas em áreas com cobertura de mata e de pastagem extensiva

A Figura 2, apresenta a distribuição média percentual de Zn, Ni e Cd nas diferentes frações químicas nos solos com cobertura de mata e pastagem extensiva.

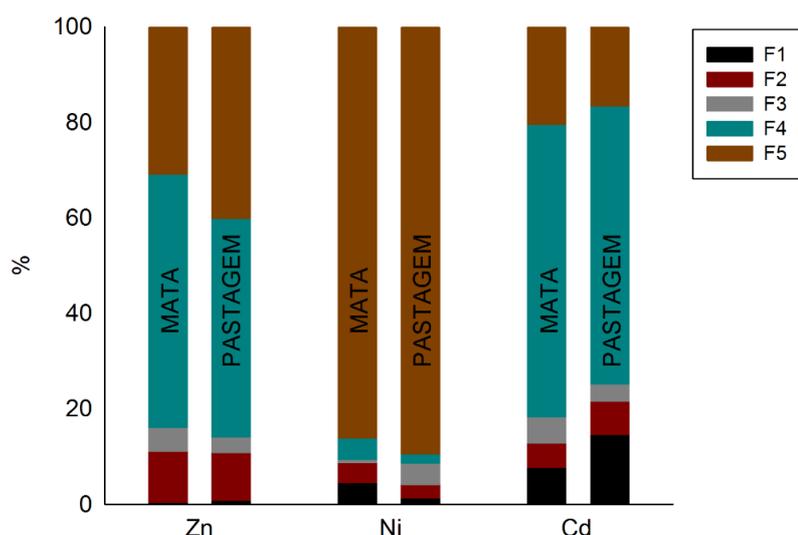


Figura 2. Distribuição média percentual de Zn, Ni e Cd nas frações químicas: hidrossolúvel (F1); trocável a pH 5,0 (F2); ligada a óxidos de Fe e Mn(F3); ligada a matéria orgânica (F4), e residual (F5) de amostras de solos de áreas com cobertura de mata (M) e de pastagem (P).

De uma maneira geral, a distribuição percentual de Zn nas diferentes formas químicas apresentou-se de forma similar tanto para áreas com cobertura de mata quanto de pastagem extensiva. Observa-se entre as frações consideradas biodisponíveis (F1 e F2), uma maior associação com a F2 (fração trocável a pH 5,0). Essas frações são biodisponíveis para as plantas, representando um percentual de biodisponibilidade (F1+F2) de 11,13% para áreas com cobertura de mata e 10,85% para pastagem em relação ao pseudototal, estando a distribuição nessa fração, para ambas as áreas, muito próximas. O Zn apresentou baixa associação com a fração F3, fração associada aos óxidos de Fe e Mn mais amorfos, para as duas coberturas do solo. A fração F4, foi a que obteve maior distribuição percentual de Zn, tanto para áreas com cobertura de mata quanto de pastagem extensiva. Para a F4, alguns estudos (SHUMAN, 1986; SIMS, 1986) demonstram que a matéria orgânica possui importante relevância na complexação desse metal em solos, principalmente, em valores mais elevados de pH e de matéria orgânica. A distribuição na F5, para ambas as áreas, também foi expressiva. Esse metal apresenta uma alta afinidade pelos óxidos, oxiidróxidos de Fe e Al, formando complexos de esfera interna com as hidroxilas funcionais na superfície, que após o envelhecimento desses óxidos acabam sendo ocluídos e acumulando-se na F5 (MCBRIDE & BLASIAK, 1979; SHUMAN, 1986). Os resultados obtidos por Du e colaboradores (2008) demonstram que a fração residual é uma das mais importantes na retenção (oclusão) de Zn em solos não contaminados.

O Ni apresentou um percentual superior à 50% acumulado na fração residual tanto em áreas com cobertura de mata quanto em pastagem. Nessa fração, o Ni encontra-se, em solos intemperizados e de baixa atividade antrópica, ocluídos nos óxidos, oxiidróxidos de Fe e Al, apresentando muito baixa biodisponibilidade em condições naturais (BEVILACQUA et. al, 2009). Em áreas com cobertura de mata observa-se uma maior porcentagem de Ni associada a matéria orgânica em comparação a áreas de pastagem, provavelmente, pelos teores mais elevados de matéria orgânica. Na F3, verifica-se um maior percentual em áreas com cobertura de pastagem extensiva. Contudo, para ambas as áreas, a distribuição média percentual nas frações F1, F2 e F3 foi muito baixa quando comparadas com a fração residual. Gomes e colaboradores também verificaram que esse metal apresentava baixa afinidade à matéria orgânica. Esses resultados demonstram que a biodisponibilidade natural para ambas as áreas foi baixa, sendo de 8,74% em área com cobertura de pastagem e de 4,19% de mata.

Para o Cd, a distribuição média percentual, para ambas as áreas, também foi muito próxima e semelhante ao observado para Zn. Verifica-se um maior percentual na fração ligada a matéria orgânica do solo (F4), sendo superior a 50%, em ambas as áreas estudadas. A maior associação com a fração orgânica, demonstra a capacidade desse metal formar complexos estáveis com a matéria orgânica através das reações de complexação com os grupos funcionais COOH e OH fenólicos das substâncias húmicas (STEVENSON, 1994). No entanto, apesar de formar com complexos orgânicos estáveis, eles podem ser degradados, se houver alguma alteração no uso da área, visto que, são áreas de baixa interferência antrópica, representadas por fragmentos de mata e pastagem extensiva. A maior associação com essa fração pode ocasionar um maior risco ambiental, quando comparado com aqueles acumulados, majoritariamente, na fração residual (oclusos). Ressalta-se o percentual de Cd na fração F1, principalmente, nas áreas com cobertura de pastagem onde foi mais elevada. A percentagem biodisponível, representada pela soma da F1 e F2, correspondeu a 12,90% em áreas de cobertura de mata e 21,62% em áreas de pastagem extensiva, principalmente, pela contribuição da F1 (Tabela 6).

3.5.3 Avaliação da influência da cobertura do solo na seleção de pontos para determinação de valores de referência de qualidade e de biodisponibilidade

Os teores de Zn, Ni e Cd pseudototais e biodisponíveis nos solos estudados não apresentaram distribuição normal, verificado através do teste de normalidade Shapiro-Wilk ($P < 0,050$), e por isso são apresentados e analisados mediante gráficos de box-plot demonstrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

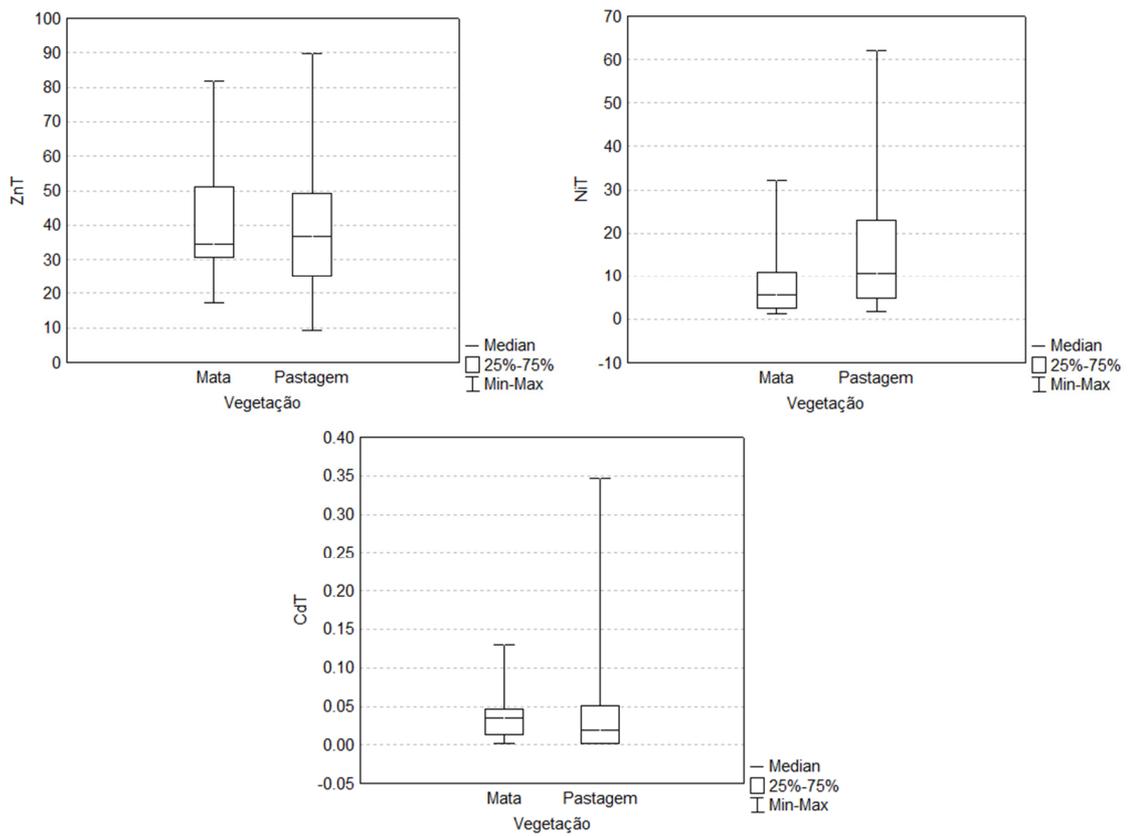


Figura 3. Gráficos Box Plot do teor de Zn, Ni e Cd pseudototal nos solos com cobertura de mata e de pastagem extensiva.

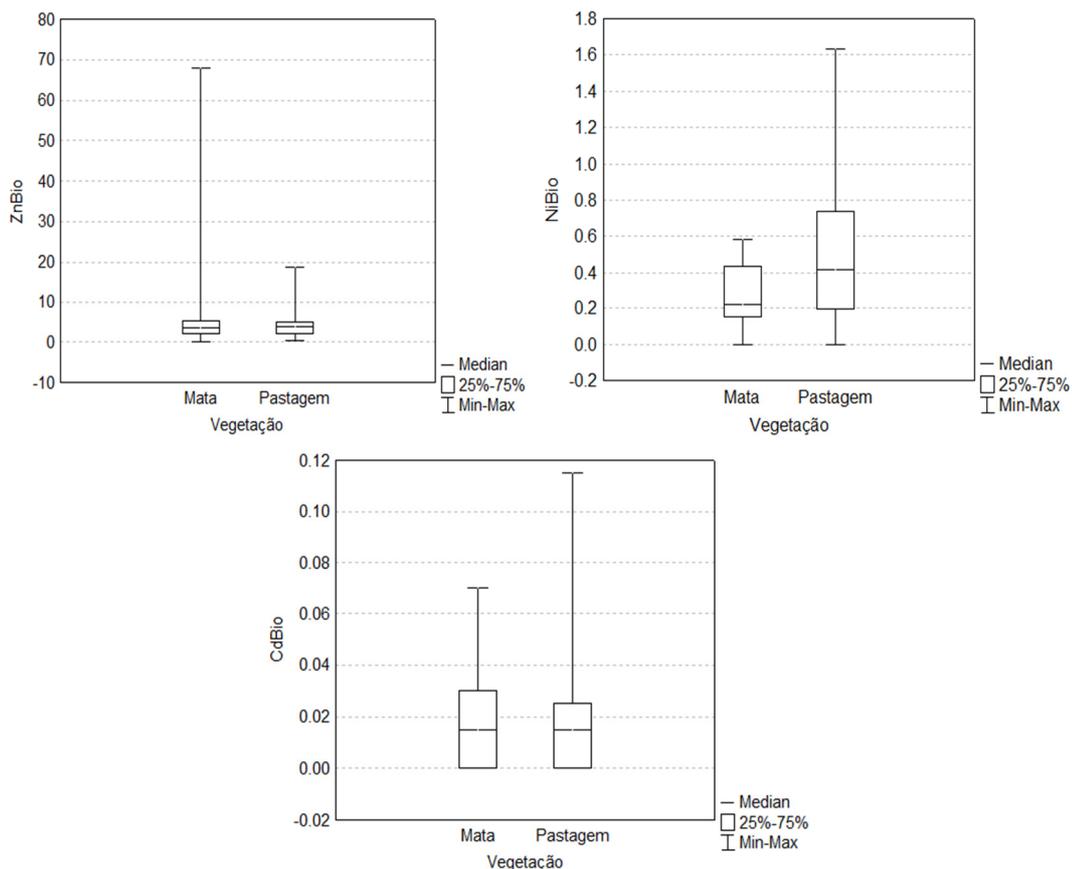


Figura 4. Gráficos Box Plot do teor de Zn, Ni e Cd biodisponível nos solos com mata e com pastagem.

O uso desse tipo de gráfico é, essencialmente, comparativo. O comprimento das linhas verticais nas figuras mostra a dispersão de cada variável, quanto maior o comprimento, maior a variabilidade entre os dados. Para as variáveis relacionadas ao teor pseudototal e biodisponível de Zn, Ni e Cd, observa-se para área com cobertura de mata, uma dispersão menor quando comparada com a mesma variável em pastagem (Figuras 3 e 4).

A mediana, representada pela linha horizontal dentro do retângulo, em geral, encontra-se deslocada para o limite inferior (P75), representado pela barra inferior do retângulo. Esse comportamento das linhas das medianas, indicam uma elevada assimetria positiva do conjunto de dados, característico de uma distribuição não normal. Além disso, observa-se que os valores medianos pseudototais e biodisponíveis de Zn, Ni e Cd são muito próximos, quando se compara as áreas de mata e pastagem, indicando que não há grande diferença entre as coberturas do solo.

Na tabela 6, estão apresentados os valores pseudototais e biodisponíveis medianos de Zn, Ni e Cd, onde o valor pseudototal para Zn em mata é de 34,59 mg.kg⁻¹ e em pastagem de 36,64 mg.kg⁻¹; para Ni em mata é 5,61 mg.kg⁻¹ e em pastagem é de 10,71 mg.kg⁻¹, e para Cd em mata é 0,03 mg.kg⁻¹ e em pastagem é 0,02 mg.kg⁻¹.

Já os valores biodisponíveis medianos de Zn, Ni e Cd encontrados foram: Zn em mata 3,44 mg.kg⁻¹ e em pastagem 3,88 mg.kg⁻¹; para Ni em mata 0,22 mg.kg⁻¹ e em pastagem 0,42 mg.kg⁻¹, e para Cd 0,02 mg.kg⁻¹ tanto em mata quanto em pastagem (tabela 6).

Na ausência de normalidade e com valores medianos relativamente próximos, optou-se por comparar as coberturas do solo (mata e pastagem) através do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Verificou-se que, tanto os teores pseudototais quanto os biodisponíveis, as

diferenças nos valores medianos de Zn, Ni e Cd entre as coberturas de mata e pastagem, não apresentaram diferença estatística significativa ($\alpha > 0,05$).

Diante disso, pode-se afirmar que não há distinção entre a seleção de áreas, com ambas as coberturas, mata e pastagem extensiva, para as coletas de amostras de solo visando a determinação do Valor de Referência de Qualidade e o Valor de Referência de Biodisponibilidade, que será proposto no presente estudo.

3.5.4 Distribuição média de Zn, Ni e Cd nas diferentes formas químicas na área total

A Figura 5 apresenta a distribuição média percentual de Zn, Ni e Cd nas diferentes formas químicas da área total, independentemente, do tipo de cobertura vegetal.

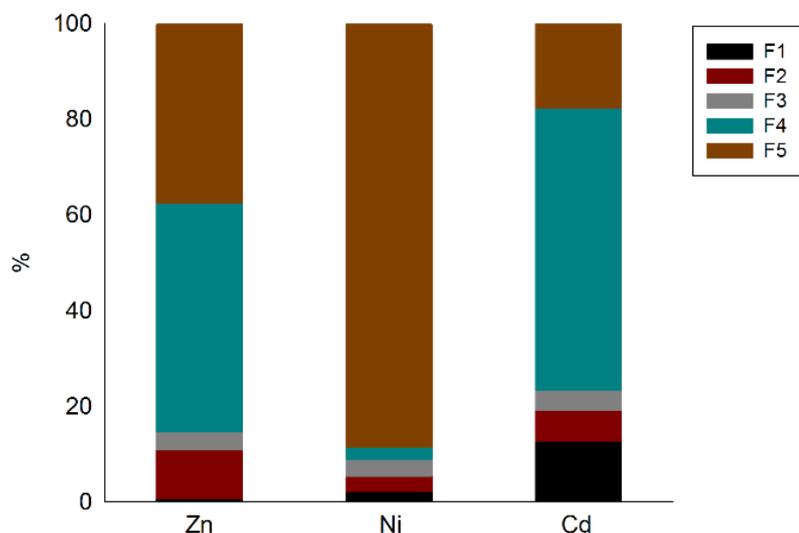


Figura 5. Distribuição média percentual dos teores de Zn, Ni e Cd nas frações: hidrossolúvel (F1); trocável a pH 5,0 (F2); ligada a óxidos de Fe e Mn (F3) ligada a matéria orgânica (F4), e residual (F5) considerando todo o conjunto amostral (Mata + Pastagem).

Conforme pode ser verificada na Figura 5, a distribuição média nas diferentes formas químicas, do ponto de vista qualitativo, variou muito pouco quando comparamos a distribuição considerando todo conjunto amostral com a média de distribuição das áreas com cobertura de mata e de pastagem extensiva (Figura 1). Ressalta-se que, ao avaliar a distribuição percentual nas diferentes formas químicas de Zn, Ni e Cd, separando as áreas pela cobertura vegetal (mata e pastagem extensiva) (Figura 1), verificou-se que ambas as áreas não apresentavam diferença estatística em relação aos teores pseudototais e biodisponíveis.

De forma análoga, o Zn e o Cd apresentaram maiores porcentagens nas frações químicas F4 e F5, estando, principalmente, associados a matéria orgânica e a fração residual. Para o Ni a distribuição também foi muito semelhante ao observado para as áreas com cobertura de mata e pastagem extensiva, onde mais de 50% do total estava associado a fração residual.

3.5.5 Relação entre os teores de Zn, Ni e Cd pseudototais e biodisponíveis com os atributos do solo e do relevo e a biodisponibilidade relacionada com a distribuição das frações

Para a melhor compreensão dos fatores que podem estar envolvidos na dinâmica dos metais no solo, foram realizadas duas análises de componentes principais (PCA) para cada elemento estudado (Zn, Ni e Cd)

A Figura 6 apresenta a PCA relacionando os teores pseudototais e biodisponíveis de Zn com as características do solo e do relevo (7A), e a biodisponibilidade de Zn com as diferentes frações químicas (7B).

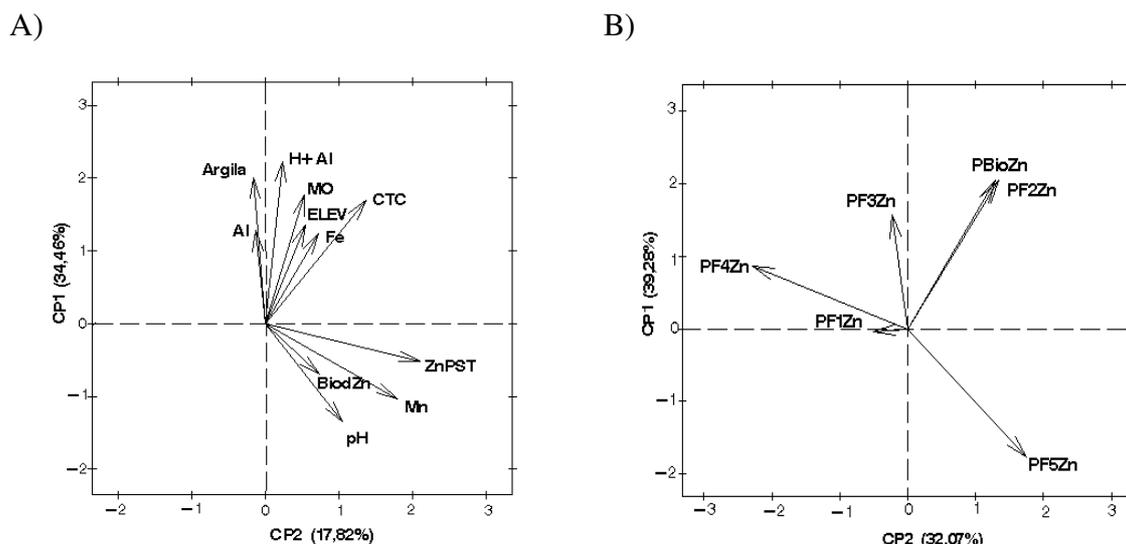


Figura 6. Análise de componentes principais (ACP) do Zn biodisponível (BioZn) e pseudototal (ZnPST) relacionado aos atributos do solo e do relevo (A) e a biodisponibilidade com a distribuição das frações químicas (B).

Na Figura 6A, é possível observar que o Zn biodisponível e o Zn pseudototal apresentaram uma relação estreita e positiva entre eles e com Mn e o pH. Entretanto, relações estreitas e negativas foram verificadas com Argila, Al trocável, H+Al, MO, Elevação, Fe, Al e CTC. Esses resultados sugerem que o Zn pseudototal e biodisponível encontram-se associados, aos óxidos de Mn e a carbonatos, pois há também uma relação estreita e positiva com o pH. Geralmente, os óxidos de Mn são mais solúveis que os de Fe e Al, logo a sua dissolução e o seu transporte das áreas mais altas para áreas mais baixas é facilitado, possibilitando, assim, o acúmulo de Zn em áreas mais baixas do relevo, evidenciado pela relação negativa do Zn com a elevação (ELEV) como demonstrada na ACP.

Na Figura 6B, verifica-se que o Zn biodisponível está altamente relacionado com a fração F2, a fração F1 que também é uma fração biodisponível não foi representada pela PCA, devido a fração biodisponível (F1+F2) ser composta quase que 100% pela F2, como pode ser observado na Figura 5. De acordo com a PCA o Zn biodisponível está relacionado de maneira inversa com as frações F4 (ligada a matéria orgânica) e F5 (fração residual), que estão associadas aos teores mais elevados de matéria orgânica, Fe, Al e argila.

A Figura 7A apresenta a PCA relacionando o Ni pseudototal e biodisponível com as características do solo e do relevo, e na figura 7B a PCA entre o Ni biodisponível com a distribuição percentual nas diferentes frações químicas.

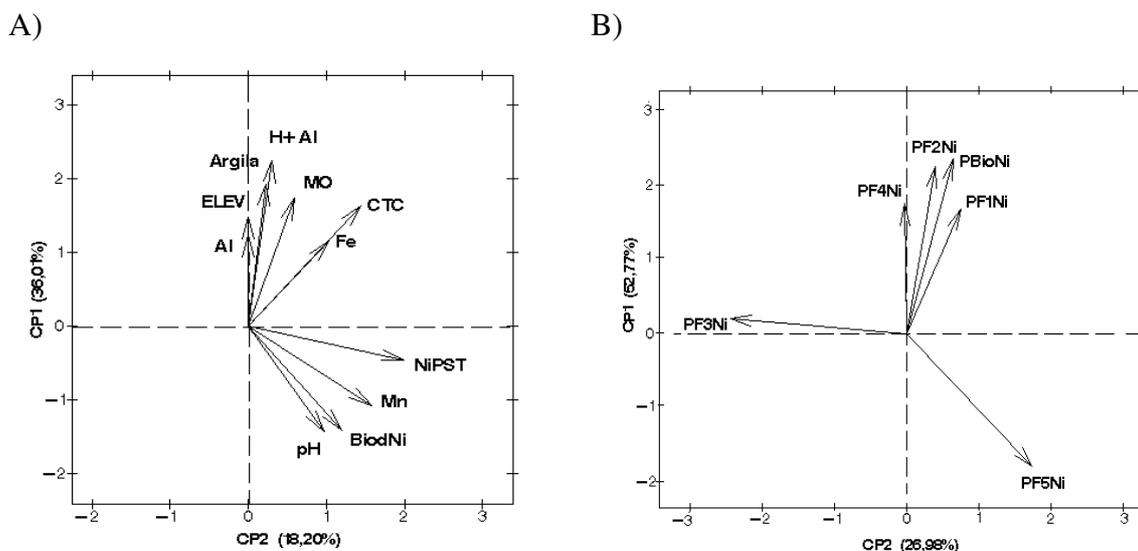


Figura 7. Análise de componentes principais (ACP) do Ni biodisponível e pseudototal relacionado aos atributos do solo e do relevo (A) e a biodisponibilidade relacionada com a distribuição das frações químicas (B).

O Ni apresenta um comportamento muito similar ao Zn. Verifica-se que o Ni biodisponível e o pseudototal apresentaram uma relação estreita e positiva entre eles, com Mn e com o pH, contudo, relação estreita e negativa com Argila, Al, H+Al, MO, Elevação, Fe e CTC. Esses resultados também sugerem que o Ni pseudototal e biodisponível, nessas áreas de baixa atividade antrópica, encontram-se também associados aos óxidos de Mn e carbonatos, decorrente da relação estreita e positiva com o pH. A acumulação de Ni nas partes mais baixas do relevo também podem estar associadas a maior solubilidade dos óxidos de Mn, podendo ser transportados das áreas mais altas para áreas mais baixas, evidenciado pela relação negativa do Ni com a elevação como demonstrada pela PCA.

Na Figura 7B, observa-se que o Ni biodisponível está altamente relacionado, com as frações F1 e F2 e inversa com as frações F5 e F3 associadas aos óxidos mais amorfos (F3) e cristalinos (F5) de Fe e Al. Conforme apresentado e discutido na figura 5 o Ni encontra-se associado, predominantemente, a F5.

A PCA que relaciona a biodisponibilidade e o pseudototal de Cd com as características do solo e do relevo está apresentada na Figura 8A, e na Figura 8B a PCA entre Cd biodisponível e a distribuição percentual nas diferentes frações químicas.

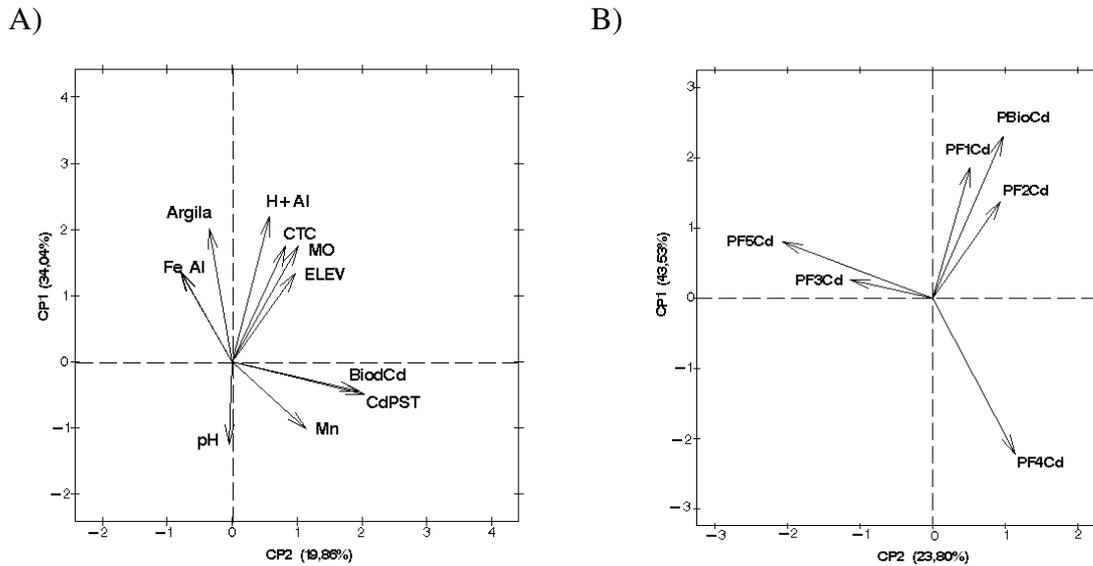


Figura 8. Análise de componentes principais (ACP) do Cd biodisponível e pseudototal relacionado aos atributos do solo e do relevo (A) e a biodisponibilidade relacionada com as frações químicas (B).

O Cd em áreas de baixa atividade antrópica apresenta um comportamento muito semelhante aos observados para Zn e Ni. O Cd biodisponível e pseudototal apresentaram uma relação estreita e positiva entre si e com Mn e relações negativa com Argila, Al, H+Al, MO, Elevação, Fe e CTC. Esse resultado demonstra que o Cd pseudototal e biodisponível, assim como para os elementos anteriores, encontram-se, predominantemente, associados aos óxidos de Mn, que são mais solúveis, razão pela qual podem ser transportados para as partes mais baixas do relevo, conforme relação inversa com a elevação demonstrada na PCA. Entretanto, não apresentou uma relação positiva com o pH, possivelmente, não estando associado a carbonatos conforme verificado para Zn e Ni.

Na Figura 8B, é possível observar que o Cd biodisponível está altamente relacionado com as frações F1 e F2, onde a soma dessas frações é considerada como a biodisponível. A relação negativa com as frações químicas F3, F4 e F5 demonstra que o aumento dos teores de Fe, Al, argila e matéria orgânica irá reduzir a biodisponibilidade desse elemento.

3.5.6 Mapas da distribuição espacial para Zn, Ni e Cd

As características de relevo devem ser consideradas na hora de se analisar a distribuição espacial dos metais em uma determinada área, tendo em vista que as formas do relevo condicionam o fluxo de água e de massa, influenciando no transporte de solo, nutrientes e metais tóxicos.

Salvador-Blanes et al. (2006) afirmam que a posição do solo na paisagem poderá favorecer a distribuição vertical e horizontal dos poluentes no ambiente. Logo, para a compreensão e a predição do comportamento dos elementos metálicos nos solos faz-se necessário entender não somente a distribuição natural do elemento, mas também os fatores de formação do solo como o clima e o relevo, que podem influenciar diretamente a distribuição geográfica dos metais pesados.

A Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro apresenta um relevo montanhoso caracterizado por uma elevação que pode chegar até 2345,68m e declividades que podem ultrapassar 75% (GUIMARÃES, 2020), influenciando fortemente na distribuição dos metais pesados na região.

Na Figura 9, é apresentado o mapa de altimetria da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, sendo possível observar as regiões mais altas e mais baixas de toda área.

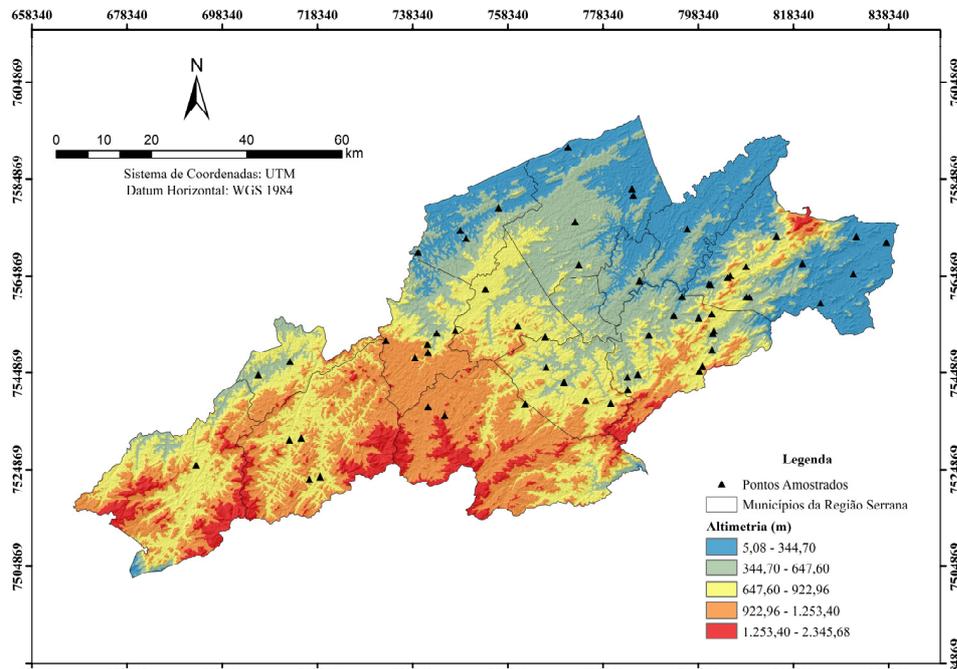


Figura 9. Mapa de Altimetria (Fonte: Guimarães, 2020).

De acordo com o mapa feito por Guimarães 2020, as áreas mais baixas, ou seja, com menor altimetria, estão representadas com coloração azul mais escuro para cotas entre 5,08 a 344,70 m e azul mais claro para cotas entre 344,70 a 647,60 m. Se tratando das áreas mais altas, ou seja, de maior altimetria, foram utilizadas cores mais quentes, onde o amarelo representa as áreas com cotas entre 647,60 a 922,96 m, o laranja para cotas entre 922,96 a 1.253,40 m, e o vermelho para as cotas mais altas, estando entre 1.253,40 a 2.345,68 m.

Os mapas abaixo demonstram a distribuição dos teores naturais totais, biodisponíveis, teores não biodisponíveis e associados a matéria orgânica (F4) para Zn, Ni e Cd para solos sem atividade antrópica da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

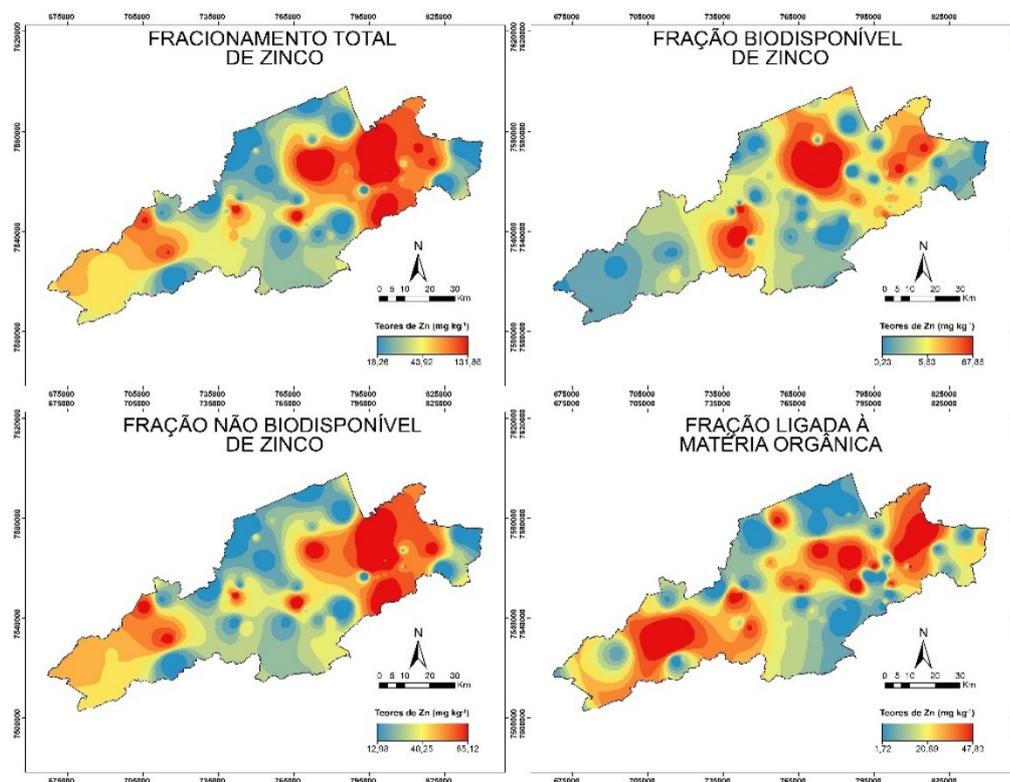


Figura 9. Mapas da distribuição total, biodisponível, não biodisponível e ligado a matéria orgânica de Zn na área estudada.

Observa-se no mapa apresentado na Figura 10, para Zn, que de uma forma geral os maiores teores pseudototais, biodisponíveis (F1+F2) e não biodisponíveis (F3+F4+F5) estão localizados em áreas mais baixas do relevo da região serrana (Figura 9), contudo, ao se analisar o Zn associado a fração ligada a matéria orgânica (F4), é possível observar teores mais elevados em áreas de maior altitude.

Esse comportamento pode ser explicado pela ACP de Zn apresentada na Figura 8A, onde verifica-se uma relação estreita e positiva entre os teores pseudototais e os biodisponíveis com os óxidos de Mn, que por serem mais solúveis são mais facilmente transportados associados ao Zn para as áreas mais baixas do relevo. Entretanto, verifica-se o inverso do Zn ligado a matéria orgânica, onde o mapa mostra uma maior presença nas áreas mais altas. Esse resultado também pode ser explicado pela ACP apresentada na figura 8A, que apesar de não apresentar uma componente para o Zn na F4, mostra que a MO está muito associada a componente de Elevação, indicando que a matéria orgânica é mais elevada nas áreas mais altas do relevo.

O mapa de distribuição espacial do Zn não biodisponível é muito parecido com o de pseudototal, pois ao se observar o gráfico de percentual de cada fração química (figura 5), nota-se que a maior representatividade percentual do elemento encontra-se nas frações não biodisponíveis (F3+F4+F5).

Na Figura 11, verifica-se que a fração biodisponível do Ni encontra-se, majoritariamente, em regiões mais baixas do relevo (Figura 9). O Ni pseudototal e o Ni não biodisponível também apresentam teores mais elevados nas áreas mais baixas, contudo também estão presentes em altitude. O Ni ligado a matéria orgânica também são mais elevados nas regiões mais altas do relevo.

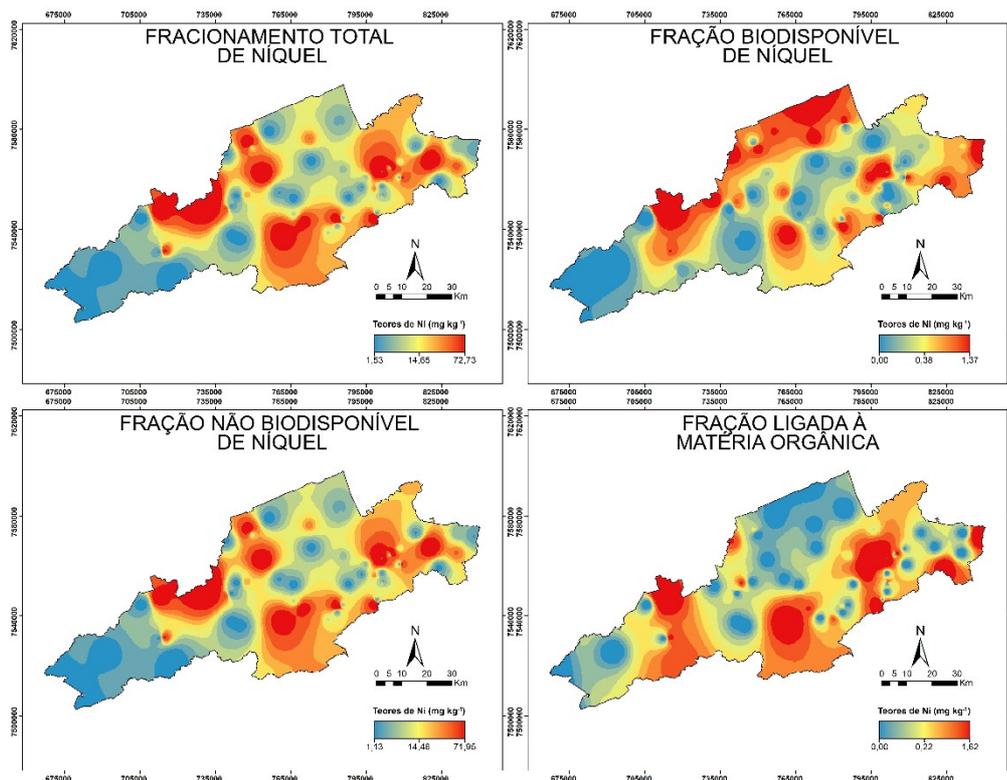


Figura 10. Mapas da distribuição total, biodisponível, não biodisponível e ligada a matéria orgânica de Ni na área estudada.

A ACP apresentada na Figura 8A mostra a alta associação do Ni biodisponível com o Mn, de forma semelhante ao observado para Zn. Conforme explicado, anteriormente, esses óxidos de Mn são mais solúveis, favorecendo o transporte de Ni associado a esses óxidos, acumulando-se nas áreas mais baixas do relevo (Figura 9).

O mapa do Ni associado a matéria orgânica, apesar de se assemelhar com os mapas de não biodisponível e de pseudototal, ainda apresenta teores um pouco mais elevados em áreas mais altas (Figura 9). Na ACP apresentada na Figura 8C a matéria orgânica apresenta uma relação estreita e positiva com a elevação, podendo explicar esse resultado.

Entretanto, os mapas de Ni pseudototal e não biodisponível, se assemelham, pois as concentrações de Ni encontram-se de forma predominante na fração residual (F5) como mostra a Figura 5, representando mais de 50% do teor total de Ni.

Analisando o mapa de distribuição espacial para Cd (Figura 12), verifica-se que os teores pseudototais são também encontrados, principalmente, nas áreas mais baixas do relevo (Figura 9), como também os teores não biodisponíveis e ligados a matéria orgânica.

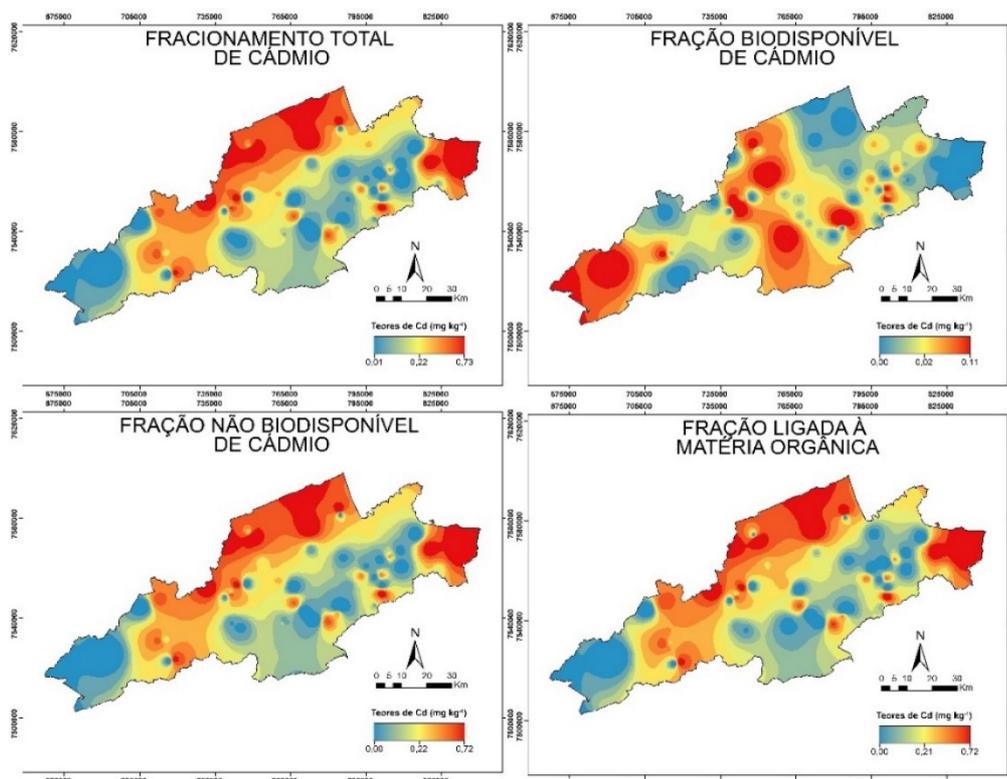


Figura 12. Mapas da distribuição total, biodisponível, não biodisponível e ligado a matéria orgânica de Cd na área estudada.

Ao observar a ACP da Figura 9A, nota-se que os teores biodisponíveis e o pseudototais, assim como verificado para Zn e Ni, apresentaram alta associação com Mn. Conforme explicado, anteriormente, as concentrações mais elevadas encontram-se nas áreas mais baixas do relevo. Porém, o mapa de biodisponibilidade não representou o esperado de acordo com a ACP.

Os mapas de Cd pseudototal, não biodisponível e de Cd ligado a matéria orgânica, apresentam uma distribuição espacial muito semelhante, pois para o Cd, a fração ligada a matéria orgânica é a fração predominante, conforme pode ser visualizado na Figura 5.

3.5.7 Descrição e caracterização dos grupos formados na análise de agrupamento

Com o objetivo de obter grupos mais homogêneos de teores naturais de Zn, Ni e Cd, foi realizada a análise de agrupamento com base nos teores pseudototais de 124 amostras superficiais de solo. Para se definir o número de grupos formados foi adotado como ponto de corte a distância de ligação de 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN e COOPER, 1985). Para escolha do número ideal de grupos, foi utilizado a Taxa de Erro Geral, obtida a partir da Validação Cruzada na Análise de Discriminante (Tabela 7).

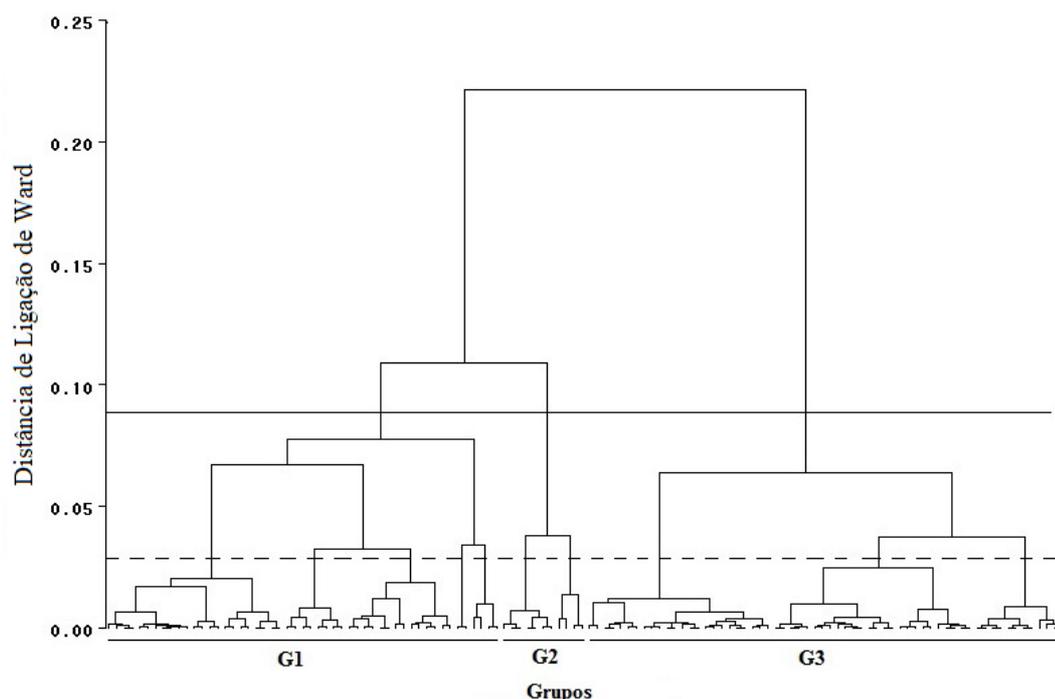


Figura 11. Dendrograma obtido a partir da análise de cluster das amostras de solo usando o método de ward e a distância euclidiana como função do teor de Fe, Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd e Pb.

A análise demonstrou que a distribuição das amostras de solo em três ou quatro grupos é considerada adequada, apresentando taxas de erro de até 5%. Contudo, foi escolhido três grupos tendo em vista que a simplificação poderia representar melhor uma fração maior da variabilidade da amostra. Dessa forma o grupo 1 (G1) contém 51 amostras, o grupo 2 (G2) 11 amostras e o grupo 3 (G3) 62 amostras.

Tabela 6. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis números de grupos formados pela análise de agrupamento para os solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	62	62	—	—	—	—	—	—	—	—	6.45%
3	51	11	62	—	—	—	—	—	—	—	5.00%
4	45	6	11	62	—	—	—	—	—	—	3.18%
5	23	22	6	11	62	—	—	—	—	—	7.13%
6	23	22	6	11	24	38	—	—	—	—	6.27%
7	23	22	6	7	4	24	38	—	—	—	8.33%
8	23	22	6	7	4	24	26	12	—	—	7.95%
9	23	22	2	4	7	4	24	26	12	—	8.06%
10	23	8	14	2	4	7	4	24	26	12	3.62%

Foi realizado um procedimento em duas etapas para selecionar as variáveis do solo utilizadas para classificar os grupos com base em uma função discriminante. A primeira etapa foi o procedimento proc stepdisc (SAS 2010), que utilizou critérios stepwise e backward para dez conjuntos de subamostras, o que resultou em nove conjuntos de covariáveis diferentes (Tabela 8). Como pode ser observado no conjunto de variáveis, as combinações com maior

ocorrência foram Mg – Al³⁺- Fe - Mn obtendo-se onze observações e Al³⁺ - Fe - Mn obtendo duas observações (Tabela 8).

Tabela 7. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo para as subamostras de treinamento.

Modelo	n*	— Coeficiente de Variação (%) —						Taxa de Erro Geral (%)	
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		β_6
Al ³⁺ -Fe-Mn	2	10	25	8	11	—	—	—	32.1
Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	11	7	10	10	8	9	—	—	32.3
pH-Mg-Fe-Mn	1	5	5	13	11	17	—	—	28.8
Al ³⁺ -C-CTC-Fe-Mn	1	10	187	123	27	12	10	—	31.0
pH-K-Argila-Fe-Mn	1	4	4	25	18	30	35	—	30.0
K-Al ³⁺ -C-Fe-Mn	1	11	40	33	38	11	10	—	33.0
K-C- CTC-Fe-Mn	1	9	1449	113	25	12	9	—	37.1
Mg-Al ³⁺ -HAl-C-Fe-Mn	1	7	16	18	190	38	10	9	31.5
Al ³⁺ -C-CTC-Argila-Fe-Mn	1	10	159	118	30	92	13	10	30.2

Na segunda etapa foi feito a avaliação da estabilidade das variáveis com base nos coeficientes de variação (CV %) das constantes multiplicadoras (β) obtidas na primeira etapa. O CV foi obtido a partir dos valores de média e desvio padrão das constantes multiplicadoras de dez subconjuntos selecionados aleatoriamente (Tabela 7). Como pode ser observado pelos resultados, os modelos Al³⁺ - Fe -Mn; Mg - Al³⁺ - Fe - Mn; pH - Mg - Fe - Mn; pH - K - Argila - Fe - Mn; e K - Al³⁺ - C - Fe - Mn foram os modelos que exibiram β com valores de CV menores que 50%. Contudo, o modelo pH - Mg - Fe - Mn foi o que apresentou menor taxa de erro de classificação (28,8%), indicando ser o modelo mais adequado para uso.

As variáveis selecionadas (pH - Mg - Fe - Mn) com base na análise discriminante facilitaram a criação de uma função para cada grupo (G1, G2, G3) para então criar um modelo de classificação (Tabela 9).

Tabela 8. Funções discriminantes de classificação para solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

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

As funções discriminantes permitem a avaliação do grau de precisão na distribuição da amostra entre os grupos e também a classificação de novas amostras de acordo com os grupos estabelecidos (FADIGAS et al. 2006). Segundo Fadigas et al. (2006), as funções discriminantes são instrumentos extremamente úteis na caracterização de áreas potencialmente contaminadas e no monitoramento agrícola. Assim, uma amostra que hoje pertence ao grupo G3 pode, após anos de atividade antrópica, ser reclassificada como G1 ou G2, ou seja, como apresentando altos teores de metais pesados.

Como pode ser observado na Figura 14, o grupo G1 contém as amostras de solo que apresentaram os valores mais elevados de pH, P, K, Ca, Mg, Na, soma de bases, CTC, teor de argila e a maioria dos metais com exceção de Mn, Al, Cd e Pb. O grupo G2 demonstrou valores intermediários, com altos valores associados à acidez do solo (H + Al, Al), MO, areia, Mn, Cd e Pb. O grupo G3 demonstrou os menores teores pseudototais de Zn, Ni e Cd, e

também de Mn, além disso é o grupo com menor CTC e maiores teores de Al total, no entanto, os teores de Al encontram-se próximos aos obtidos no G1.

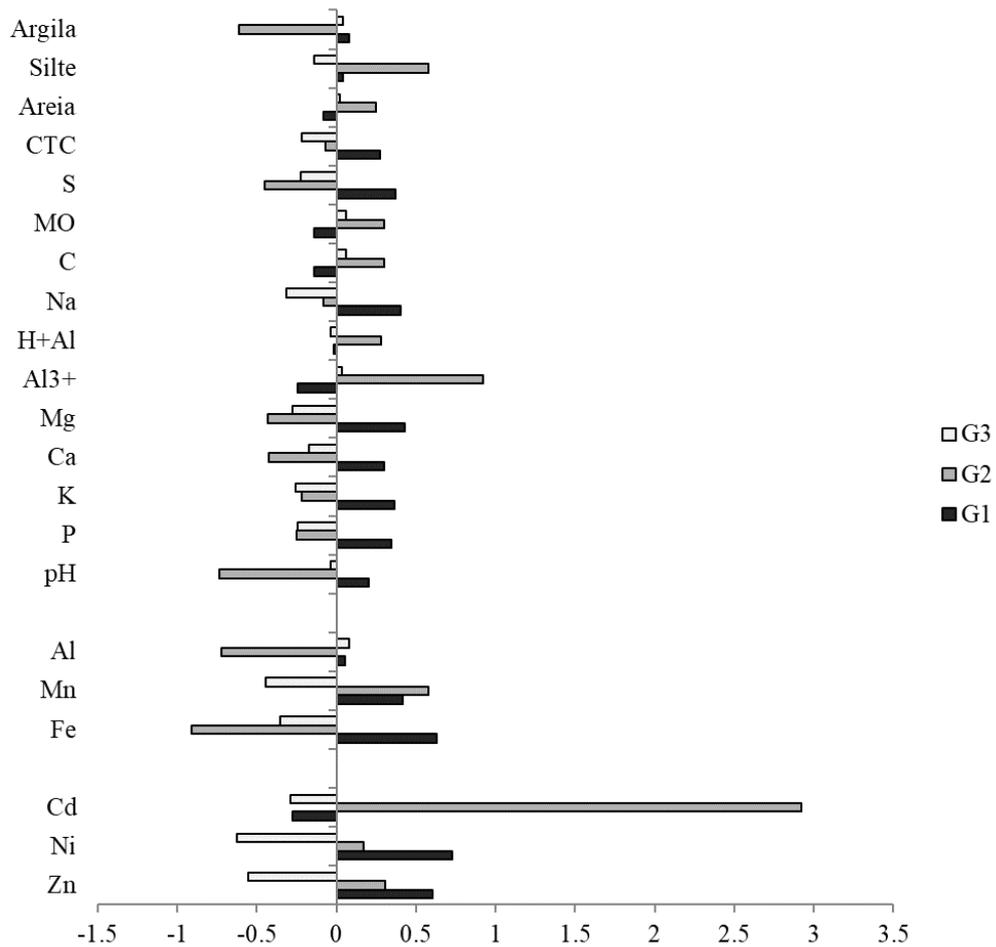


Figura 12. Média padronizada da concentração de metais pesados e propriedades do solo nos três grupos formados pela análise de cluster.

Na Figura 15 é apresentada as médias padronizadas dos teores biodisponíveis e o percentual de biodisponível de Zn, Ni e Cd.

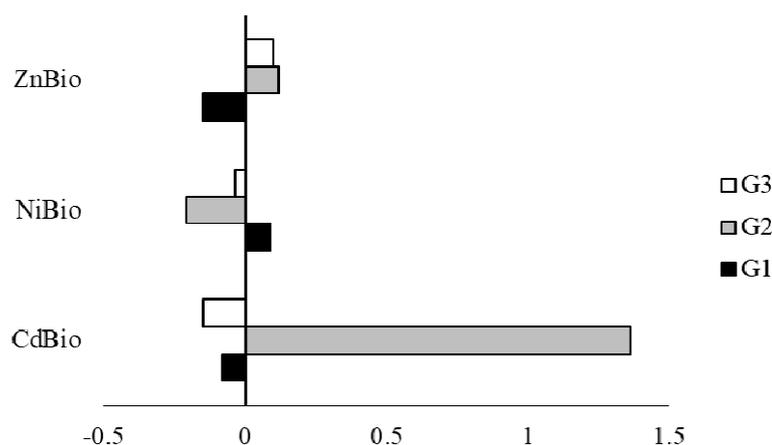


Figura 13. Média padronizada dos teores de biodisponíveis de Zn, Ni e Cd nos três grupos.

De acordo com a Figura 15, o grupo G1 apresentou os menores teores biodisponíveis para Zn e Cd, que, possivelmente, estão associados aos valores mais elevados de pH, teor de argila, Fe e Al e menor de acidez potencial (H+Al) e matéria orgânica (Figura 14). Estas características deste grupo favorecem uma maior adsorção específica desses dois metais na superfície dos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al presentes na fração argila, potencializado pelos valores mais elevados de pH que favorece a adsorção, reduzindo a sua biodisponibilidade. Entretanto, o grupo G2 é o que apresenta os teores mais elevados de biodisponibilidade desses dois metais. Esse grupo é caracterizado pela maior acidez, apresentando os menores valores de pH e mais elevados de acidez potencial (H+Al), alumínio trocável e matéria orgânica (Figura 14). Conforme apresentado na Figura 5, a maior associação do Cd e Zn é com a fração F4, fração ligada a matéria orgânica. Segundo vários pesquisadores (SPOSITO, 1989) a acidez aumenta a solubilidade de metais, consequentemente a sua biodisponibilidade.

Diferentemente do Zn e Cd, o Ni apresentou uma maior biodisponibilidade no G1. Conforme discutido anteriormente, esse grupo é caracterizado por valores mais elevados de pH, teor de argila, Fe e Al. Diferentemente, do Zn e Cd que apresentam uma maior associação com a fração F4, o Ni está ligado, predominantemente, a fração F5 de alta recalcitrância (Figura 5), sendo que o teor pseudototal está relacionado positivamente com o biodisponível (Figura 8). Os teores mais elevados no G1 de argila, Fe e Al determinou nesse grupo teores pseudototais também mais elevados (Figura 14) que poderiam funcionar como um reservatório de Ni biodisponível.

3.5.8 Proposta de valores de referência de biodisponibilidade (VRB)

Na Tabela 10, estão apresentados as médias totais e os percentis 75 e 90 dos teores biodisponíveis para o conjunto total de amostras, para os elementos Zn, Ni e Cd nos três grupos apresentados anteriormente, para os solos da Região Serrana do Rio de Janeiro.

Tabela 9. Valores de referência de biodisponibilidade para os elementos Cd, Ni e Zn nos três grupos de solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

Metais	Total			G1			G2			G3		
	Média	P75	P90									
CdBio	0,02	0,03	0,05	0,02	0,01	0,04	0,05	0,08	0,09	0,02	0,03	0,04
NiBio	0,42	0,62	0,85	0,45	0,59	0,86	0,34	0,55	0,78	0,40	0,65	0,78
ZnBio	5,26	5,17	9,85	3,94	4,52	6,11	6,30	8,81	9,43	6,14	5,18	10,09

De acordo com a resolução nº420/2009 do CONAMA, a metodologia analítica proposta para a determinação dos metais pesados das amostras de solo são a USEPA 3050 ou USEPA 3051, essas metodologias determinam o teor pseudototal dos metais pesados no solo, fornecendo poucas informações em relação a biodisponibilidade, principalmente em locais onde os estímulos externos são baixos, portanto, a maior parte do metal encontra-se em formas mais estáveis.

A importância da escolha do método de extração, não deve residir somente na possibilidade de determinar o teor total/pseudototal, mas também na biodisponibilidade para se avaliar o potencial de transferência do metal do solo para a planta e por consequência a entrada na cadeia alimentar (RAURET, 1998), onde os valores estabelecidos possam ser aplicáveis a estimativas de risco ecológico e a saúde humana.

Nesse trabalho, está sendo proposto o estabelecimento de Valores de Referência de Biodisponibilidade (VRB) para os 3 grupos de solos estabelecidos para Região Serrana (Figura 14). O teor biodisponível foi calculado pela soma dos valores encontrados para a F1 (fração hidrossolúvel) e F2 (fração trocável a pH 5,0).

Os valores de referência de qualidade, de acordo com o CONAMA, podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral. Existe uma dificuldade de consenso com relação a escolha do percentil a ser utilizado para a adequada determinação desses valores. De acordo com SANTOS (2011) a escolha do percentil deve ser cautelosa, tendo em vista que a utilização do percentil 75 apresenta um maior rigor e é mais conservadora, já o percentil 90 é mais abrangente. Paye et al. (2010), utilizaram o percentil 90 para a determinação de valores de referência para o Espírito Santo, justificando que o método mais restritivo nem sempre manifesta a efetiva qualidade ambiental, podendo amplificar muito a quantidade de solos suspeitos de contaminação. Neste trabalho, para o estabelecimento do VRB, será utilizado o percentil 75.

Para os solos utilizados nesse trabalho, já foi estabelecido, para esses mesmos grupos, por Lima et al. (2018) os valores de referência de qualidade, sendo possível fazer uma comparação entres os valores de referência de qualidade encontrados a partir do pseudototal e os valores de referência de biodisponibilidade apresentados na Tabela 9.

Os teores biodisponíveis de Zn estabelecidos no P75, para os grupos G1, G2 e G3, foram de 4,52, 8,81 e 5,18 mg.kg⁻¹ respectivamente. O valor mais elevado para o G2 está associado a maior acidez observada nesse grupo, com menores valores de pH e maiores de acidez potencial e matéria orgânica (Figura 14), conforme discutido anteriormente. Contudo, o menor valor biodisponível de P75 para o G1 está relacionado aos valores mais elevados de pH, argila, Fe e Al encontrados nesse grupo. Lima et al. (2018), encontraram os VRQs para Zn, nos grupos G1, G2 e G3, de 63, 64 e 32 mg.kg⁻¹ respectivamente, onde os VRBs representam 7,17%, 13,77% e 16,19% dos VRQs para esse elemento. Embora os teores pseudototais de Zn sejam mais elevados no G1(Figura 14), o VRB é maior para o G2 conforme apresentado anteriormente. Esses resultados demonstram que não há relação direta entre o teor pseudototal do metal e seu risco potencial de transferência para cadeia alimentar, demonstrando a importância de se determinar além do VRQ o VRB para avaliação de áreas contaminadas.

Os valores biodisponíveis de P75 para Cd nos grupos G1, G2 e G3 foram de 0,01, 0,08 e 0,03 mg.kg⁻¹, respectivamente (tabela 10). O valor de P75 mais elevado no G2, possivelmente, está associado a maior acidez e maior teor pseudototal observados nesse grupo (Figura 14). Entretanto, o menor valor de P75 encontra-se no G1 pelas mesmas razões já apresentadas para Zn. Segundo Lima et al.(2018) os valores de VRQ para os grupos G1, G2 e G3 foram de 0,04, 0,27 e 0,04 mg.kg⁻¹, respectivamente, correspondendo a 25, 29,62 e 75% dos VRQs para os três grupos. Para o G3, o valor biodisponível encontrado para P75 é muito próximo do VRQ, correspondendo a 75%. Esses resultados demonstram que embora os

valores no G2 de VRQ e VRB sejam mais elevados do que no G3, esse apresenta uma maior percentagem em relação ao VRQ, característica que pode influenciar também nos riscos de transferência para a cadeia alimentar, ratificando a necessidade de se estabelecer os valores para VRB para avaliação de áreas contaminadas.

Os teores biodisponíveis de Ni encontrados no P75 para os grupos G1, G2 e G3 foram de 0,59, 0,55 e 0,65 mg.kg⁻¹ respectivamente. Segundo Lima et al.(2018), para esse mesmo elemento, nesses três grupos, verificou-se VQRs de 30, 22 e 8 mg.kg⁻¹, respectivamente, e representam 1,96, 2,50 e 8,13% dos VQRs. De uma maneira geral, as percentagens dos VRBs em relação aos VRQs, para os três grupos, são muito baixas indicando que a maior parte do Ni se encontra em frações mais estáveis, como a fração residual, conforme é demonstrado na Figura 5.

3.6 CONCLUSÕES

- Os resultados deste capítulo demonstram que, para áreas sem atividade antrópica da região Serrana do Rio de Janeiro, as amostras de solo para o estabelecimento de VRQ e VRB poderão ser retiradas, indistintamente, em solos com cobertura de mata ou com cobertura de pastagem
- Para os três grupos estabelecidos para determinação dos valores de referência de biodisponibilidade (VRB), o grupo G1 apresentou os menores teores biodisponíveis de Zn e Cd que estavam associados a um ambiente edáfico de maior sorção, devido aos valores mais elevados de pH, teor de argila, Fe e Al e matéria orgânica.
- O grupo G2, apresentou os maiores teores biodisponíveis de Zn e Cd, sendo caracterizado pela maior acidez, apresentando os menores valores de pH e mais elevados de acidez potencial (H+Al), alumínio trocável e matéria orgânica.
- Neste trabalho, está sendo realizada a seguinte proposta de VRBs para solos da região Serrana do Rio de Janeiro: para G1 de: 4,52 para Zn; 0,59 para Ni, e 0,01 para Cd; para G2 de: 8,81 para Zn; 0,55 para Ni, e 0,08 para Cd; e G3 de: 5,18 para Zn; 0,65 para Ni, e 0,03 para Cd.
- A utilização da análise multivariada demonstrou ser uma ferramenta apropriada para obtenção de valores de referência de biodisponibilidade para os teores de metais pesados no solo.

4. CAPÍTULO II

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR CD, ZN E NI DAS ÁREAS CULTIVADAS COM HORTALIÇAS DE FOLHA NA REGIÃO SERRANA – RJ

4.1 RESUMO

O uso massivo de agroquímicos e o manejo inadequado do solo em áreas de cultivo intensivo de hortaliças podem resultar em sérios problemas de contaminação de solo, do lençol freático e alimentos, principalmente, em agroecossistemas de montanha. Os metais pesados ao serem adicionados no solo por fontes antropogênicas podem ser transferidos para cadeia alimentar. Esse capítulo teve como objetivos avaliar a contaminação do solo por Cd, Zn e Ni de áreas cultivadas com hortaliças de folha, com base nos índices de poluição (IP) e de biodisponibilidade (IB), e os riscos à saúde humana pelo consumo de hortaliças de folhas produzidas na região Serrana do Rio de Janeiro. As amostras de solo e plantas foram coletadas nos municípios de Nova Friburgo e Petrópolis, localizados na Região Serrana do Rio de Janeiro, em áreas de produção de alface, salsa e couve-comum. Para a determinação dos teores pseudototais de metais pesados foi utilizado o método EPA 3050B, descrito em USEPA (1996). O fracionamento geoquímico foi realizado com base no método BCR descrito por URE et al. (1993), com pequenas modificações. Os índices de poluição (IP) dos metais pesados Zn, Ni e Cd foram calculados com base nos Valores de Referência de Qualidade (VRQ's) e os índices de biodisponibilidade (IB) a partir dos Valores de Referência de Biodisponibilidade (VRBs) estabelecidos para a região serrana do estado do Rio de Janeiro no capítulo 1 desse trabalho. O IP para os metais Zn, Ni e Cd, demonstrou que o enriquecimento desses elementos se deu, principalmente, por fontes antropogênicas associadas a intensa utilização de adubos fosfatados solúveis e cama de frango na área de estudo. O IB de Zn e Ni mostrou que a biodisponibilidade é reduzida quando se tem maiores teores de Corg, Fe, Al e maiores valores de pH que favorecem a sorção desses metais. Para Cd, tanto o IP quanto o IB estão, altamente, associados as fontes solúveis de adubação fosfatada. A partir da análise agrupamento, estabelecidos pelos teores pseudototais, identificou-se dois grupos mais homogêneos (G1 e G2). Os solos correspondentes ao G1, apresentaram, de modo geral, teores mais elevados de Zn, Ni e Cd pseudototais associados aos maiores teores de Al, Fe e Corg. Neste grupo, as amostras encontravam-se nos pontos de menor declividade favorecendo uma maior acumulação, desses três metais, potencializada pelo relevo e tipo de preparo do solo o que determinou para o Zn, Ni e Cd valores de IP acima de 5, caracterizando uma severa contaminação. Neste grupo, os valores encontrados para IP e IB para Cd demonstraram elevados riscos de transferência desse elemento tóxico para cadeia alimentar. Os teores médios de Cd nas amostras de couve *in natura* superam o limite máximo estabelecido por agência regulatória brasileira. As hortaliças folhosas divergem quanto aos teores de Cd, Zn e Ni em sua composição. Os riscos à saúde humana associados ao consumo de hortaliças folhosas produzidas na região de estudo não extrapolaram os limites consideráveis toleráveis.

Palavras Chave: Metais pesados. Hortaliças. Índice de biodisponibilidade. Índice de poluição.

4.2 ABSTRACT

The massive use of agrochemicals and the inadequate management of the soil in areas of intensive cultivation of vegetables can result in serious problems of contamination of soil, groundwater and food, mainly in mountain agroecosystems. Heavy metals, when added to the soil by anthropogenic sources, can be transferred to the food chain. This chapter aimed to evaluate soil contamination by Cd, Zn and Ni of areas cultivated with leafy vegetables, based on the pollution (IP) and bioavailability (IB) indices, and the risks to human health by the consumption of vegetables of leaves produced in the Serrana region of Rio de Janeiro. Soil and plant samples were collected in the municipalities of Nova Friburgo and Petrópolis, located in the mountainous region of Rio de Janeiro, in areas where lettuce, parsley and kale are produced. To determine the pseudototal levels of heavy metals, the EPA 3050B method, described in USEPA (1996) was used. Geochemical fractionation was performed based on the BCR method described by URE et al. (1993), with minor modifications. The pollution indices (PI) of the heavy metals Zn, Ni and Cd were calculated based on the Quality Reference Values (VRQ's) and the bioavailability indices (IB) from the Bioavailability Reference Values (VRBs) established for the mountain region of the state of Rio de Janeiro in chapter 1 of this work. The IP for the metals Zn, Ni and Cd, demonstrated that the enrichment of these elements occurred, mainly, by anthropogenic sources associated with the intense use of soluble phosphate fertilizers and poultry litter in the study area. The Zn and Ni BI showed that the bioavailability is reduced when there are higher levels of Corg, Fe, Al and higher pH values that favor the sorption of these metals. For Cd, both IP and IB are highly associated with soluble sources of phosphate fertilization. From the cluster analysis, established by the pseudototal contents, two more homogeneous groups were identified (G1 and G2). Soils corresponding to G1 showed, in general, higher levels of pseudototal Zn, Ni and Cd associated with higher levels of Al, Fe and Corg. In this group, the samples were found at the points of lower slope, favoring a greater accumulation of these three metals, potentiated by the relief and type of soil preparation, which determined IP values above 5 for Zn, Ni and Cd, characterizing a severe contamination. In this group, the values found for IP and IB for Cd showed high risks of transferring this toxic element to the food chain. The average levels of Cd in fresh cabbage samples exceed the maximum limit established by the Brazilian regulatory agency. Leafy vegetables differ in terms of Cd, Zn and Ni contents in their composition. The risks to human health associated with the consumption of leafy vegetables produced in the study region did not exceed the considerable tolerable limits.

Keywords: Heavy metals. Vegetables. Bioavailability index. Pollution index.

4.3 INTRODUÇÃO

A produção intensiva de hortaliças na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro tem sido realizada, geralmente, em áreas impróprias ao cultivo em função da sua alta declividade associada a solos de alta erodibilidade como os Argissolos e Cambissolos predominantes nessa região (SOUSA et al, 2020). Esse cenário, naturalmente, frágil é muito agravado pelo manejo inadequado dos solos, que em função da baixa disponibilidade de mão de obra na região, são cultivados de forma mecanizada, por meio de arações profundas no sentido do declive (“morro abaixo”), acelerando os processos de perda de solo, nutrientes e matéria orgânica e, conseqüentemente, da sua fertilidade (RIBEIRO, 2019). Nesse sistema produtivo, tem sido aplicadas quantidades elevadas de fertilizantes minerais solúveis e adubos orgânicos (“cama de aviário”), na tentativa de reestabelecer a fertilidade do solo, e obter produtividades satisfatórias (MATOS 2016; SOUZA et al., 2019; SOUSA, et al., 2020).

Em áreas com agricultura intensiva, a utilização massiva de insumos agrícolas (fertilizantes, corretivos, agrotóxicos, herbicidas, entre outros) e resíduos orgânicos podem aumentar o teor de metais pesados no solo, águas superficiais e nos alimentos. Vários trabalhos têm demonstrado a presença de concentrações consideráveis de metais pesados em fertilizantes minerais solúveis e resíduos da produção animal, principalmente a cama de frango, utilizados na Região Serrana do Rio de Janeiro para a produção de hortaliças (SOUZA et al., 2019; SOUSA et al., 2020; SANTOS et al, 2021, GONÇALVES et al, 2022). Os riscos de contaminação por metais pesados de hortaliças são mais eminentes, principalmente, as folhosas, visto que, esses alimentos são consumidos na forma *in natura*, e apresentam ciclo curto de crescimento.

Para avaliação adequada de áreas contaminadas por metais pesados é importante que sejam estabelecidos os valores de referência de qualidade (VRQ) e os valores de referência de biodisponibilidade (VRB) como apresentado e discutido no capítulo anterior. Alguns trabalhos tem utilizado apenas o Índice de Poluição (KHAN et al, 2008), a partir dos VRQs determinados para uma região, contudo esse índice não determina os riscos potenciais de transferência para a cadeia alimentar e de contaminação do lençol freático, pois não considera as frações químicas mais solúveis e biodisponíveis. Nesse sentido, se faz necessário acrescentar, na avaliação de solos contaminados por metais pesados, um índice de biodisponibilidade, que seria complementar ao índice de poluição. Esse índice seria calculado pela razão entre a concentração biodisponível atual e o VRB para um determinado metal.

Os riscos associados à saúde humana pelo consumo de alimentos contaminados, podem ser mensurados por meio de índices como a estimativa de ingestão diária, coeficiente de risco alvo não-cancerígeno e fator de risco cancerígeno (ISLAM et al., 2014; YAACOB et al., 2018; SANTOS et al., 2021).

Diante do exposto, esse capítulo teve como objetivos:

- Avaliar a contaminação do solo por Cd, Zn e Ni de áreas cultivadas com hortaliças de folha na Região Serrana – RJ, com base nos índices de poluição (IP) e de biodisponibilidade (IB);
- Avaliar os riscos à saúde humana pelo consumo de hortaliças de folhas produzidas na região Serrana do Rio de Janeiro.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Seleção das amostras de solo

As amostras de solo e planta foram coletadas em áreas de produção intensiva de hortaliças de folha (alface, salsa e couve-comum) nos municípios de Nova Friburgo e Petrópolis, localizados na Região Serrana do Rio de Janeiro. Essas áreas tem uma grande relevância regional na produção de hortaliças de folha, apresentando um relevo muito acentuado, com preparo do solo mecanizado e a favor da pendente, e com uso massivo de agroquímicos, principalmente, fertilizantes minerais solúveis, e resíduos orgânicos (cama de frango).

Foram coletadas, ao final do ciclo de cultivo de alface, salsa e couve-comum, um total de 205 amostras de solo e hortaliças de folha. Desse conjunto de amostras, 63 delas foi coletado em Nova Friburgo, proveniente de 10 pequenas propriedades agrícolas produtoras de alface e salsa. Em Petrópolis, foram coletados 142 pontos, provenientes de 12 propriedades rurais, produtoras de couve-comum. Em ambos municípios, os pontos de coleta foram georreferenciados com o uso de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650, datum WGS 1984 e projeção UTM 23S.

Inicialmente, visitou-se as propriedades onde realizou-se amostragem por meio de coletas de planta e solo em lavouras de alface, salsa e couve-comum, em fase final de colheita. Os pontos de amostragem foram determinados de forma aleatória, por meio de caminhamento em zigue-zague nas lavouras, na proporção de uma planta amostrada para cada 1000 plantas cultivadas. Nessa ocasião, as plantas foram cortadas na base do caule, sendo em seguida, retiradas as suas folhas, cuidadosamente e armazenadas em sacos de papel e, devidamente, identificadas. Posteriormente, procedeu-se a coleta de amostras de solo, na profundidade de 0-20 cm, que foram armazenadas em sacos de polietileno e devidamente identificadas. Após a amostragem, os materiais coletados foram transportados para o laboratório de Química e Poluição do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde ficaram armazenadas e, posteriormente, preparadas para as análises.

4.4.2 Preparo das amostras de solo

As amostras de terra foram secas ao ar, destorroadas, tamizadas com peneira de malha de 2 mm (n° 10 ABNT) e homogeneizadas para a determinação dos atributos químicos do solo. Posteriormente, foram maceradas em almofariz de ágata e peneiradas em tamiz de malha de 0,150 mm para determinação dos teores de Cd, Zn e Ni.

4.4.3 Análises químicas em amostras de solo

Foram analisadas quanto ao teor de carbono orgânico (Corg), pH(H₂O), Ca, Mg, K e Al trocáveis, P assimilável, H+Al (acidez potencial), soma de bases, saturação por bases V(%) e CTC segundo a metodologia da Embrapa (DONAGEMMA et al., 2011).

Para a determinação dos teores pseudototais de metais Cd, Zn, Ni, Fe, Mn e Al foi utilizado o método EPA 3050B, descrito em USEPA (1996).

A seguir será descrito o procedimento de digestão. Colocou-se 1g de amostra de solo em tubos de vidro, posteriormente, adicionou-se 10 mL de HNO₃ concentrado. A solução foi aquecida em bloco de digestão a uma temperatura de 95°C ± 5°C por 15 minutos. Posteriormente, foi adicionado mais 5 mL de HNO₃, e deixado em repouso por duas horas. Em seguida, foram adicionados 2 mL de água destilada e 3 mL de água oxigenada (H₂O₂) 30%. As amostras foram conduzidas, novamente, para o bloco de digestor por mais 2 horas até a redução da efervescência. Por fim, foi adicionado 10 mL de HCl concentrado e, novamente, aquecido a 95°C ± 5°C por mais 15 minutos. Em seguida, as amostras foram

resfriadas, avolumadas para 50 mL em balão volumétrico, filtradas e armazenadas em tubos tipo falcon.

Para avaliação da qualidade das análises de solo, utilizou-se material certificado SRM 2709^a - San Joaquin Soil, EUA (NIST, 2003), certificado pelo National Institute of Standards and Technology. A partir dos teores obtidos Cd, Zn e Ni, calculou-se, posteriormente, a taxa de recuperação baseada nos teores lixiviados e totais. O limite de detecção (LD) do método foi calculado pela média dos valores dos brancos mais três vezes o desvio padrão do branco de todas as análises.

Na Tabela 11, é apresentada a taxa de recuperação para avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos, que foi realizada através da comparação entre os resultados obtidos nas análises de Cd, Zn e Ni no material certificado SRM 2709^a “*San Joaquin Soil*”, com os valores certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2010). Ressalta-se que o valor certificado é obtido por digestão com ácido fluorídrico, sendo então recomendado cálculo de recuperação baseado com os valores médios obtidos para o lixiviado (*leachable concentrations*) (BIONDI et al., 2011).

Tabela 10. Taxa de recuperação de Cd, Zn e Ni em amostras de solos de referência padrão NIST SEM 2709^a (San Joaquin Soil), obtido pelo método EPA 3050B.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado ¹		Taxa de Recuperação ²		LD ⁵ mg.L ⁻¹
		Total	Lixiviado	Total ³	Lixiviado ⁴	
	-----mg.kg ⁻¹ -----		-----%-----			
Cd	0,49	0,371 ± 0,002	0,4	131,2	122	0,003
Zn	83,39	103 ± 4	79	81	106	0,04
Ni	83,23	85 ± 2	66	98	126	0,04

¹ Teores totais e lixiviados certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Technology*.

² Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor certificado.

³ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor total certificado ((valor determinado/valor certificado total) x 100).

⁴ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor lixiviado certificado ((valor determinado/valor certificado lixiviado) x 100).

⁵ Limite de detecção (LD).

De um modo geral, a recuperação dos três elementos foi satisfatória, acima de 80%, quando comparados aos valores totais certificados. Quando comparados aos valores certificados lixiviados, os elementos analisados apresentaram recuperação superior a 100%.

O fracionamento geoquímico foi realizado pelo método BCR (Community Bureau of Reference) descrito por URE et al. (1993), com pequenas modificações adicionando a fração hidrossolúvel. Os procedimentos para extração sequencial, de forma detalhada, foram apresentados no Capítulo I.

Os extratos foram analisados por de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), em equipamento da marca Variam modelo 606.

4.4.4 Obtenção do índice de poluição

O enriquecimento ou empobrecimento do solo em relação à presença de algum contaminante pode ser avaliado através do índice de poluição (IP) (KHAN et al., 2008).

Ele é obtido a partir da razão entre a concentração pseudototal atual de cada metal (C_{atual}), na amostra de solo coletada, e seu respectivo valor de referência de qualidade (VRQM), i.e, a concentração de referência do metal pesado estabelecido para uma determinada região. A equação usada (Equação 1) foi proposta por Usero et al. (1997). O IP foi utilizado nesse trabalho para indicar o grau de contaminação do solo por Cd, Zn e Ni.

$$IP = C_{\text{atual}}/VRQm \quad (1)$$

Os resultados dos IPs obtidos foram classificados nas seguintes categorias (WU, et al., 2015):

Tabela 11. Classificação da contaminação pelo índice de poluição (WU, et. al, 2015).

IP	Classes IP
$IP \leq 1$	Não contaminado
$1 < IP \leq 3$	Baixa contaminação
$3 < IP \leq 5$	Moderada contaminação
$IP > 5$	Severa contaminação

No presente estudo, o índice de poluição (IP) dos metais Cd, Ni e Zn foram calculados com base nos Valores de Referência de Qualidade (VRQ's) estabelecidos por Lima et al. (2018), para os três grupos de solos e percentis 75%, para a região Serrana do Estado do Rio de Janeiro (Tabela 3).

4.4.5 Índice de biodisponibilidade (IB)

No Capítulo I, foi proposto o Valor de Referência de Biodisponibilidade (VRB) para Cd, Zn e Ni para os grupos de solos (3) representativos da região Serrana do Rio de Janeiro (Tabela 9). O VRB será utilizado para determinação do índice de biodisponibilidade (IB) de forma análoga ao IP (Equação 2). O IB tem como objetivo indicar os potenciais riscos de transferência para a cadeia alimentar e de contaminação do lençol freático, pois considera as frações químicas mais solúveis e biodisponíveis. Onde o IB, será determinado pela razão entre a concentração biodisponível atual (C_{atual}), para cada amostra coletada e metal, e seu respectivo VRB (VRB_n), considerando um percentil de 75%.

$$IB = C_{\text{atual}}/ VRB_n \quad (2)$$

Os resultados dos IBs obtidos foram classificados nas seguintes categorias adaptadas de WU, et al., 2015:

Tabela 123. Classificação da contaminação pelo índice de biodisponibilidade (WU, et. al, 2015).

IP	Classes IP
$IP \leq 1$	Sem risco
$1 < IP \leq 3$	Baixo risco
$3 < IP \leq 5$	Risco moderado
$IP > 5$	Risco severo

O índice de biodisponibilidade (IB) dos metais pesados Cd, Ni e Zn foram calculados com base nos Valores de Referência de Biodisponibilidade (VRBs) estabelecidos para os três grupos de solo e considerando um percentil de 75%, apresentado no capítulo anterior para solos da região Serrana do estado do Rio de Janeiro (Tabela 10).

4.4.6 Preparo das amostras de plantas de alface, salsa e couve

No laboratório, as amostras de folhas de alface, salsa e couve comum foram lavadas em água corrente para remoção de terra, e o excesso de umidade retirado com papel absorvente, sendo, posteriormente, pesadas para determinação do peso fresco e armazenadas em sacos de papel e identificadas. Em seguida, foram secas em estufa de circulação forçada a 65°C até atingirem peso constante, pesadas novamente, para obtenção da massa seca. A partir do peso da massa fresca e da massa seca foi calculado o teor de umidade da amostra de folha. Após a pesagem, as amostras foram trituradas em moinho analítico modelo IKA A11 e acondicionadas em sacos de papel para posterior realização de análise química.

4.4.7 Determinação de Cd, Zn e Ni nas folhas de alface, salsa e couve

Para a determinação dos teores totais dos elementos Zn, Ni e Cd, nas folhas de alface, salsa e couve, as amostras preparadas foram pesadas em triplicata, e, posteriormente, digeridas adotando-se o método 3050 postulado pela USEPA (2008).

O método consistiu em pesar 1g de cada amostra, sendo as mesmas depositadas em tubo de digestão, com funil de vidro colocado na parte superior, para condensação dos gases, sendo os tubos levados ao bloco digestor à temperatura de 95 ± 5 °C, junto com 5 ml de HNO₃ por um tempo de 15 minutos. Após esse tempo, foram adicionados mais 10 ml de HNO₃, lavando a parede do tubo, deixando-se por 2 horas a 95 ± 5 °C. Em seguida, as amostras foram retiradas do bloco digestor e após esfriadas, adicionou-se 8 ml de H₂O₂, avolumando-se com água destilada e deionizada para 50 ml após o término da efervescência promovida pelo H₂O₂, sendo os extratos filtrados em papel filtro e armazenados em frascos de polietileno, devidamente, identificados. Posteriormente os extratos foram submetidos a espectrometria de absorção atômica, utilizando-se equipamento modelo Varian SpectrAA 55B.

O controle de qualidade foi realizado com amostras “Branco” (todas as soluções utilizadas sem amostra vegetal), para verificação de algum contaminante na solução. O limite de detecção (LD) do método foi calculado pela média dos valores em branco mais três vezes o desvio padrão do branco de todas as análises. As taxas de recuperação de Cd, Zn e Ni no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, foram consideradas adequadas, obtendo-se valores de recuperação acima de 90% para os três metais (Tabela 14).

Tabela 13. Taxa de recuperação de metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050.

Elemento	Valor	Valor Certificado ¹	Taxa de Recuperação ²	LD ⁴
	Determinado	Total	Total ³	
	-----mg.kg ⁻¹ -----	-----	-----%-----	mg.L ⁻¹
Cd	1,45	1,52 ± 0,04	95	0,004
Zn	31,11	30,09 ± 0,7	103	0,02
Ni	1,56	1,59±0,07	98	0,02

1 Teores totais certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Technology*.

2 Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor certificado.

3 Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor total certificado ((valor determinado/valor certificado total) x 100).

4 Limite de detecção (LD).

4.4.8 Avaliação dos riscos à saúde humana

Os teores de metais nas folhas de alface, couve-comum e salsa, ambas as hortaliças em condições *in natura*, foram determinados com base nos teores encontrados na massa seca e na umidade das amostras. Os teores de Cd foram confrontados com os valores máximos permitidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Segundo a Instrução Normativa nº 88 de 2021 (ANVISA, 2021), o teor máximo de Cd permitido para hortaliças folhosas *in natura* é de 0,20 mg kg⁻¹ massa fresca (m.f.). Para Zn e Ni o regulamento não estabelece valores normativos para hortaliças *in natura*.

Realizou-se a estimativa dos riscos à da população local associados ao consumo das hortaliças folhosas amostradas. Nesse estudo, avaliaram-se o cenário geral, considerando-se a média de todos os pontos amostrados, bem como os cenários individuais médios para cada hortaliça. Em ambos os casos, foram considerados o consumo das mesmas por indivíduos adultos e crianças. Consideraram-se como adultos e crianças os indivíduos com idade média de aproximadamente 25 e 9 anos, e peso médio de 70 kg e 30 kg, respectivamente. O consumo de hortaliças por adultos na região estudada é de aproximadamente 77,0 g dia⁻¹ (SANTOS et al., 2021; GONÇALVES et al., 2022). Portanto, este foi o valor considerado na avaliação dos cenários individuais referentes ao consumo de alface e couve-comum. Para salsa, por ser uma hortaliça utilizada como condimento, o valor considerado foi de 15 g dia⁻¹ para adultos (SMEEL, 2014; RIBEIRO, 2019). O consumo de hortaliças por crianças foi estimado em aproximadamente 65% do valor consumido por um adulto (CANELLA et al., 2018).

Foram calculados a ingestão diária estimada (IDE) (Equação 3) e o coeficiente de risco alvo não-cancerígeno (THQ). A IDE para cada metal e cenário, expressa em mg kg⁻¹ de peso corporal (p.c.) dia⁻¹ foi calculada de acordo com Yaacob et al. (2018) e Santos et al. (2021).

$$IDE (mg\ kg^{-1}\ p.c.\ dia^{-1}) = \left(\frac{C_{metal} \times W_{food}}{B_w} \right) / 1000 \quad (3)$$

Onde C_{metal} é a concentração de cada metal nas partes comestíveis frescas (mg kg⁻¹ de m. f.); W_{food} é a quantidade do alimento ingerida diariamente pelo indivíduo (g dia⁻¹); B_w é o peso corporal médio do indivíduo (Kg).

O coeficiente de risco-alvo não-cancerígeno (THQ), individual por metal e por cenário, foi estimado de acordo com Yaacob et al. (2018) (Equação 4). Considera-se que, quando o THQ <1, o consumo de alimentos não resulta em alto risco de efeitos adversos à saúde humana.

$$THQ = \frac{IDE}{D.O.R.} \quad (4)$$

Onde D.O.R. é a dose oral de referência (mg kg⁻¹ p. c. dia⁻¹). Neste estudo, consideraram-se as doses de 0,001; 0,30 e 0,02 mg kg⁻¹ p. c. dia⁻¹, para Cd, Zn e Ni, respectivamente (JAVED & USMANI, 2016; SANTOS et al., 2021).

4.4.9 Análises estatísticas

A análise estatística descritiva dos teores de metais pesados foi realizada por parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos desvio padrão e coeficiente de variação). O programa utilizado para realização da planilha de cálculo foi do pacote Microsoft Office Excel®.

Os procedimentos multivariados foram feitos através da análise de agrupamento, análise discriminante e análise de componentes principais (ACP). Os procedimentos estatísticos foram realizados pelo programa estatístico SAS versão 9.2 (SAS, 2010).

Para a realização da análise de agrupamento, foi utilizada a distância Euclidiana para medida de similaridade, o algoritmo de aglomeração adotado foi o método hierárquico de Ward, que minimiza a soma dos quadrados (SQ) dentro dos grupos, gerando grupos mais homogêneos a cada aglomeração (HAIR et al., 2005). Utilizou-se como variáveis de agrupamento valores médios pseudototais de Zn, Ni e Cd onde os dados foram padronizados para média 0 e variância 1. A análise e junção dos grupos se deu com corte a uma distância de ligação que fosse superior a 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação em todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985). A validação e o número adequado de grupos se fizeram pela Validação Cruzada na Análise Discriminante, utilizando as mesmas variáveis discriminadoras utilizadas no agrupamento, assumindo igualdade da matriz de covariância e probabilidades de classificação iguais para os grupos.

Os dados de Índice de Poluição (IP), Índice de Biodisponibilidade (IB), fertilidade do solo (pH, P, K, CTC e Corg.), elevação (Elev) e teores pseudototais de Fe, Mn e Al foram relacionados entre si por meio da ACP usando o software SAS versão 9.2 (SAS,2010).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.5.1 Relação entre os índices de biodisponibilidade e poluição com as os atributos do solo e do relevo

Em áreas de cultivo de hortaliças de folha na região Serrana do Rio de Janeiro, o grau de contaminação do solo por Cd, Zn e Ni será analisado através do índice de poluição (IP), entretanto os riscos de transferência desses três elementos para as hortaliças e, conseqüentemente, a introdução na cadeia alimentar e os potenciais riscos à saúde humana serão avaliados pelo índice de biodisponibilidade (IB). A identificação das relações entre os atributos químicos e de fertilidade do solo e do relevo com os índices de poluição e de biodisponibilidade permitirá um melhor entendimento dos fatores naturais e antropogênicos de contaminação do solo e de potenciais riscos de transferência para as hortaliças de folha. A seguir, essas relações serão discutidas a partir dos resultados obtidos através da análise de componentes principais.

As análises de componentes principais para Zn, Ni e Cd, relacionando seus respectivos índices de IP e IB com os atributos do solo e do relevo estão apresentadas na Figura 16.

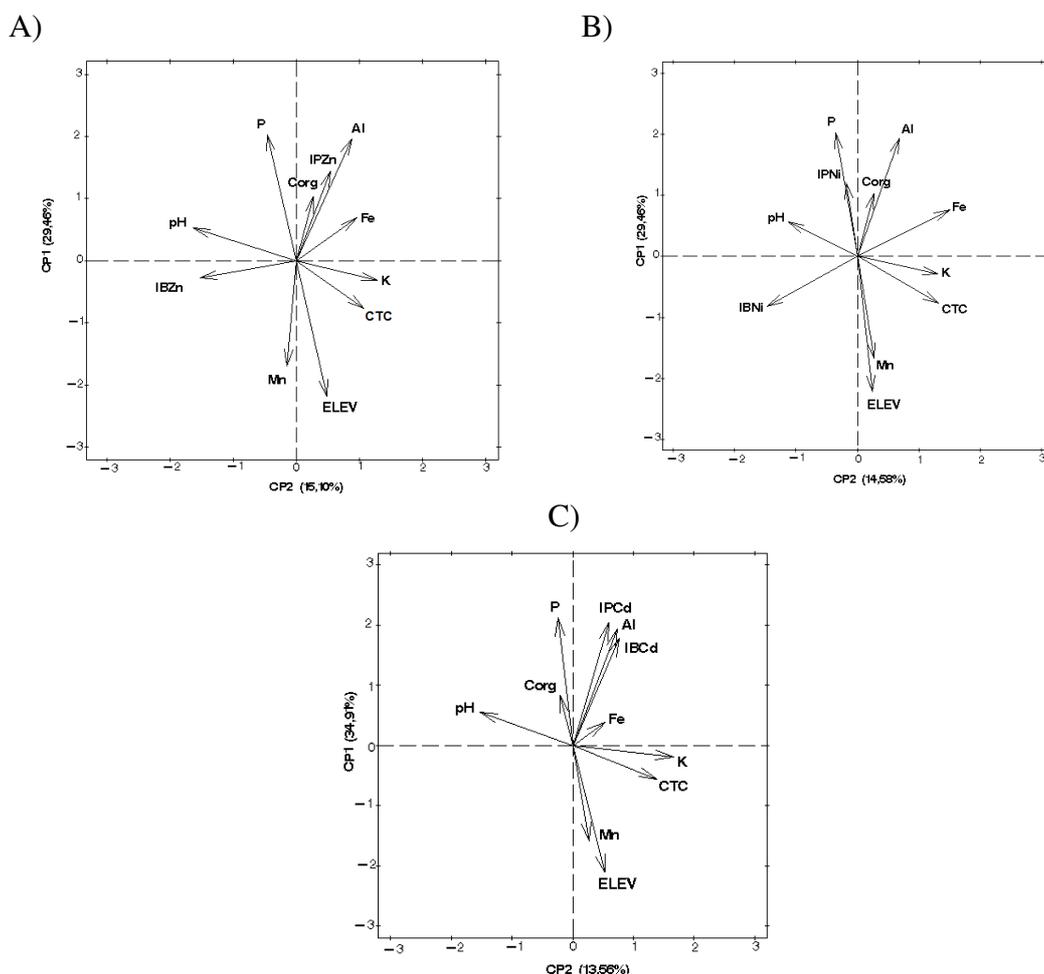


Figura 14. Análise de componentes principais (ACP) relacionando os índices IP* e IB** de Zn (A), Ni (B) e Cd (C), com os atributos do solo e do relevo. *IP - índice de poluição **IB - índice de biodisponibilidade.

Na Figura 16 A, a ACP demonstra que o IPZn tem uma estreita e positiva relação com o Fe, Al, Corg e P, evidenciando, possivelmente, dois tipos de contribuição. Uma litogênica associada aos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al presentes na fração argila do solo, e uma contribuição antropogênica, relacionada com os teores de P e Corg, provavelmente, provenientes do uso massivo de adubos fosfatados solúveis e cama de aviário que são, amplamente, utilizados na área. O IPZn apresenta uma relação estreita e negativa com a elevação. Esses resultados demonstram que as áreas de menor declividade e altitude apresentam um IPZn mais elevado. Nesta região, o manejo do solo é inadequado para o tipo de relevo, o preparo do solo é mecanizado e a favor da declividade, dessa forma, favorecendo as perdas de solo, nutrientes e matéria orgânica por erosão. No processo erosivo, provavelmente, ocorre o transporte do Zn presente na composição dos adubos fosfatados e na cama de aviário, juntamente, com a fração argila carreando o Zn associado aos óxidos de Fe e Al acumulando-se nas partes mais baixas do relevo.

O IBZn apresenta uma relação inversa com IPZn, e também com Fe, Al, Corg, CTC e pH, demonstrando que o aumento nesses atributos químicos favorece a adsorção específica na superfície dos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al e a complexação pelo húmus da matéria orgânica do solo, onde essas reações são potencializadas pela elevação do pH, reduzindo a biodisponibilidade. Esses atributos ao favorecerem a sorção de Zn, reduzem a biodisponibilidade, conseqüentemente, diminuem os riscos de transferência para as plantas e introdução na cadeia alimentar.

Na Figura 16B, a ACP para Ni apresenta resultados muito semelhantes aos observados para Zn. O IPNi também tem uma relação estreita e positiva, principalmente, com Al, Fe, P, Corg e pH e inversa com IBNi. Esses resultados demonstram que as mesmas fontes de contaminação (litogênica e antropogênica) que contribuem para o aumento a contaminação do Zn também estão relacionadas com o Ni. Observa-se também uma relação inversa com a elevação, ratificando os efeitos do manejo inadequado do solo na acumulação também desse elemento nas partes mais baixas do relevo. O IBNi demonstra uma relação estreita e inversa com os atributos do solo relacionados com a sorção desse metal de forma análoga a discutida, anteriormente, para Zn. Assim, os solos da região que apresentem textura mais arenosa e baixo teor de matéria orgânica apresentarão um maior risco de transferência de Zn e Ni para as hortaliças de folha.

Na Figura 16C, diferentemente, ao verificado para Zn e Ni, a ACP demonstra que o IPCd e IBCd apresentam uma relação muito alta e estreita e estão associados, principalmente, com o teor de P assimilável. Conforme discutido, anteriormente, na região se aplica quantidades massivas de adubos fosfatados solúveis. Esses resultados demonstram para Cd um risco mais elevado de transferência para as hortaliças de folha e introdução para cadeia alimentar quando comparado com o Zn e Ni.

Os resultados discutidos para Cd, Zn e Ni para hortaliças de folha confirmam os já obtidos em outros trabalhos também realizados na região Serrana (SOUZA et al., 2019; SOUSA et al., 2020; SANTOS et al., 2021, GONÇALVES et al., 2022).

É importante ressaltar que o comportamento do Cd se mostrou similar tanto para o IP quanto para o IB. Contudo, para o Zn e o Ni, o IP tem uma relação inversa com o IB. Esses resultados, demonstram que o uso apenas do IP poderá superestimar ou subestimar potenciais riscos, razão pela qual uma avaliação mais complexa de uma área contaminada deverá considerar, em conjunto, os índices de poluição e de biodisponibilidade.

4.5.2 Separação das amostras de solo em grupos homogêneos

Foi realizada a análise de agrupamento (Figura 17) com base no teor pseudototal de Zn, Ni e Cd de 205 amostras de solo. Para a definição do número de grupos a serem adotados, utilizou-se o desvio padrão de 1,25 vezes a distância de conexão de todas as observações

(MILLIGAN e COOPER, 1985), sugerindo a formação de até quatro grupos. Para uma melhor avaliação do erro global das amostras entre os grupos sugeridos, foi realizada a validação cruzada na análise discriminante (Tabela 15).

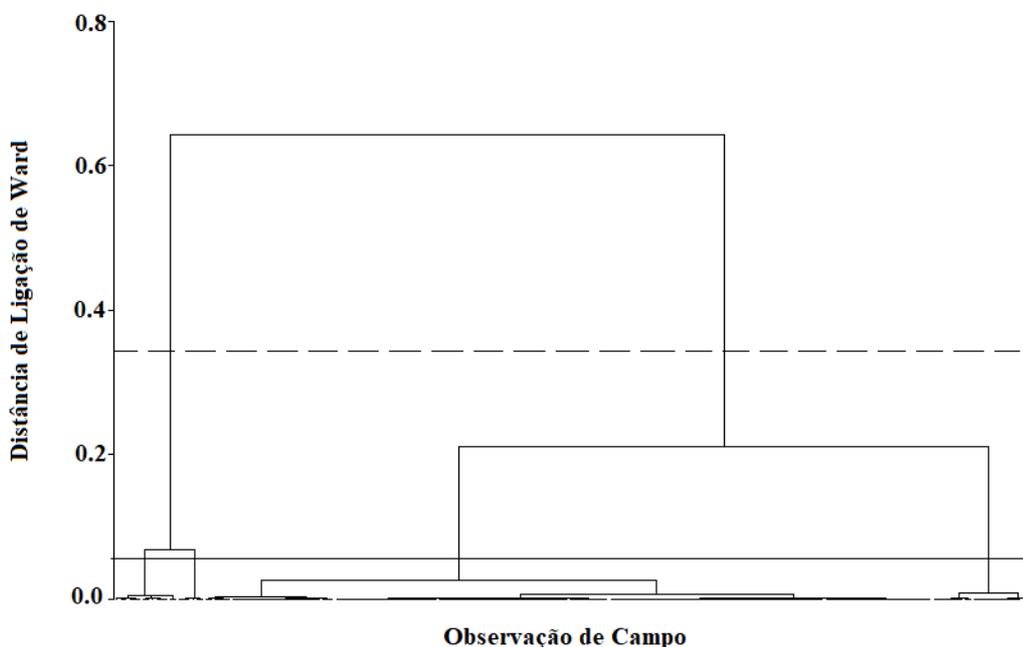


Figura 15. Dendrograma obtido a partir da análise de cluster das amostras de solo usando o método de ward e a distância euclidiana como função do teor pseudototal de Zn, Ni e Cd.

A análise demonstrou que a distribuição das amostras de solo em até quatro grupos seria considerada adequada, apresentando taxas de erro de 0,0% (Tabela 15), não observando erro na classificação. Entretanto, foi escolhido o menor número de grupos pois a simplificação poderia facilitar a interpretação e discussão dos resultados. Dessa forma, o grupo 1 (G1) apresentou 20 amostras e o grupo 2 (G2) 185 amostras.

Tabela 14. Validação Cruzada.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo				Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	
2	20	185	—	—	0.0%
3	20	162	23	—	0.0%
4	14	6	162	23	0.0%

4.5.3 Descrição e caracterização dos grupos formados na análise de agrupamento

Na Figura 18, estão apresentados os dados padronizados dos teores pseudototais de Zn, Ni e Cd, dos atributos químicos do solo e do relevo, para os 2 grupos selecionados, das áreas cultivadas com hortaliças de folha na Região Serrana.

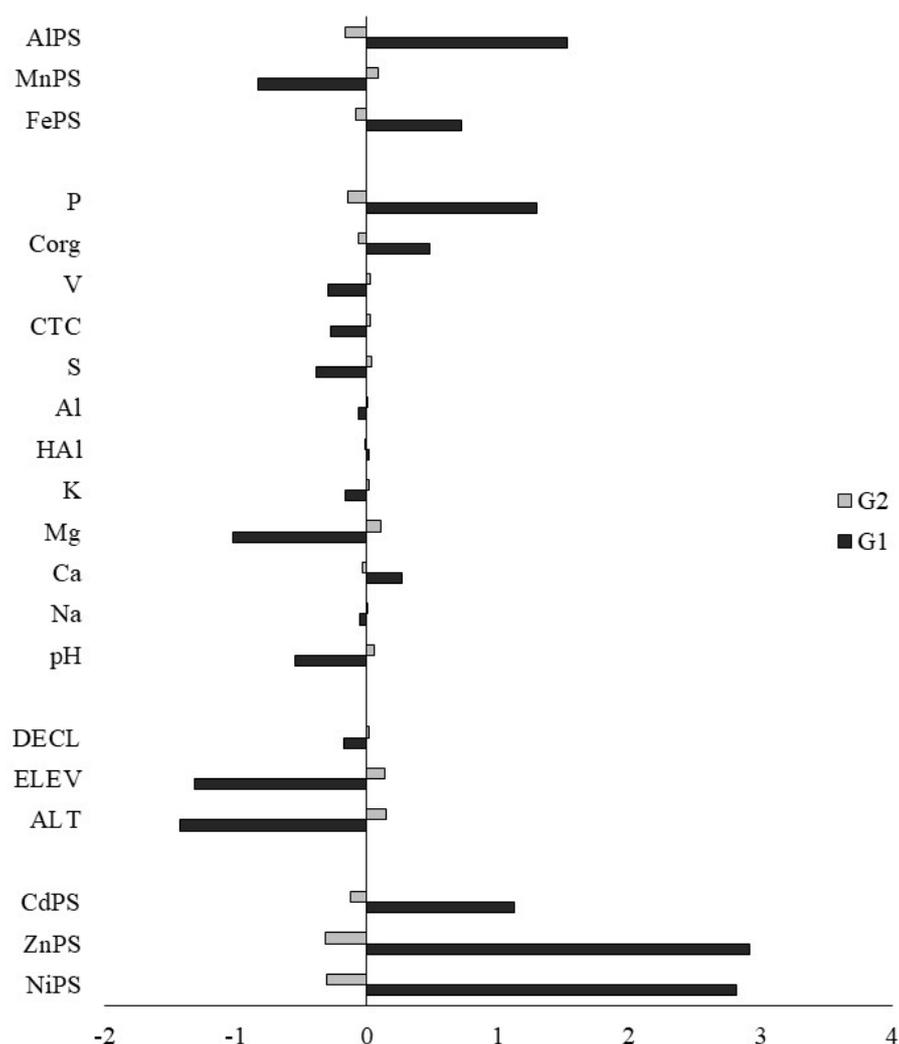


Figura 16. Médias padronizadas dos teores pseudototais de Cd, Ni e Zn, dos atributos químicos e de topografia dos solos das áreas agrícolas da Região Serrana-RJ.

Na Tabela 16, está demonstrada a estatística descritiva dos atributos químicos e teores pseudototais de Fe, Mn e Al como também apresentados na figura 18 de médias padronizadas. O G1 apresentou um menor valor de pH sendo a média do grupo de 5,19, porém ao comparar com o pH de G2 observa-se que são valores muito próximos, onde a média do G2 é 5,44. O pH exerce forte influência na dinâmica dos Cd, Zn e Ni, sendo estes mais móveis e biodisponíveis em condições de pH mais baixo, ou seja, em ambientes de maior acidez, como é o caso das amostras coletadas nos dois grupos.

Tabela 15. Estatística descritiva dos atributos químicos dos solos e dos teores pseudototais de Fe, Mn, Al, Ni, Zn e Cd.

pH	Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	CTC	V	Corg	P	FePS	MnPS	AlPS	NiPS	ZnPS	CdPS	
	-----cmol _c dm ⁻³ -----								---- % ----		-----mg kg ⁻¹ -----							
G1																		
Média	5,19	0,10	4,90	1,42	0,66	8,11	0,08	7,07	15,18	46,77	2,12	606,3	33332,4	43,05	61009,0	104,10	950,80	2,48
Mediana	5,15	0,09	5,00	1,40	0,69	8,80	0,10	7,10	15,79	47,41	2,29	573,5	32708,8	45,60	60259,7	93,24	1007,9	1,96
Desv Pad	0,28	0,02	1,23	0,41	0,20	1,92	0,06	1,62	2,37	9,83	0,52	166,0	4248,5	13,90	8958,4	28,13	209,07	1,55
Mínimo	4,70	0,06	2,40	0,50	0,31	3,70	0,00	3,46	11,00	28,24	1,22	381,0	25606,0	19,52	46379,8	67,23	660,95	0,55
Máximo	5,80	0,14	6,80	2,30	1,02	10,50	0,15	9,48	18,77	66,93	2,83	1031,0	42154,1	64,77	77038,6	172,35	1252,54	4,90
G2																		
Média	5,44	0,10	4,37	2,84	0,80	8,05	0,09	8,09	16,14	52,03	1,65	202,5	26921,6	118,55	39267,0	8,90	64,77	0,86
Mediana	5,40	0,08	4,30	2,80	0,49	7,10	0,00	7,87	16,10	54,61	1,31	93,4	26306,0	92,76	36004,9	6,28	52,39	0,50
Desv Pad	0,43	0,08	1,87	1,21	0,84	3,83	0,16	2,47	3,23	17,03	0,86	263,9	7711,1	93,67	11315,4	7,75	40,48	1,17
Mínimo	4,19	0,01	0,60	0,10	0,04	1,65	0,00	1,51	8,72	9,63	0,37	1,5	11692,2	16,74	22148,6	0,67	15,00	0,00
Máximo	6,80	0,34	9,50	7,00	4,43	18,65	0,80	14,52	24,61	103,27	3,94	1174,0	48725,7	458,64	85722,9	33,00	208,01	5,03

O G1 apresentou menor valor de Al e maior valor de H+Al (Figura 18) sendo as médias de 0,08 e 8,11 cmolc.dm^{-3} , respectivamente (Tabela 16). Ao se comparar esses dois atributos mencionados, anteriormente, com os valores médios encontrados no G2, nota-se que os grupos apresentam valores muito próximos, onde no G2 tem médias de 0,09 cmolc.dm^{-3} para Al e 8,05 cmolc.dm^{-3} para H+Al. Os valores encontrados para Al em ambos os grupos são considerados abaixo do valor prejudicial ao desenvolvimento das plantas, que é de 0,30 cmolc dm^{-3} (SOUSA, 2017).

Em média, o G1 apresentou maiores teores pseudototais de Fe e Al quando comparado a G2. Os teores médios de pseudototal de Fe e Al nas amostras correspondentes a G1 foram de 33332,45 mg.kg^{-1} e 61009,03 mg.kg^{-1} , respectivamente. Em G2, os teores médios foram inferiores, sendo de 26921,59 mg.kg^{-1} para Fe e de 39266,96 mg.kg^{-1} para Al.

O carbono orgânico foi maior em G1, onde a médias dos solos desse grupo foi de 2,12% ou 21,2 g.kg^{-1} , em G2 obteve-se uma média de 1,65% ou 16,5 g.kg^{-1} . Contudo, ambos apresentam um teor considerado médio (11-20 g.kg^{-1}) de carbono orgânico para o estado do Rio de Janeiro (FREIRE et. al, 2013). Esses valores médios de carbono nessas áreas, estão associados não somente a teores naturais, mas possivelmente a utilização de fertilizantes orgânicos, principalmente a cama de aviário, muito utilizada na Região Serrana do estado do Rio de Janeiro.

O G1 apresentou teores pseudototais bem mais elevados de Zn, Ni e Cd, quando comparado com o G2, apresentando valores médios de: 950,80; 104,10, e 2,48 mg.kg^{-1} , enquanto o G2 de: 64,77; 8,90, e 0,86 mg.kg^{-1} , respectivamente (Tabela 16). Conforme discutido, anteriormente, esse grupo também apresentou os teores pseudototais mais elevados para Fe e Al (Figura 18 e Tabela 16). Outro fator também importante para explicar esses resultados é que as amostras pertencentes a esse grupo estão localizadas nas partes mais baixas do relevo (Figura 18). Os teores mais elevados de P e carbono orgânico são também características desse grupo (G1) que determinam teores mais elevados de Cd, Zn e Ni, conforme discutido, anteriormente.

No G1, verificou-se também que os valores médios pseudototais observados para Ni e Zn foram superiores aos valores de investigação preconizados pelo CONAMA, e somente o Cd apresentou um valor inferior. No G2, todos os valores médios pseudototais de Zn, Ni e Cd observados foram inferiores aos valores de investigação (CONAMA, 2009).

Os resultados obtidos para o G1 ratificam os discutidos na análise de componentes principais (Figura 16), onde os teores pseudototais mais elevados de Cd, Zn e Ni, nesse grupo, estão, estreitamente, associados as características do relevo da região, do manejo do solo e do uso massivo de adubos fosfatados e de adubos orgânicos (cama de aviário). A forte associação desses três metais com os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al, presentes na fração argila, contribui para os teores mais elevados de Cd, Zn e Ni neste grupo. Em decorrência do preparo do solo a favor da pendente, esta acumulação é potencializada pelo arraste de partículas de argila, pela erosão, e, conseqüentemente, de Fe e Al associado a essa fração granulométrica, acumulando-se nas partes mais baixas do relevo. Esse processo também provoca o arraste de P assimilável e de matéria orgânica. O teor médio de P foi muito superior no G1, sendo, aproximadamente, três vezes superior ao teor médio no G2. Em G1, a média de P encontrada foi de 606,30 mg.kg^{-1} e no G2 foi de 202,49 mg.kg^{-1} (Tabela 16). Apesar do G1 apresentar um teor de P, consideravelmente, mais alto, comparado ao G2, ambos apresentaram valores 20,21 (G1) e 6,75 (G2) vezes mais elevados aos considerados muito alto ($P > 30 \text{ mg.kg}^{-1}$) para solos do estado do Rio de Janeiro (FREIRE et. al, 2013). Esses resultados indicam um uso excessivo de fertilizantes fosfatados nessas áreas. Dentre os fertilizantes, comumente, utilizados nos cultivos agrícolas na região Serrana do estado do Rio de Janeiro, os fosfatados solúveis, obtidos por meio de tratamento ácido de rochas fosfatadas (apatitas) ganham destaque pela presença de metais pesados como Cd, Pb e Cr, que são tidos

como impurezas na sua composição (CAMPOS et al., 2005; ZOFOLLI et al., 2013; AMARAL SOBRINHO & ZONTA, 2016; MATOS, 2016), causando o aumento dos teores de Cd, Zn e Ni no solo. Ressalta-se também teores mais elevados de Corg no grupo G1. Conforme descrito, anteriormente, nessa região, aplica-se também quantidades elevadas de cama de aviário nos cultivos de hortaliças de folha, que, possivelmente, está também contribuindo para aumento nos teores desses três metais (SOUSA et al., 2019; SOUZA et al., 2020; SANTOS et al., 2021), principalmente, nos locais de menor declividade, pelas razões já apresentadas e discutidas.

Na Figura 19, é apresentada os dados padronizados dos teores biodisponíveis, dos teores nas frações químicas F3, F4 e F5, do percentual biodisponível, e das frações F3, F4 e F5 de Cd, Ni e Zn em cada grupo formado pela análise de agrupamento.

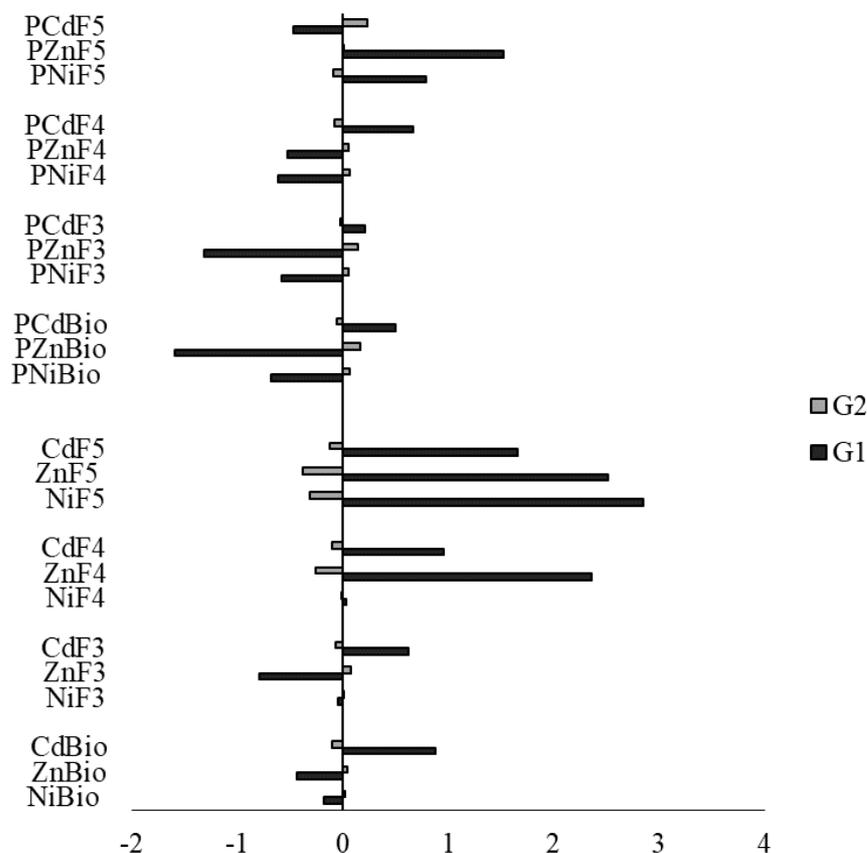


Figura 17. Médias padronizadas dos teores biodisponíveis e do percentual biodisponível, nas frações F3, F4 e F5 de Zn, Ni e Cd em cada grupo formado na análise de agrupamento.

Com relação aos teores biodisponíveis para Cd, Zn e Ni (Figura 19), observa-se que somente o Cd demonstrou uma mais alta biodisponibilidade no G1, apesar desses três metais apresentarem os maiores teores pseudototais nesse grupo (Figura 18 e Tabela 16). O Cd apresentou um valor médio biodisponível de $0,66 \text{ mg.kg}^{-1}$ no G1, sendo cerca de três vezes mais elevado ao valor médio encontrado no G2 (Tabela 17).

Verifica-se também para Cd no G1, teores mais elevados associados às frações químicas F3, F4 e F5 quando comparado ao G2. Conforme apresentado, anteriormente, o G1 também apresenta teores de P bem mais elevados do que o G2, o que pode estar, intimamente, associado a maior biodisponibilidade de Cd. Os superfosfatos, massivamente, utilizados nos cultivos de hortaliças na região serrana (GONÇALVES et al., 2022), são obtidos por meio de solubilização de rochas fosfatadas (apatitas) com ácidos fortes (H_2SO_4 ou H_3PO_4) e são fontes

importantes de contaminação, principalmente, desse elemento (HUANG e BEMBENEK, 2003; KAUWENBERGH, 2009). Em função do tratamento ácido recebido, e da aplicação localizada, o pH próximo aos grânulos dos superfosfatos apresenta-se muito baixo (entre 1,5 e 2,5), fazendo com que os metais pesados presentes na sua composição tornem-se mais solúveis, móveis e biodisponíveis (AMARAL-SOBRINHO et al, 1992; AYDIN et al., 2010; SPOSITO, 2016), podendo as adubações fosfatadas sucessivas, realizadas nos cultivos de hortaliças, ocasionar o incremento das quantidades de Cd em formas mais biodisponíveis e potencializar os riscos de transferência para cadeia alimentar (GIMENO-GARCIA et al., 1996; MARCHIORI JR., 2003).

Também é importante ressaltar a contribuição dos adubos orgânicos, principalmente a cama de frango, amplamente utilizada na região, e considerada fonte relevante de metais pesados em ambiente agrícola, principalmente em áreas caracterizadas pelo intenso cultivo de hortaliças (SOUZA et al., 2019; SOUSA et al., 2020; SANTOS et al., 2021). De acordo com Gonçalves 2022, no município de Petrópolis, a quantidade média de cama de frango aplicada, e de fertilizantes fosfatados é de 14.000 e 1.000,00 kg.ha⁻¹, respectivamente, para cada ciclo de cultivo de hortaliças.

O Zn e Ni apresentaram uma distribuição muito semelhante e inversa ao Cd, onde os teores biodisponíveis foram mais elevados no G2 (Figura 19 e Tabela 17). Entretanto, os teores desses dois metais na fração F5, mais recalcitrante e não biodisponível, foi muito superior no G1 quando comparada ao G2. Esses dois metais, além de apresentarem altos teores na fração F5 também apresentam elevados percentuais nessa fração de alta recalcitrância e muito baixa solubilidade, sendo que no G1 é de 88,70% e no G2 39,07% do total desses dois metais. Para Ni, foi de 97,12% no G1 e de 69,45% para G2 (Tabela 18).

Tabela 16. Estatística descritiva dos teores de Cd, Ni e Zn nas diferentes frações geoquímicas.

	NiBio	ZnBio	CdBio	NiF3	ZnF3	CdF3	NiF4	ZnF4	CdF4	NiF5	ZnF5	CdF5
-----mg kg ⁻¹ -----												
G1												
Média	1,00	9,77	0,66	0,41	5,52	0,30	1,12	97,38	0,96	101,49	838,13	1,25
Mediana	1,07	9,88	0,58	0,05	5,93	0,06	0,48	112,72	0,92	89,30	881,62	1,19
Desvio padrão	0,89	2,49	0,67	0,62	1,67	0,42	1,31	56,30	0,85	29,26	165,31	0,75
Mínimo	0,00	4,64	0,00	0,00	1,22	0,00	0,00	15,92	0,00	65,91	618,93	0,19
Máximo	2,50	16,25	1,87	2,50	8,51	1,00	3,70	157,87	2,23	171,98	1076,30	2,37
G2												
Média	1,51	13,76	0,18	0,45	14,00	0,11	1,07	10,07	0,27	5,85	36,68	0,39
Mediana	0,10	12,28	0,00	0,10	11,98	0,00	0,09	6,81	0,00	5,26	23,65	0,34
Desvio padrão	2,68	8,66	0,45	1,00	9,91	0,26	1,57	12,67	0,58	5,38	35,25	0,42
Mínimo	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Máximo	11,98	67,08	2,22	4,93	58,76	1,02	5,85	120,2	2,13	28,10	162,38	2,69

Conforme apresentado, anteriormente, o G1 é caracterizado pelos teores mais elevados de Fe e Al quando comparado com o G2 (Tabela 16), favorecendo, inicialmente, a adsorção específica e posteriormente, a oclusão desses dois metais nos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al, reduzindo a sua biodisponibilidade e concentrando-se na fração química F5 associada as formas oclusas nos óxidos de Fe e Al desses dois metais.

Tabela 17. Estatística descritiva da porcentagem de Cd, Ni e Zn em relação ao teor pseudototal nas diferentes frações geoquímicas.

	NiBio	ZnBio	CdBio	NiF3	ZnF3	CdF3	NiF4	ZnF4	CdF4	NiF5	ZnF5	CdF5
-----%-----												
G1												
Média	1,14	1,08	29,13	0,47	0,61	8,50	1,13	9,61	36,32	97,12	88,70	57,91
Desvio padrão	1,12	0,33	31,42	0,75	0,21	9,30	1,41	4,88	31,91	2,19	4,56	24,41
Mínimo	0,00	0,40	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	2,24	0,00	93,52	80,36	22,43
Máximo	3,58	1,64	100,00	3,06	0,90	23,62	4,13	18,13	100,0	100,0	95,69	100,0
G2												
Média	14,00	24,16	13,65	4,50	25,66	5,64	11,90	17,03	15,50	69,45	39,07	76,05
Desvio padrão	17,71	11,73	27,26	6,53	16,41	12,46	16,38	13,34	27,18	32,22	25,63	36,82
Mínimo	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00
Máximo	84,42	49,76	100,0	36,11	64,42	92,31	84,57	69,60	100,0	112,0	82,77	100,0

Na Figura 20, os dados de médias padronizadas dos índices de biodisponibilidade e de poluição para os grupos 1 e 2 são demonstrados.

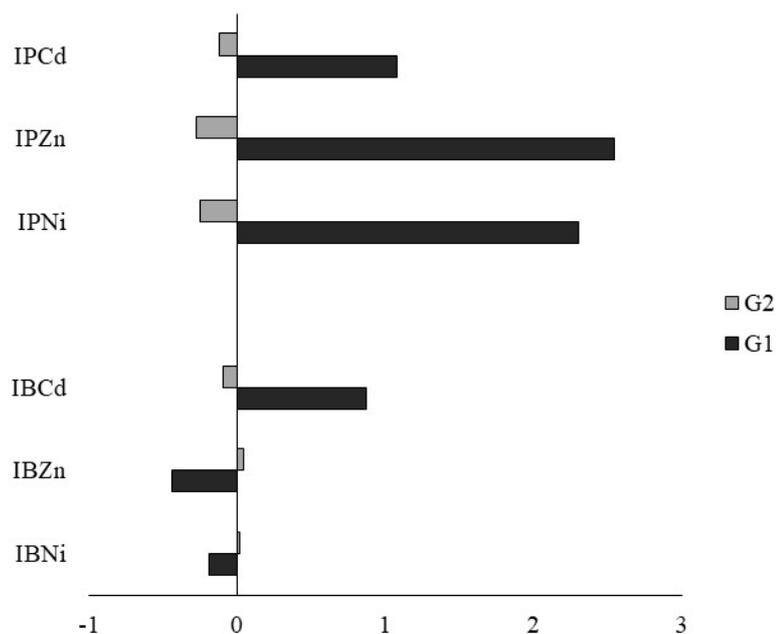


Figura 18. Médias padronizadas dos índices de biodisponibilidade (IB) e de poluição (IP) de Cd, Ni e Zn em cada grupo formado pela análise de agrupamento.

Os índices de biodisponibilidade de Zn, Ni e Cd acompanharam o teor biodisponível como apresentado na Figura 19. Verifica-se no G1 que o IB para Cd foi maior do que no G2, cerca de quatro vezes mais elevado, caracterizando para esse metal um elevado risco de transferência para a cadeia alimentar, principalmente, para esse grupo. Contudo, para Zn e Ni observa-se um IB mais elevado no G2 quando comparado ao G1 (Figura 20), embora as diferenças sejam, relativamente, pequenas. Para Zn e Ni os valores de IB no G1 foram de 2,01 e 1,63 e para o G2 de 2,90 e 2,52, respectivamente. No entanto, apesar dos valores médios de IB, para Zn e Ni, serem próximos ao do G1, este grupo apresentou valores máximos acima de 10 tanto para Zn como para Ni, ou seja, em alguns pontos há um alto risco de transferência desses metais. Enquanto no G1 os valores máximos não ultrapassaram 5 evidenciando um

risco baixo à moderado de transferência desses metais. O inverso foi observado para o IP, reforçando assim, a importância da avaliação dos 2 índices.

Os índices de Poluição para Cd, Zn e Ni também acompanharam os teores pseudototais como apresentado na Figura 18. Verifica-se na Figura 20 que os índices de poluição mais elevados foram encontrados para o G1 (Tabela 19). A taxa média de enriquecimento, em relação ao VRQ, no G1, para os três metais, foi superior a 5, sendo que para Zn, Ni e Cd foi de 17,45; 6,78, e 59,88, respectivamente (Tabela 19), sendo essas áreas consideradas com severa contaminação (WU et. al, 2015). Contudo, no G2 apenas o Cd apresentou um valor de IP superior a 5, com valor de 20,59, caracterizando também uma severa contaminação (WU et. al, 2015). Para Zn e Ni, no G2, os valores de IP foram baixos, com um IP para Zn de 1,10 e para Ni de 2,91, caracterizando uma baixa contaminação ($1 < IP \leq 3$) (WU et. al, 2015).

Tabela 18. Estatística descritiva do índice de biodisponibilidade e do índice de poluição de Cd, Ni e Zn.

	IBNi	IBZn	IBCd	IPNi	IPZn	IPCd
G1						
Média	1.63	2.01	36.19	6.78	17.45	59.88
Mediana	1.81	2.02	31.67	4.04	16.40	44.05
Desvio padrão	1.46	0.59	38.60	5.05	10.06	40.56
Mínimo	0.00	0.89	0.00	2.33	0.03	7.79
Máximo	4.24	3.59	106.67	18.79	39.14	122.50
G2						
Média	2.52	2.90	9.74	0.44	1.10	20.59
Mediana	0.17	2.59	0.00	0.22	0.87	12.08
Desvio padrão	4.50	1.92	24.62	0.52	0.84	29.67
Mínimo	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00
Máximo	20.85	14.84	147.78	3.61	4.97	125.83

Ao observar as médias padronizadas dos índices de biodisponibilidade (Figura 19), verifica-se que somente o Cd possuiu um maior índice em G1, com uma média de 36,19. Zn e Ni apresentaram índices maiores no G2, com médias bem inferiores de 2,90 e 2,52 respectivamente.

Estes resultados demonstram que o elemento que desperta maior preocupação nesse agroecossistema é o Cd, com IB médio de 36,19, em G1, indicando risco muito severo ($IB > 5$), e inclusive no G2, também apresenta um índice médio de 9,74, também apresentando risco severo de transferência desse elemento tóxico para a cadeia alimentar.

Ao fazer uma comparação entre os índices de biodisponibilidade e de poluição para Cd, percebe-se que em G1, o IB (36,19) representa 60% do IP (59,88), e em G2 o IB (9,74) representa 47% do IP (20,59). Essas altas porcentagens evidenciam o risco apresentado por esse elemento, onde parte relevante do IP é representado pelo IB, mostrando o alto risco e biodisponibilidade desse elemento nos solos estudados.

4.5.4 Avaliação dos riscos à saúde humana

O teor médio de Cd ($0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ massa fresca) nas hortaliças folhosas avaliadas *in natura* foram compatíveis com o limite de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ m. f. estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2021) (Tabela 20). No entanto, vale ressaltar os valores elevados registrados nas amostras de couve-comum ($0,24 \text{ mg kg}^{-1}$ m. f.) por terem excedido os limites preconizados pela agência, demonstrando, portanto, variações entre as

espécies quanto a contaminação por este metal. A couve-comum é uma espécie pertencente ao grupo das brássicas (família Brassicaceae), plantas estas reportadas pela elevada capacidade de extração e acumulação de metais tóxicos (MOURATO et al., 2018; KUMAR et al., 2021; SANTOS et al., 2021). Yaacob et al. (2018) registraram teores médios de Cd de 0,048 e 0,056 mg kg⁻¹ m. f. em plantas de repolho (*Brassica oleracea* var. *capitata*) e mostarda (*Brassica juncea*) produzidas na Malásia, respectivamente. Estes valores são inferiores aos registrados no presente estudo ao analisar-se a couve-comum, espécie do mesmo gênero.

Os elementos Zn e Ni não são abordados na Instrução Normativa nº 88 de 2021 (ANVISA, 2021) e, portanto, não puderam ser comparados. Para Zn, os teores encontrados neste estudo (Tabela 20) foram compatíveis aos registrados na Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos, sendo estes 2,5 mg kg⁻¹ m. f. para alface, 4,0 mg kg⁻¹ m. f. para couve e 13,0 mg kg⁻¹ m. f. para salsa (TACO, 2011). O Zn, apesar de ser considerado um nutriente quando em quantidades adequadas, pode ser potencialmente tóxico a saúde humana quando presente em teores muito elevados nos alimentos (JAVED & USMANI, 2016; SHAHEEN et al., 2016; SANTOS et al., 2021). Para Ni, o valor médio obtido, considerando-se todas as amostras, foi de 0,197 mg kg⁻¹ m.f. As amostras de couve colaboraram com maior média, 0,276 mg kg⁻¹ m.f., comparado às amostras de alface (0,011 mg kg⁻¹ m.f.) e salsa (0,013 mg kg⁻¹ m.f.) (Tabela 20).

Tabela 19. Teores de Cd, Zn e Ni em hortaliças in natura (mg kg⁻¹ massa fresca); valores estimados de ingestão diária, expresso em mg kg⁻¹ de peso corporal (p.c.) dia⁻¹; e coeficiente de risco-alvo não cancerígeno (THQ), considerando-se indivíduos adultos e crianças. Seropédica, UFRRJ, 2022.

Hortaliça	Teores médios (mg kg ⁻¹ massa fresca)	Ingestão diária estimada (mg kg ⁻¹ p.c. dia ⁻¹)		Coeficiente de risco alvo não cancerígeno (THQ) ^a	
		Adultos	Crianças	Adultos	Crianças
Cd					
Geral	0,181	0,0002	0,0003	0,1956	0,2967
Alface	0,023	0,0000	0,0000	0,0249	0,0378
Couve	0,245	0,0003	0,0004	0,2690	0,4079
Salsa	0,064	0,0000	0,0000	0,0137	0,0208
Zn					
Geral	3,611	0,0036	0,0055	0,0121	0,0183
Alface	2,375	0,0026	0,0040	0,0087	0,0132
Couve	3,790	0,0042	0,0063	0,0139	0,0211
Salsa	6,188	0,0013	0,0020	0,0044	0,0067
Ni					
Geral	0,197	0,0002	0,0003	0,0108	0,0164
Alface	0,011	0,0000	0,0000	0,0006	0,0009
Couve	0,276	0,0003	0,0005	0,0152	0,0230
Salsa	0,013	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002

^a THQ<1 não representa risco de efeitos adversos à saúde humana (SANTOS et al., 2021).

Os valores de ingestão diária estimada (IDE) considerando a ingestão de Cd, Zn e Ni foram baixos, independente do cenário (geral) ou individual por hortaliças, ou do grupo de indivíduos (Tabela 20). Estes valores foram compatíveis com os considerados seguros à saúde humana, sendo 0,001; 0,30 e 0,02 mg kg⁻¹ p. c. dia⁻¹, para Cd, Zn e Ni, respectivamente (JAVED & USMANI, 2016; SANTOS et al., 2021). De igual forma, os valores de coeficiente de risco alvo não-cancerígeno foram considerados toleráveis (THQ < 1), ao analisar-se ambos os elementos e cenários analisados. Vale ressaltar, a participação do Cd como o mais crítico

dentro os elementos analisados. Considerando-se os três elementos analisados, foi possível registrar valor médio de THQ de 0,1956 e 0,2967 para adultos e crianças, respectivamente. Os maiores valores foram obtidos ao serem analisados os cenários envolvendo o consumo de couve comum, alcançando 26,90 e 40,79% da quantidade de Cd considerada segura ao considerar-se indivíduos adultos e crianças, respectivamente (Tabela 20).

Apesar dos teores de Cd nas amostras de couve-comum terem sido superiores aos recomendados pelas normativas brasileiras (ANVISA, 2021), os índices de risco a saúde humana (IDE e THQ) neste estudo não se posicionaram em desconformidade aos limites considerados críticos. Deve ser considerado, no entanto, que parte deste efeito pode estar relacionado ao baixo consumo de hortaliças pela população local, 77 g dia⁻¹ (IBGE, 2010), sendo inferior ao consumido em outros países como Bangladesh (191 g dia⁻¹) (ISLAM et al., 2014) e China (345 g dia⁻¹) (KHAN et al., 2008). Ainda, os indivíduos também estão expostos a contaminação por metais por outras formas como a ingestão de outros grupos de alimentos, consumo de água ou outras bebidas contaminadas, a inalação de poeira e fumaça, e contaminação por contato dérmico, por exemplo (KHAN et al., 2008; ISLAM et al., 2014; SHAHEEN et al., 2016). Estas formas, no entanto, não foram mensuradas no presente estudo.

4.6 CONCLUSÕES

- Na área estudada, a análise de componentes principais demonstrou que para os metais Zn, Ni e Cd a intensa utilização de adubos fosfatados solúveis e cama de frango, contribuíram, consideravelmente, para o aumento dos teores dos metais estudados.
- O tipo de manejo do solo adotado na região serrana do Rio de Janeiro através de uma mecanização intensiva e a favor da pente determinou uma maior acumulação de Cd, Zn e Ni nos pontos do relevo de menor declividade, demonstrado pelos valores mais elevados do índice de poluição (IP).
- O Cd apresentou uma maior biodisponibilidade, estando esse comportamento associado ao grande aporte desse elemento pelos adubos fosfatados solúveis.
- Os valores elevados de índice de biodisponibilidade e de poluição para Cd nos solos da região Serrana do Rio de Janeiro despertam grande preocupação com os possíveis impactos sobre esse agroecossistema frágil e também na qualidade das hortaliças produzidas.
- O teor médio de Cd nas hortaliças folhosas avaliadas *in natura* correspondeu a 90% do valor o limite de $0,20 \text{ mg kg}^{-1} \text{ m. f.}$ estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2021).
- Entre as três hortaliças de folha avaliadas neste trabalho, apenas a couve-comum excedeu para Cd os limites preconizados pela ANVISA, demonstrando, portanto, variações entre as espécies quanto a contaminação por este metal.

5. CONCLUSÕES GERAIS

A produção de hortaliças de folha na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro tem sido realizada, geralmente, em áreas impróprias para o cultivo intensivo, em função da sua elevada declividade associada a solos de alta susceptibilidade à erosão. Esse ambiente, naturalmente, frágil é muito impactado pelo manejo inadequado dos solos que são preparados de forma mecanizada no sentido do declive, acelerando os processos de perda de solo por erosão, como também pelo uso massivo de agroquímicos e adubos orgânicos. Em função desse cenário, extremamente, preocupante este trabalho obteve as seguintes principais conclusões que poderão contribuir para o diagnóstico da contaminação por Cd, Zn e Ni nesse agroecossistema.

Os valores obtidos para os atributos de solo e teores pseudototais e biodisponíveis de Cd, Zn e Ni, para solos com cobertura de mata e com pastagem extensiva, não apresentavam diferença significativa entre os dados avaliados, indicando que ambas as coberturas podem ser usadas para coleta de amostras que visem estabelecer o VRQ e VRB.

Utilizando-se a análise agrupamento, os solos da região Serrana do estado do Rio de Janeiro foram separados em três grupos mais homogêneos (G1; G2 e G3), nas quais foram propostos VRBs: para G1 de: 4,52 para Zn; 0,59 para Ni, e 0,01 para Cd; para G2 de: 8,81 para Zn; 0,55 para Ni, e 0,08 para Cd; e G3 de: 5,18 para Zn; 0,65 para Ni, e 0,03 para Cd. O estabelecimento dos VRBs permitirá o cálculo do Índice de Biodisponibilidade de áreas contaminadas, podendo estimar os potenciais riscos de transferência de um metal tóxico para a cadeia alimentar. O uso conjunto dos índices de poluição e de biodisponibilidade permitirá uma avaliação mais detalhada de áreas contaminadas, conseqüentemente, um diagnóstico mais preciso dos impactos provocados pela contaminação por Cd, Zn e Ni.

O tipo de manejo do solo adotado na região serrana do Rio de Janeiro através de uma mecanização intensiva e a favor da pendente determinou uma maior acumulação de Cd, Zn e Ni nos pontos do relevo de menor declividade, demonstrado pelos valores mais elevados do índice de poluição (IP). Para esses três metais, observou-se valores de IP superior a 5, caracterizando uma severa contaminação.

Os valores muito elevados de índice de biodisponibilidade e de poluição para Cd nos solos da região Serrana do Rio de Janeiro despertam grande preocupação com os possíveis impactos sobre esse agroecossistema frágil e também na qualidade das hortaliças produzidas.

Os teores médios de Cd nas amostras de couve *in natura* superam o limite máximo estabelecido por agência regulatória brasileira (ANVISA). As hortaliças folhosas divergem quanto aos teores de Cd, Zn e Ni em sua composição.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A., AL-AMER, A. M., LAOUI, T., AL-MARRI, M. J., NASSER, M. S., KHRAISHEH, M., & ATIEH, M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141-161, 2016.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2005. Toxicological profile for Nickel. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

ALI, Hazrat; KHAN, Ezzat; SAJAD, Muhammad Anwar. Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 869-881, 2013.

ALLEN, S. J., GAN, Q., MATTHEWS, R., & JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource technology**, v. 88, n. 2, p. 143-152, 2003.

ALLEONI, L. R. F. **Adsorção de boro em podzólico e latossolos paulistas**. 1996. 127p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, JWV de; ROCHA, WSD da. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. ALLEONI, LRF; MELLO, VF **Química e mineralogia do solo. Parte II- Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p. 69-130, 2009.

ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 339 p.

ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. Chapman & Hall. 2ªed. Reading, UK, 1995. cap 1, 2 e 6.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic. 368p. 1995.

ALLOWAY, B.J. Introduction. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. 1995, p.3-10.

ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley, 1990. p.29-39.

ALLOWAY, B.J., (1995b). *Cadmium*. In: Alloway, B.J. **Heavy Metals in Soils**. (2ª ed., cap. 5, pp. 122-147). London: Blackie Academic & Professional.

ALLOWAY, Brian; AYRES, David C. **Chemical principles of environmental pollution**. CRC press, 1997.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B., & ZONTA, E. (2016). Metais pesados em solos intemperizados. In Amaral Sobrinho N. M. B., Chagas, C. I., & Zonta, E. (Eds.), **Impactos**

Ambientais Provenientes da Produção Agrícola: Experiências Argentinas e Brasileiras (1st, pp. 393–419). Livre Expressão.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 249–312, 2011.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. R. Bras. Ci. Solo, v.16, p.271-276. 1992.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GOMES, M. F. ; VELLOSO, A. C. X. ; OLIVEIRA, Clarice de . FRACIONAMENTO DE ZINCO E CHUMBO EM SOLOS TRATADOS COM FERTILIZANTES E CORRETIVOS. Revista Brasileira de Ciência do Solo **JCR**, Campinas, v. 21, n.1, p. 17-21, 1997.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, n.2, p.345-353, 1998.

AMBIENTAL, C. d. T. de S. Cádmio e seus compostos. São Paulo: CETESB, 2012.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Instrução Normativa nº 88 de 26 de março de 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-88-de-26-de-marco-de-2021-311655598> Acesso em: 8 jun. 2022.

ARAÚJO, W. S. et al. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 26, p. 17-27, 2002.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Infl uência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. Floresta e Ambiente, v. 07, n. 01, p. 167-180, 2000.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Infl uência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. Floresta e Ambiente, v. 07, n. 01, p. 167-180, 2000.

AS Institute Inc. SAS Online Doc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc, 2010.

ASHAGRIE, Y., ZECH, W., GUGGENBERGER, G., & MAMO, T. Soil aggregation, and total and particulate organic matter following conversion of native forests to continuous cultivation in Ethiopia. **Soil and Tillage Research**, v. 94, n. 1, p. 101-108, 2007.

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

AZEVEDO, F.A. e CHASIN, A.A.M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu,2003.

BAILEY, S.W. Structures of layer silicates. In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. eds. Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. London, Mineralogical Society, 1980. p.2-123.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, Ch. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y planta**, v. 2, n. 2, p. 345-361, 1992.

BARRETO, A. C., LIMA, F. H. S., DOS SANTOS FREIRE, M. B. G., ARAÚJO, Q. R., & FREIRE, F. J. Características químicas e físicas de um solo sob floresta, sistema agroflorestal e pastagem no sul da Bahia. **Revista Caatinga**, v. 19, n. 4, 2006.

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996. 241 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BERTHELIN, J.; MUNIER-LAMY, C.; LEYVAL, C. Effect of microorganisms on mobility of heavy metals in soils. **Environmental impact of soil component interactions—Metals, other inorganics and microbial activities**, v. 2, p. 3-18, 1995.

BERTON, R S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO O. A. (Ed.) Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. EMBRAPA Meio Ambiente. Jaguariúna, SP, 2000. cap. 16.

BEVILACQUA, J. E. et al. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, 2009.

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

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. 2010. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2010.

BIVAND, R.; HAUKE, J.; KOSSOWSKI, T. Computing the Jacobi in Gaussian Spatial Autoregressive Models: An Illustrated Comparison of Available Methods. **Geographical Analysis**, v. 45, n. 2, p. 150-179, 2013.

BLOOM, P.R. (Ed). **Humic substances in soil and crop sciences: selected readings**. Madison: American Society of Agronomy, Madison, 1990. cap. 1, p. 1-12.

BOIM, A.G.F. **Derivação de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos em solos e avaliação de risco ao ambiente e à saúde humana**. 2014. Dissertação de Mestrado em Nutrição Mineral das Plantas – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo.

BRADL, Heike B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. **Journal of colloid and interface science**, v. 277, n. 1, p. 1-18, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Decreto da ANVISA Nº 55871**, de 26 de março de 1965. Dispõe sobre Normas Técnicas Especiais Reguladoras do Emprego de Aditivos Químicos a Alimentos. Brasília: Anvisa, 1965.

BRAVARD, Sylvie; RIGHI, Dominique. Characterization of fulvic and humic acids from an Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, v. 48, n. 1-2, p. 151-162, 1991.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B., AMACHER, M. C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I. K.; SELIM, H. M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, v.148, n.5, p.370-379, 1989.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Eds). Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, p. 89-124, 2001.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. D.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; & ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. Agropec**, v. 40, p. 361-367, 2005.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999d). **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Zinc**. 6p.

CANELLA, D. S.; LOUZADA, M. L. D. C.; CLARO, R. M.; COSTA, J. C.; BANDONI, D.H.; LEVY, R. B.; MARTINS, A. P. B. Consumo de hortaliças e sua relação com os alimentos ultraprocessados no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 52, n. 50, 1-11, 2018.

CARVALHO, E. R., MARTIN-NETO, L., MILORI, D. M., ROCHA, J. C., & ROSA, A. H. Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by fluorescence spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 421-426, 2004.

CASAGRANDE, José Carlos; SOARES, Marcio Roberto; MOUTA, Ernesto Rinaldi. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 43, p. 131-139, 2008.

CAVAZZINI, A.; FELINGER, A.; KACZMARSKI, K.; SZABELSKI, P.; GUIOCHON, G.; Study of the adsorption equilibria of the enantiomers of 1-phenyl-1-propanol on cellulose tribenzoate using microbore column. **Journal of Chromatography A**, v.953, p.55-66, 2002.

CHEN, J., GU, B., LEBOEUF, E. J., PAN, H., & DAI, S.. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 48, n. 1, p. 59-68, 2002.

CLEMENS, S.; PALMGREN, M. G.; KRÄMER, U. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. **Plant Science**, Germany, v. 7, n. 7, p.309-315, jul. 2002.

CORRAR, L. J.; PAULO, E.; DIAS FILHO, J. M. Análise multivariada: para os cursos de administração, ciências contábeis e economia. São Paulo: Atlas, 541p, 2007

COSTA, C. N., MEURER, E. J., BISSANI, C. A., & SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. **MEURER, EJ Fundamentos de química do solo**, v. 2, p. 207-237, 2004.

CUNHA, T. J. F., MADARI, B. E., BENITES, V. D. M., CANELLAS, L. P., NOVOTNY, E. H., MOUTTA, R. D. O.; SANTOS, G. D. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 91-98, 2007.

CURI, N.; LARACH, J.O.I.; KÄMPF, N.; MONIZ, A.C. & FONTES, L.E.F. Vocabulário de Ciência do Solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. 89 p.

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo (a) pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, v. 29, n.4, p. 657, 2006.

DA MOTA GONÇALVES, R. G., DOS SANTOS, C. A., DA FONSECA BREDA, F. A., LIMA, E. S. A., DO CARMO, M. G. F., DE SOUZA, C. D. C. B., & DO AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Cadmium and lead transfer factors to kale plants (*Brassica oleracea* var. *acephala*) grown in mountain agroecosystem and its risk to human health. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 5, p. 1-17, 2022.

DE MATOS, A. T., FONTES, M. F., JORDÃO, C. P., & DA COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, n. 3, p. 379-386, 1996.

DE SOUSA, F. F., DO CARMO, M. G. F., LIMA, E. S. A., DA COSTA BARROS DE SOUZA, C., & DO AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Lead and cadmium transfer factors and the contamination of tomato fruits (*Solanum lycopersicum*) in a tropical mountain agroecosystem. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 105, n. 2, p. 325-331, 2020.

DE SOUZA, C. D. C. B., DO AMARAL SOBRINHO, N. M. B., LIMA, E. S. A., DE OLIVEIRA LIMA, J., DO CARMO, M. G. F., & GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. **Journal of environmental management**, v. 247, p. 291-298, 2019.

DIAS, B. de O. **Caracterização da matéria orgânica de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto. 2005. 68 f.** 2005. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)–Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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

DIEKOW, J.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica da matéria orgânica do solo e sua importância. In: SEMANA DE ESTUDOS AGRONÔMICOS DA UNICENTRO, 1., 2004, Guarapuava. **Anais...** Guarapuava: Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2004. p. 143-153.

DONAGEMA, G. K., DE CAMPOS, D. B., CALDERANO, S. B., TEIXEIRA, W. G., & VIANA, J. M. Manual de métodos de análise de solo. **Embrapa Solos-Documentos (INFOTECA-E)**, 2011.

DOS SANTOS, C. A., DO AMARAL SOBRINHO, N. M. B., DA MOTA GONÇALVES, R. G., COSTA, T. G. A., & DO CARMO, M. G. F. Toxic metals in broccoli by combined use of acidity correctives and poultry litter under mountain tropical conditions. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, n. 3, p. 507-518, 2021.

DU, P.; XUE, N., LI, F. Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a peri-smelter area in Northeast China. **Environmental Geology** 2008, 55, 205.

DUBE, A.; ZBYTNIIEWSKI, R.; KOWALKOWSKI, T.; CUKROWSKA, E.; BUSZEWSKI, B. Adsorption and migration of heavy metals in soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.10, n.1, p.1-10, 2001.

DUFFUS, J. H. " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EMATER. **Estimativa do número de produtores, rebanho, produção e valor da produção em pequenos e médios animais – Dados do ano de 2018.** [comunicação pessoal]. 2019.

EMILIANO, P. C. Fundamentos e aplicações dos Critérios de Informação: Akaike e Bayesiano. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária). **Universidade Federal de Lavras**, Lavras, MG, 2009.

ENVIRONMENT AGENCY, (2009c). **Contaminants in soil:** updated collation of toxicological data and intake values for humans. Nickel. Science Report SC050021/SR TOX8. Bristol: Environment Agency. 10p.

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

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; ALESSANDRA ALEXANDRE FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61 n. 2 Campinas, 2002.

FAO/WHO. 2019. **Codex General Standard for Food Additives.** Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission. Disponível em: <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/en/>>

FEITOSA, A. A. N. **Diversidade de espécies florestais arbóreas associada ao solo em FERNANDES, M. S. Nutrição mineral de plantas.** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. 432 p.

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

FORD, R. G., & SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. 2001.

FRANCO, T. F., LIMA, E. S. A., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., CARMO, M. G. F., & BREDA, F. A. D. F. Enrichment and bioavailability of toxic elements in intensive vegetable production areas. **Revista Caatinga**, v. 33, p. 124-134, 2020.

FU, Yuzhu; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 1, p. 239-247, 2002.

FUENTES, M., BAIGORRI, R., GONZÁLEZ-GAITANO, G., & GARCÍA-MINA, J. M. The complementary use of ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 12, p. 2012-2023, 2007.

FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GARCÍA-MINA, J. M. The usefulness of UV – visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 12, p. 1949-1959, 2006.

GHARIANI, R. A., GRŽETIĆ, I., ANTIĆ, M., & MANDIĆ, S. N. Distribution and availability of potentially toxic metals in soil in central area of Belgrade, Serbia. **Environmental Chemistry Letters**, v. 8, n. 3, p. 261-269, 2010.

GILES, Charles H.; SMITH, David; HUITSON, Alan. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GIMENO-GARCIA, E.; ABREU, V. & BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilisers and pesticide to rice farming soils. **Environ. Poll.**, 92:19-25, 1996

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; R. NETTO, A. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1115-1121, 2001.

GONÇALVES, R. G. M.; SANTOS, C. A.; BREDA, F. A. F.; LIMA, E. S. A.; CARMO, M. G. F.; SOUZA, C. D. C. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. (2022). Cadmium and lead transfer factors to kale plants (*Brassica oleracea* var. *acephala*) grown in mountain agroecosystem and its risk to human health. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 5, 1-17, 2022.

GUIMARÃES, L. D. D. **Análise da contaminação por metais pesados e da fertilidade dos solos de agroecossistema de montanha, Região Serrana – RJ**. 187f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, 2020.

HERNANDEZ, T.; MORENO, J. I.; COSTA, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. **Agrochimica**, v. 37, n. 1, p. 12-17, 1993.

HOSSAIN, M. A., PIYATIDA, P., DA SILVA, J. A. T., & FUJITA, M. Molecular mechanism of heavy metal toxicity and tolerance in plants: central role of glutathione in detoxification of reactive oxygen species and methylglyoxal and in heavy metal chelation. **Journal of Botany**, v. 2012, 2012.

HUANG, B.; KUO, S.; BEMBENEK, R. Cadmium uptake by lettuce from soil amended with phosphorus and trace element fertilizers. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.147, n.1-4, p.109-127. 2003.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**: Aquisição alimentar domiciliar *per capita* - Brasil e Grandes Regiões. Rio de Janeiro, 2010. 282 p. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 8 jun. 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da produção Agrícola**: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil, Rio de Janeiro-Brasil, v. 25, n. 02, p. 1-88, 2013.

IKECHUKWU, M. N.; EBINNE, E.; IDORENYIN, U.; RAPHAEL, N. I. Accuracy assessment and comparative analysis of IDW, spline and kriging in spatial interpolation of landform (topography): an experimental study. **Journal of Geographic Information System**, v. 9, n. 3, p. 354-371, 2017.

IKEYA, K., HIKAGE, T., ARAI, S., & WATANABE, A. Size distribution of condensed aromatic rings in various soil humic acids. **Organic geochemistry**, v. 42, n. 1, p. 55-61, 2011.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; MASUNAGA, S. Trace metals in soil and vegetables and associated health risk assessment. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 12, 8727-8739, 2014.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; MASUNAGA, S. Trace metals in soil and vegetables and associated health risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 12, 8727-8739, 2014.

JAVED, M.; USMANI, N. Accumulation of heavy metals and human health risk assessment via the consumption of freshwater fish *Mastacembelus armatus* inhabiting, thermal powerplant effluent loaded canal. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, 1-8, 2016.

JUSTE, C. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. **Sci Sol.**, v. 26 p. 103–112, 1988.

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC, 1985. 315 p.

KABATA-PENDIAS, Alina; MUKHERJEE, Arun B. **Trace elements from soil to human**. Springer Science & Business Media, 2007.

KÄMPF, N.; MARQUES, J.J; CURI, N. **Mineralogia dos solos brasileiros**. eds. Pedologia; Fundamentos. Viçosa, MG, SBCS, 2012. 343p.

KAUWENBERGH, S. J. V. Heavy metals and radioactive elements in phosphate rock and fertilizer processing. In: **Phosphate Fertilizer Production Tecnology Workshop**, 11, 2009, Rabat. Rabat: Institutional Fertilizer Industry Association, p.1-58. 2009.

KHAN, A., KHAN, S., KHAN, M. A., QAMAR, Z., & WAQAS, M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 18, p. 13772-13799, 2015.

KHAN, S.; CAO, Q.; ZHENG, Y. M.; HUANG, Y. Z.; ZHU, Y. G. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. **Environmental Pollution**, v. 152, n. 3, 686-692, 2008.

KPOMBLEKOU-A, Kokoasse; MORTLEY, Desmond. Organic Fertilizers in Alabama: Composition, Transformations, and Crop Response in Selected Soils of the Southeast United States. **Organic Fertilizers**, p. 25, 2016.

KUMAR, A.; SUBRAHMANYAM, G.; MONDAL, R.; CABRAL-PINTO, M. M. S.; SHABNAM, A. A.; JIGYASU, D. K.; MALYAN, S. K.; FAGODIYA, R. K.; KHAN, S. A.; KUMAR, A., YU, Z. G. Bio-remediation approaches for alleviation of cadmium contamination in natural resources. **Chemosphere**, v. 268, 128855, 2021.

LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, n. 1, p. 23-27, 2007.

LANGEN, M.; HOBERG, H.; HAMACHER, B. Prospects for separating heavy metal from contaminated soil. **Aufbereitungs-Technik**, v. 35, n. 1, p. 1-12, 1994.

LEE, S.Z.; ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; SPARKS, D.L.; SANDERS, P.F.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 30, p. 3418-3424, 1996.

LIMA, E. S. A., DE SANTANA MATOS, T., PINHEIRO, H. S. K., GUIMARÃES, L. D. D., PÉREZ, D. V., & DO AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Soil heavy metal content on the hillslope region of Rio de Janeiro, Brazil: reference values. **Environmental monitoring and assessment**, v. 190, n. 6, p. 1-11, 2018.

LIMA, Erica Souto Abreu. **Valores de referência de qualidade de metais em solos do Estado do Rio de Janeiro e Organossolos no Brasil**. 2015.

MACCARTHY, P., MALCOLM, R. L., CLAPP, C. E., & BLOOM, P. R. An introduction to soil humic substances. **Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings**, p. 1-12, 1990.

MAGALHÃES, M. O. L. **Dinâmica do bário em solos contaminados por resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo.** 2011. 161f. PhD Thesis—[s.l.] Tese 32 (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environ Monit Assess** 173, 221–240 (2011).

MALAVOLTA, E. **Fertilizante e seu impacto ambiental:** micronutrientes e metais, mitos, mistificação e fatos. 1994.

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

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

MALIK, N.; BISWAS, A. K. Role of higher plants in remediation of metal contaminated sites. **Scientific Reviews and Chemical Communications**, v. 2, p. 141-146, 2012.

MARCHIORI JR., M. **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no Estado de São Paulo.** Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003. 138p. (Tese de Doutorado).

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. **Centro de Química-Física Molecular**, p. 44-48, 1994.

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de Viçosa – MG.** 1999. 183 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1999.

MATOS, T. de S. **Fatores de transferência de elementos-traço do solo para plantas de couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) no Município de Nova Friburgo-RJ.** 136 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, 2016.

MATOS, T. S. **Fatores de Transferência de elementos-traço do solo para planta de couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) no município de Nova Friburgo-RJ.** Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ, p. 130. 2016.

Mc GRATH, S. P. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.) **Heavy metals in soils.** London: Blackie Academic and Professional Publishers, 1995. p. 152-178.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils** Oxford Press. **New York**, 1994.

MCBRIDE, M. B., BLASIAK, J. J. Zinc and Copper solubility as a function of Ph in an Acid soil. **Soil Science Society of American Journal**, v. 43, p. 866-870, 1979.

MCCAULEY, Ann; JONES, Clain; JACOBSEN, Jeff. Soil pH and organic matter. **Nutrient management module**, v. 8, n. 2, p. 1-12, 2009.

MELFI, A. J., MONTES, C. R. Impacto dos bio sólidos sobre o solo. In: TSUTIYA, M. T. (Ed.). **Bio sólidos na agricultura**. 1ª ed. São Paulo: SABESP. 2001. cap. 9.

MELLIS, Estêvão Vicari; CRUZ, Mara Cristina Pessoa da; CASAGRANDE, José Carlos. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola**, v. 61, p. 190-195, 2004.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000. 173p.

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

MONIZ, A. C. **Elementos de Pedologia**. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, p. 390, 1975.

MOURATO, M. P.; MOREIRA, I. N.; LEITÃO, I.; PINTO, F. R.; SALES, J. R.; MARTINS, L. L. Effect of heavy metals in plants of the genus *Brassica*. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 8, 17975-17998, 2015

NYSTRAND, M. I., ÖSTERHOLM, P., YU, C., & ÅSTRÖM, M. Distribution and speciation of metals, phosphorus, sulfate and organic material in brackish estuary water affected by acid sulfate soils. **Applied Geochemistry**, v. 66, p. 264-274, 2016.

OLIVEIRA, M. L. J., VIDAL-TORRADO, P., OTERO, X. L., & FERREIRA, J. R. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo. **Química Nova**, v. 30, p. 519-524, 2007.

OLIVEIRA, R. de C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo calcário**. 2003. Tese de Doutorado. Dissertação]. Lavras [MG]: Universidade Federal de Lavras.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma topolitosseqüência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 785-796, 2004.

OMS. Organização Mundial De Saúde. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**, São Paulo: Roca, 1998.

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

PEBESMA, E. J. Multivariable geostatistics in S: the gstat package. **Computers & geosciences**, v. 30, n. 7, p. 683-691, 2004.

PEBESMA, Edzer; BIVAND, Roger S. S classes and methods for spatial data: the sp package. **R news**, v. 5, n. 2, p. 9-13, 2005.

PEREIRA, L. C; DOS SANTOS, G. R; MARQUES, E. A. G.; PIRES, J. D.; RENÓ, R. Construction of multidimensional geomechanical models with IDW and using R language. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 116, p. 103775, 2022.

PHILLIPS, I.R. Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. **Journal of Soil Contamination**, Amherst, v.3, p.343-364, 1999.

PINHEIRO, É. F. M. **Fracionamento físico e caracterização da matéria orgânica do solo sob diferentes coberturas vegetais**. 2007.

PINTO, T. O.; GARCÍA, A. C.; GUEDES, J. N.; SOBRINHO, N. M. B. A.; TAVARES, O. C. H.; BERBARA, R. L. L. Assessment of the Use of Natural Materials for the Remediation of Cadmium Soil Contamination. **Plos One**, 2016.

PIRES, A. M. M, ANDRADE, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C., RIBEIRO, W. (Ed). **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006. p.205-232.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 19, p.19-24, 1995.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

RAURET, Gemma. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, v. 46, n. 3, p. 449-455, 1998.

RIBEIRO, J. C. **Metais pesados no solo e em hortaliças de folhas cultivadas no município de Nova Friburgo-RJ**. 123f. Tese (Doutorado em Agronomia). Seropédica: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2019.

RIBEIRO, J. C. **Metais Pesados no Solo em Hortaliças de Folhas Cultivadas no Município de Nova Friburgo-RJ**. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, 2019

SALVADOR-BLANES, S.; CORNU, S.; BOURENNANE, H.; KING, D. Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. **Geoderma**, Amsterdam, v.132, p.143–157, 2006.

SANTOS, C. A.; SOBRINHO, N. M. B. A.; GONÇALVES, R. G. M.; COSTA, T. G. A.; CARMO, M. G. F. Toxic Metals in broccoli by combined use of acidity correctives and poultry litter under mountain tropical conditions. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, p. 507–518, 2021

SANTOS, G. C. G. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes de efeito tóxicos. 2005. 105 f. Tese (doutorado) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.

SANTOS, G. de A. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. Gênese, 1999.

SANTOS, Glaucia Cecília Gabrielli dos; RODELLA, Arnaldo Antônio. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de Brassica juncea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, p. 793-804, 2007.

DE SOUZA SANTOS, Pécisio; SANTOS, Helena Souza. **Ciência e tecnologia de argilas**. E. Blucher, 1989.

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2011

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic substances chemistry and reactions: soil organic matter**. New York: Elsevier, 1978. p. 319.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. p. 192-197.

SCHNITZER, M.; KODAMA, H.; RIPMEESTER, J.A. Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis. **Soil Science Society American Journal**, v. 55, p. 745-750, 1991.

SENESI, Nicola; LOFFREDO, Elisabetta. The chemistry of soil organic matter. **Soil physical chemistry**, v. 2, p. 239-370, 1999.

SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J.P. Copper (II) and Iron (III) complexation by soil humic acids: an IR and ESR study. **The Science Total Environmental**, v. 55, p. 351, 1986.

SHAHEEN, N.; AHMED, M. K.; ISLAM, M. S.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; TUKUN, A. B. ISLAM, S., RAHIM, A. T. M. Health risk assessment of trace elements via dietary intake of ‘non-piscine protein source’ foodstuffs (meat, milk and egg) in Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 8, 7794-7806, 2016.

SHUMAN, L. M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 39, n. 3, p. 454-458, 1975.

SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 50:1236-1240, 1986.

SILVA, L.M.V.; PASQUAL, A. Dinâmica e modelagem de matéria orgânica do solo com ênfase ao ecossistema tropical. **Energia na Agricultura**, v. 14, n. 13-14, 1999.

SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, iron and zinc. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 50:367-373, 1986.

SKJEMSTAD, J. O.; JANIK, Leslie J.; TAYLOR, J. A. Non-living soil organic matter: what do we know about it?. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 38, n. 7, p. 667-680, 1998.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SMEEL – Secretaria Municipal de Educação, Esporte e Lazer. **Editais de chamada pública 001/2014 - Aquisição de gêneros alimentícios da agricultura familiar e empreendedor rural**. Colider, 2014. Disponível em: <https://www.colider.mt.gov.br/Transparencia/fotos_licitacao/946.pdf> Acesso em 9 jun. 2022.

SOARES J.P., SOUZA J.A de, CAVALHEIRO E.T.G. Caracterização das amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co (II), Zn (II) e Cu (II). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p.5-9, 2004.

SOARES, Marcio Roberto. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SOUSA, F. F. **Fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de tomateiro cultivadas na região de Nova Friburgo-RJ**. Dissertação de Mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da UFRRJ. 2017.

SOUSA, F. F.; CARMO, M. G. F.; LIMA, E.S.A.; SOUZA, C. C. B.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Lead and Cadmium Transfer Factors and the Contamination of Tomato Fruits (*Solanum lycopersicum*) in a Tropical Mountain Agroecosystem. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. 2020.

SOUZA, C. C. B.; SOBRINHO, N. M. B. A.; LIMA, E. S. A.; LIMA, J. O.; CARMO, M.G.F.; GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. **Journal of Environmental Management**, v. 247, p. 291-298, 2019.

SOUZA, E. P.; SILVA, I. F.; FERREIRA, L. E. Mecanismos de tolerância a estresses por metais pesados em plantas: tolerance mechanisms the stresses for heavy metals in plants. **R. Bras. Agrociência**, Pelotas, v. 17, n. 4, p.167-173, jun. 2011.

SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry**. Newark: Academic Press, 1999. 267 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**, Third edition. New York. Oxford University Press, 272p. 2016.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2ed. New York: Oxford University Press, 342p., 2008.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 345p.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 1. ed. New York: John Wiley, 1982. 443 p.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

STEVENSON, F.J.; COLE, M.A. **Cycles of soils: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients**. 2. ed. New York: J.Wiley, 1999. 427 p.

SWIFT, R. S.; MCLAREN, R. G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: **Interactions at the soil colloid—soil solution interface**. Springer, Dordrecht, 1991. p. 257-292.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Unicamp: Campinas, 2011.

TAN, K. H. **Environmental soil science**. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 2000. 452 p.

TESSIER, A. Sorption of trace elements on natural particles in oxic environments. **Environmental particles**, v. 1, p. 425-453, 1992.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois rivers (Quebec). **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 17, n. 1, p. 90-105, 1980.

TESSIER, Andre; CAMPBELL, Pg GC; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

THENG, B. K. G. Clay-humic interactions and soil aggregate stability. **Soil structure and aggregate stability**, p. 32-73, 1987.

THOMAS, Grant W.; HARGROVE, William L. The chemistry of soil acidity. **Soil acidity and liming**, v. 12, p. 3-56, 1984.

FEITOSA, A. A. N. **Diversidade de espécies florestais arbóreas associada ao solo em topossequência de fragmento de Mata Atlântica de Pernambuco**. 2004. 102f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2004.

TUPINAMBÁ, M. A. **Evolução tectônica e magmática da Faixa Ribeira na região serrana do Estado do Rio de Janeiro**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotecnologia, Universidade de São Paulo, 221 p. 1999.

TÜZEN, Mustafa. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 74, n. 3, p. 289-297, 2003.

URE, A. M., QUEVAUVILLER, P. H., MUNTAU, H., & GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 51, n. 1-4, p. 135-151, 1993.

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. *Advances in Agronomy*, v.48, p.141-203, 1992.

URRA, J., ALKORTA, I., LANZEN, A., MIJANGOS, I.; GARBISU, C. The application of fresh and composted horse and chicken manure affects soil quality, microbial composition and antibiotic resistance. *Applied Soil Ecology*, v.135, p.73-84. 2019.

USERO, J.; GONZALEZ-REGALADO, E.; GRACIA, I. Trace metals in the bivalve molluscs *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum* from the Atlantic Coast of Southern Spain. **Environment International**, v. 23, n. 3, p. 291-298, 1997.

VAN DER MEULEN, B. Food Law. p. 186-195. In: VAN ALFEN, N. K. *Encyclopedia of agriculture and food systems*. Elsevier, 2014.

VINKLER, P.; LAKATOS, B.; MEISEL, J. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. **Geoderma**, v. 15, n. 3, p. 231-242, 1976.

WANG, Xilong et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. **Science of the total environment**, v. 350, n. 1-3, p. 28-37, 2005.

WHITE, R. E. **Princípios e Práticas da Ciência do Solo**. Organização Andrei, São Paulo, 2009. 4 ed. 409 p.

WU, S.; PENG, S.; ZHANG, X.; WU, D.; LUO, W.; ZHANG, T.; WU, L. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 148, p. 71-78. 2015.

XU, J., BRAVO, A. G., LAGERKVIST, A., BERTILSSON, S., SJÖBLOM, R., & KUMPIENE, J. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. **Environment International**, v. 74, p. 42-53, 2015.

YAACOB, A.; YAP, C. K.; NULIT, R.; OMAR, H.; AL-SHAMI, S. A.; BAKHTIARI, A. R. Assessment of health risks of the toxic Cd and Pb between leafy and fruit vegetables collected from selected farming areas of Peninsular Malaysia. **Integrative Food, Nutrition and Metabolism**, v. 5, n. 3, p. 1-9, 2018.

YAACOB, A.; YAP, C. K.; NULIT, R.; OMAR, H.; AL-SHAMI, S. A.; BAKHTIARI, A. R. Assessment of health risks of the toxic Cd and Pb between leafy and fruit vegetables collected from selected farming areas of Peninsular Malaysia. **Integrative Food, Nutrition and Metabolism**, v. 5, n. 3, p. 1-9, 2018.

YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O., & WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier Science Publishers, 1992.

YU, T. R.; SUN, H. Y.; ZHANG, H. Specific adsorption of cations. In: YU, T. R. (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. p. 140-174.

YU, TR, ed (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. Oxford University Press, 1997.

ZOFFOLI, H. J. O., DO 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**, v. 185, n. 3, p. 2423-2437, 2013.

ZOFOLLI, H. ; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. ; ZONTA, E. ; LUISI, M. V. ; MARCON, G. ; BECERRA, A. T. . Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. **Environmental Monitoring and Assessment** (Print), Seropédica, v. 185, n.2, p. 2423-2437, 2013.