UFRRJ

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

TESE

Metais Pesados no Solo e em Hortaliças de Folhas Cultivadas no Município de Nova Friburgo-RJ

Júlio César Ribeiro

2019

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

METAIS PESADOS NO SOLO E EM HORTALIÇAS DE FOLHAS CULTIVADAS NO MUNICÍPIO DE NOVA FRIBURGO-RJ

JÚLIO CÉSAR RIBEIRO

Sob a orientação do Professor
Everaldo Zonta

e co-orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

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

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2019

Ribeiro, Júlio César, 1985-
R482m Metais Pesados no Solo e em Hortaliças de Folhas Cultivadas no Município de Nova Friburgo-RJ / Júlio César Ribeiro. - 2019.
123 f.: il.

Orientador: Everaldo Zonta.
Coorientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.
Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, 2019.

1. Metais pesados no solo e plantas. 2. Hortaliças de folhas. 3. Alface. 4. Salsa. 5. Região Serrana - Nova Friburgo (RJ). I. Zonta, Everaldo, 1970, orient. II. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-, coorient. 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 Tese, 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.

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

JÚLIO CÉSAR RIBEIRO

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

TESE APROVADA EM: 25/02/2019

_____
Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ
(Orientador)

_____
Daniel Vidal Pérez. Dr. Embrapa Solos

_____
Fabiana Soares dos Santos. Drª. UFF

_____
Érica Souto Abreu Lima. Drª. UFRRJ

_____
Nivaldo Schultz. Dr. UFRRJ

“Não importa o que a vida fez de você.
Importa o que você fez com que a vida
fez de você**”**.

Satre

À Ciência e a Religião.

Dedico

"*A Ciência sem a religião é manca.*
*A religião sem a ciência é cega****".***

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por sempre me guiar nos momentos difíceis, dando-me forças para prosseguir em busca de meus objetivos.

À minha querida e estimada Mãe Ivone, que sempre esteveve ao meu lado. Você é um dos motivos, para que eu sempre siga à diante.

Aos meus irmãos Marcelo e Jonas, pela compreenção de minha ausência, em um período de tantos desafios.

Ao meu amigo Augustinho, que apesar da distância, sempre se fez presente. Seu apoio, incentivo e amizade, foram fundamentais durante esse percurso.

Ao meu amigo Natanael Jr., pelos momentos "filosóficos", que foram muito importantes nessa caminhada tão intensa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade de realizar o doutoramento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento ao Pessoal de Nivel Superior (CAPES), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores Everaldo Zonta e Neslson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, pela amizade, confiança e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos amigos Adriana França, Jair Guedes, Luiz Santos e Anselmo Boechat, pelo auxílio nas análises laboratoriais, e também ao amigo Evandro Costa, pelo apoio na logistica de campo.

Aos colegas do Laboratório de Estudo das Relações Solo - Planta (LSP), pela ajuda na realização das análises e momentos de descontração.

À todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, o meu Muito Obrigado!

BIOGRAFIA

Júlio César Ribeiro, nasceu na cidade de Delfim Moreira, localizada na Serra da Mantiqueira, no Sul do estado de Minas Gerais. Em 2002 ingressou na Escola Técnica Limassis da Fundação Roge, situada na mesma cidade de origem, formando-se em Técnico Agrícola no ano de 2004. Durante o curso técnico, teve a oportunidade de fazer estágios em empresas governamentais e privadas de reconhecido impacto na área agrícola, como EPAMIG, IAC e IPANEMA *Coffes*, atuando nas áreas de fruticultura de clima temperado e cafeicultura. De 2005 à 2007, atuou como Técnico Agrícola no mesmo colégio que se formou, desenvolvendo projetos nas áreas de fruticultura, silvicultura e horticultura orgânica. Em 2008, ingressou na Universidade de Taubaté-UNITAU/SP, obtendo o título de Engenheiro Agrônomo no ano de 2011, quando recebeu o "Prêmio CREA-SP, Formação Profissional". Durante a graduação, foi bolsista de Iniciação Científica pelo CNPq, representente dos alunos no Conselho do Departamento, Diretor presidente, e administrativo da Agrotau-Jr; estagiou na Prefeitura Municipal de Taubaté-SP, e no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas do Departamento de Ciências Agrárias de sua Universidade, atuando em projetos relacionados a ciclagem de nutrientes, fertilidade do solo e extensão rural. No ano de 2012 atuou como Engenheiro Agrônomo na Prefeitura Municipal de Taubaté-SP em projeto social voltado a comunidades carentes. Em 2013, iniciou seu mestrado acadêmico no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambietal pela Universidade Federal Fluminense-UFF, polo de Volta Redonda/RJ, com linha de pesquisa voltada ao aproveitamento de resíduos, na qual desenvolveu trabalhos com a utilização de subprodutos da indústria de energia na agricultura, sendo o primeiro aluno da UFF a obter o título de mestre em Tecnologia Ambiental, que ocorreu no ano de 2015. No mesmo ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRRJ, atuando nas linhas de pesquisa em fertilidade, química e poluição do solo, nas quais desenvolveu estudo em propriedades agrícolas familiares na região serrana do estado do Rio de Janeiro. Desenvolveu ainda, pesquisas paralelas de avaliação de atributos químicos e físicos do solo em propriedades rurais com cultivo orgânico e biodinâmico de oliveiras para produção de azeite na Serra da Mantiqueira, no Sul de Minas Gerais. Durante seu doutoramento, foi bolsista da CAPES e FAPERJ Nota 10, tendo a oportunidade de supervisionar estágiários do Laboratório de Relação Solo-Planta do Departamento de Solos, assim como, orientar alunos de graduação em Agronomia em trabalhos de conclusão de curso. Sua passagem pela Universidade Rural, foi considerada muita eriquecedora e satisfatória, concluindo seu doutoramento em fevereiro de 2019.

RESUMO GERAL

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

A região serrana do Rio de Janeiro caracteriza-se pela grande produção de hortaliças, sendo a principal região produtora do estado. Contudo, as práticas de manejo adotadas, com elevada utilização de fertilizantes minerais e orgânicos, têm aumentado o risco de contaminação do solo, e consequentemente, das plantas. Deste modo, o presente estudo teve como objetivo avaliar a contaminação por metais pesados (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co e Zn) em solos cultivados com alface (*Lactuca sativa* L.) e salsa (*Petroselinum crispum* M.) no município de Nova Friburgo-RJ, identificando quais os fatores mais contribuíram para o enriquecimento desses elementos tóxicos no solo, e suas transferências para as plantas, assim como a qualidade das plantas com base nos limites aceitáveis pela ANVISA. O estudo foi realizado em 32 propriedades de produção familiar, sendo 18 produtoras de alface e 14 produtoras de salsa, sob as quais, foram coletadas amostras de solo e plantas. O solo foi coletado em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm), sendo digerido de acordo com o método 3050B (USEPA, 1996). As plantas coletadas, foram separadas em folhas e raízes, sendo digeridas de acordo com o método 3050 (USEPA, 2008). Nos solos cultivados com alface, os teores de Co, Zn e Cu estão possivelmente associados às características do material de origem. No entanto, o teor de Pb, Cd, Ni e Cr estão provavelmente associados a uma maior contribuição antropogênica, sendo para Pb via adubação orgânica, e para Cd, Ni e Cr, via adubação mineral. Nos solos cultivados com salsa, os teores de Cu, Ni, Co e Zn, estão possivelmente relacionados ao caráter geoquímico do material de origem, assim como a presença de Zn também está provavelmente associado à fontes antropogênicas por meio da adubação mineral, e Pb à adubação mineral e principalmente orgânica. Os teores de Cd e Cr estão possivelmente relacionados à fonte antropogênica, por meio da adubação mineral. De um modo geral, áreas cultivadas com alface ou salsa, que apresentaram maior teor de matéria orgânica e acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}), favoreceram uma maior biodisponibilidade, absorção, translocação e o maior acúmulo de metais tóxicos pelas plantas de alface e salsa. Cerca de 50% das plantas de alface, e 80% das plantas de salsa cultivadas em solos mais ácidos, apresentaram concentração de Pb acima dos limites máximos preconizados pela ANVISA. Cerca de 40% das plantas de salsa, cultivadas em solos mais ácidos, apontaram também, contaminação por Cu. O consumo de plantas de alface em um cenário de elevada contaminação pode levar a ingestão de Cd e Pb a valores acima dos máximos aceitáveis tanto por adultos, quanto por crianças. O consumo de plantas de salsa com elevada contaminação por Pb e Cu, não ultrapassa os valores máximos de ingestão diária desses metais, em decorrência ao pequeno consumo dessa hortaliça. Em ambas as culturas, a quantidade (g ha^{-1}) de metais extraída pelas plantas, foi inferior às quantidades aportadas ao solo, por meio das adubações minerais e orgânicas, práticas que podem enriquecer os solos cultivados com alface e salsa com esses metais tóxicos.

Palavras-chave: Região serrana. Índice de poluição. *Lactuca sativa* L. *Petroselinum crispum* M.

GENERAL ABSTRACT

RIBEIRO, Júlio César. **Heavy metals in soil and leafy vegetables grown in the municipality of Nova Friburgo-RJ.** 123p. Thesis (Doctor in Agronomy - Soils Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

The mountain region of Rio de Janeiro is characterized by the great production of vegetables, being the main producing region of the state. However, the management practices adopted, with high utilization of mineral and organic fertilizers, have increased risk of soil contamination, and consequently of the plants. The objective of this study was to evaluate the contamination by heavy metals (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Zn) of soils cultivated with lettuce (*Lactuca sativa* L.) and parsley (*Petroselinum crispum* M.) in the municipality of Nova Friburgo-RJ, identifying which factors most contributed to the enrichment of these toxic elements in the soil, and their transferring to the plants, as well as the plants quality based on the limits acceptable by ANVISA. The study was carried out in 32 family farms, 18 with lettuce and 14 with parsley production, where samples of soil and plants were collected. The soil was sampled at two depths (0-20 and 20-40 cm), and digested in the laboratory according to the 3050B method (USEPA, 1996). The plants samples were separated into leaves and roots, and the method 3050 (USEPA, 2008) was used for digestion. In soils cultivated with lettuce, the contents of Co, Zn and Cu are possibly associated with characteristics of the parent material. However, the Pb, Cd, Ni and Cr contents are probably associated with a greater anthropogenic contribution, being Pb by means of organic fertilization, and for Cd, Ni and Cr, through mineral fertilization. In soils cultivated with parsley, the Cu, Ni, Co, and Zn contents are possibly related to the geochemical character of the parent material, and the presence of Zn is also probably associated with anthropogenic sources through mineral fertilization, and Pb from mineral fertilization, mainly organic. The contents of Cd and Cr are possibly related to the anthropogenic source, through mineral fertilization. In general, the areas cultivated with lettuce or parsley, which presented higher organic matter content and acidity (lower pH, higher H+Al and higher Al^{+3}) favored a higher bioavailability, absorption, translocation and greater accumulation of toxic metals by the lettuce and parsley plants. About 50% of the lettuce plants, and 80% of the parsley grown in more acidic soils, presented Pb concentration above the maximum limits recommended by ANVISA. About 40% of the parsley plants, cultivated in more acidic soils, also indicated Cu contamination. The consumption of lettuce plants in a scenario of high contamination can lead to Cd and Pb intake at values above the maximum acceptable for adults and children. The consumption of parsley plants with high contamination by Pb and Cu does not exceed the maximum values of daily intake of these metals, due to the small amounts of this vegetable consumed in the meals. In both crops, the amount (g ha^{-1}) of metals extracted by the plants was lower than the amount that were added to the soil by means of mineral and organic fertilizations, practices that could enrich the soils cultivated with lettuce and parsley with these toxic metals.

Keywords: Mountain region. Pollution index. *Lactuca sativa* L. *Petroselinum crispum* M.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de Referência de Qualidade para o solo da região serrana do Rio de Janeiro segundo Lima et al. (2018), e Valores orientadores de Prevenção e Intervenção a nível nacional segundo o CONAMA (2009). 7

Tabela 2 - Composição dos insumos agrícolas utilizados na produção de alface (*Lactuca sativa* L.) no município de Nova Friburgo-RJ. 20

Tabela 3 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência padrão SRM 2709a - *San Joaquin Soil*, obtido pelo método USEPA 3050B, relativo as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ. 26

Tabela 4 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do índice de poluição (IP) geral das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ. 28

Tabela 5 - Matriz de correlação de Pearson entre o Índice de Poluição (IP) dos metais (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co) e os atributos do solo (Decl, Na, Ca, Mg, H+Al, Al, CTC, pH, Corg, P, K, ArgT, FeT, MnT e AlT) das propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ. 29

Tabela 6 - Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward para as amostras de solo das propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ. 33

Tabela 7 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), índice de poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentual (r) de metais pesados no grupo 1 (G1) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ. 39

Tabela 8 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), Índice de Poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentuais (r) de metais pesados no grupo 2 (G2) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ. 41

Tabela 9 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, relativo as amostras de plantas coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ. 44

Tabela 10 - Análise descritiva da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de alface nos grupos G1 e G2. 47

Tabela 11- Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de alface do grupo 1 (G1). 48

Tabela 12 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de alface do grupo 2 (G2). 49

Tabela 13 - Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu,

Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de alface do grupo 1 (G1). 51
Tabela 14 - Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de alface do grupo 2 (G2). 52
Tabela 15 - Estimativa de ingestão diária para Cd, Pb e Cu pelo consumo de alface, com base nos valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO)..... 59
Tabela 16 - Composição dos insumos agrícolas utilizados na produção de salsa (*Petroselinum crispum* M.) no município de Nova Friburgo-RJ. 66
Tabela 17 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência padrão SRM 2709a - *San Joaquin Soil*, obtido pelo método USEPA 3050B, relativo as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ. 70
Tabela 18 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do índice de poluição (IP) geral das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa em Nova Friburgo-RJ. 72
Tabela 19 - Matriz de correlação de Pearson entre o Índice de Poluição (IP) dos metais (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co) e os atributos do solo (Decl, Na, Ca, Mg, H+Al, Al, CTC, pH, Corg, P, K, ArgT, FeT, MnT e AlT) das propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ. 73
Tabela 20 - Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward para as amostras de solo das propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ. 77
Tabela 21 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), índice de poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentual (r) de metais pesados no grupo 1 (G1) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ..... 83
Tabela 22 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), Índice de Poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentuais (r) de metais pesados no grupo 2 (G2) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ..... 85
Tabela 23 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, relativo as amostras de plantas coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ. 88
Tabela 24 - Análise descritiva da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de salsa nos grupos G1 e G2. 91
Tabela 25 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de salsa do grupo 1 (G1)..... 92
Tabela 26 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de salsa do grupo 1 (G1)..... 93

Tabela 27 - Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de salsa do grupo 1 (G1).....95
Tabela 28- Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de salsa do grupo 2 (G2).....96
Tabela 29 - Estimativa de ingestão diária para Cd, Pb e Cu pelo consumo de salsa, com base nos valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO).....103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Localização das propriedades produtoras de alface (*Lactuca sativa* L.) avaliadas no município de Nova Friburgo-RJ. 19
Figura 2 - Preparo do solo para plantio de alface no município de Nova Friburgo. Aração a favor da pendente ("morro abaixo") (A). Canteiros de alface a favor da pendente (B). 20
Figura 3 - Aporte de metais pesados (g ha^{-1}) via adubação orgânica, mineral e total (orgânica+mineral) em um ciclo de cultivo da alface. 27
Figura 4 - Análise de componentes principais entre o índice de poluição (IP) dos metais Ni (A), Cd (B), Cr (C), Pb (D), Cu (E), Zn (F), Co (G) e Mn (H), e os atributos do solo. 31
Figura 5 - Dendograma obtido da análise de agrupamento das amostras de solo das propriedades produtoras de alface, pelo método de Ward e distância euclidiana em função do índice de poluição dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Cr e Co. 32
Figura 6 - Concentrações médias padronizadas dos índices de poluição e atributos do solo nos dois grupos (G1 e G2) formados pela análise de agrupamento para as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município Nova Friburgo-RJ. Legenda: b - biodisponível; T - pseudototal; IP - índice de poluição. 34
Figura 7 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de altimetria correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 35
Figura 8 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de declividade correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 36
Figura 9 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de índice topográfico de umidade SAGA correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 36
Figura 10 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de litologia correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 37
Figura 11 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de solos correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.. 38
Figura 12 - Análise de componentes principais entre o acumulado total (folha + raiz) (AT) nas plantas de alface e os atributos do solo. CuAT (A), NiAT (B), ZnAT (C), CdAT (D), PbAT (E) e MnAT (F). 45
Figura 13 - Médias padronizadas da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de alface nos grupos G1 e G2. 46
Figura 14 - Médias padronizadas dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co acumulados totais (AT) (folha+raiz) nas plantas de alface referentes aos grupos G1 e G2. 53
Figura 15 - Extração em g ha^{-1} de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co através das folhas (A) e raízes (B) das plantas de alface referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2). 53
Figura 16 - Percentagem de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co extraídos por hectare pelas folhas (A) e raízes (B) das plantas de alface referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2). 55
Figura 17 - Índice de translocação dos metais pesados Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas das plantas de alface referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2). 55
Figura 18 - Percentagem de plantas de alface com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas nas diferentes faixas de concentração no G1 (A) e no G2 (B). 56
Figura 19 - Localização das propriedades produtoras de salsa (*Petroselinum crispum* M.) avaliadas no município de Nova Friburgo-RJ. 65

Figura 20 - Preparo do solo a favor da pendente ("morro abaixo"), próximo ao ponto de coleta de água para irrigação em áreas produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ. 66
Figura 21 - Aporte de metais pesados (g ha^{-1}) via adubação orgânica, mineral e total (orgânica+mineral) em um ciclo de cultivo de salsa. 71
Figura 22 - Análise de componentes principais entre o índice de poluição (IP) dos metais Cr (A), Cd (B), Pb (C), Zn (D), Cu (E), Ni (F), Co (G) e Mn (H), e os atributos do solo. 75
Figura 23 - Dendograma obtido da análise de agrupamento das amostras de solo das propriedades produtoras de salsa, pelo método de Ward e distância euclidiana em função do índice de poluição dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr. 77
Figura 24 - Concentrações médias padronizadas dos índices de poluição e atributos do solo nos dois grupos (G1 e G2) formados pela análise de agrupamento para as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município Nova Friburgo-RJ. Legenda: b - biodisponível; T - pseudototal; IP - índice de poluição. 78
Figura 25 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de altimetria correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 79
Figura 26 - Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de declividade correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 80
Figura 27 - Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de índice topográfico de umidade SAGA correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 80
Figura 28 - Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de litologia correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. 81
Figura 29 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de solos correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.. 82
Figura 30 - Análise de componentes principais entre o acumulado total (folha + raiz) (AT) nas plantas de salsa e os atributos do solo. NiAT (A), ZnAT (B), CuAT (C), CdAT (D), PbAT (E) e MnAT (F). 89
Figura 31 - Médias padronizadas da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de salsa nos grupos G1 e G2. 91
Figura 32 - Médias padronizadas dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Co e Zn acumulados totais (AT) (folha+raiz) nas plantas de salsa referentes aos grupos G1 e G2. 97
Figura 33 - Extração em g ha^{-1} de Cu, Ni, Cd, Pb, Co e Zn através das folhas (A) e raízes (B) das plantas de salsa referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2). 98
Figura 34 - Percentagem de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co extraídos por hectare pelas folhas (A) e raízes (B) das plantas de salsa referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2). 99
Figura 35 - Índice de translocação dos metais pesados Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas das plantas de salsa referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2). 100
Figura 36 - Percentagem de plantas de salsa com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas nas diferentes faixas de concentração no G1 (A) e no G2 (B). 101

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL 1
2. REVISÃO DE LITERATURA 3
2.1. Uso Agrícola da Região Serrana 3
2.2. Metais Pesados 4
2.3. Dinâmica de Metais Pesados no Solo 5
2.4. Valores Orientadores de Qualidade do Solo 6
2.5. Matéria Orgânica do Solo 7
2.6. Adubos Orgânicos na Agricultura 8
2.7. Cultura da Alface 11
2.8. Cultura da Salsa 12
2.9. Padrões de Qualidade para Plantas 13
2.10. Ingestão Diária Aceitável de Contaminantes em Alimentos 14
3. CAPÍTULO I -METAIS PESADOS EM SOLOS CULTIVADOS COM ALFACE (*Lactuca sativa* L.) E FATORES DE TRANSFERÊNCIA PARA AS PLANTAS 15
3.1. RESUMO 16
3.2. ABSTRACT 17
3.3. INTRODUÇÃO 18
3.4. MATERIAIS E MÉTODOS 19
3.4.1. Levantamento de Dados das Áreas Produtoras de Alface 19
3.4.2. Coleta e Preparo das Amostras de Solo para Análise 21
3.4.3. Análise Química e Granulométrica do Solo 21
3.4.4. Obtenção do Índice de Poluição do Solo 22
3.4.5. Coleta e Preparo das Plantas de Alface para Análise 23
3.4.6. Análise Química das Plantas de Alface 23
3.4.7. Qualidade das Plantas de Alface para Consumo 23
3.4.8. Estimativa de Ingestão Diária Aceitável de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Alface 24
3.4.9. Coleta e Preparo das Amostras de Solo para Análise 24
3.4.10. Modelos Digitais de Relevo e Drenagem 24
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 26
3.5.1. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Solo 26
3.5.2. Aporte de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Alface 26
3.5.3. Avaliação do Índice de Poluição de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Alface 27
3.5.4. Análise de Correlação e de Componentes Principais entre o Índice de Poluição e os Atributos do Solo 28
3.5.5. Análise de Agrupamento das Amostras de Solo 32
3.5.6. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Plantas 43
3.5.7. Análise de Componentes Principais entre os Elementos Acumulados nas Plantas de Alface e os Atributos do Solo 44
3.5.8. Teor, Acúmulo e Ciclagem de Metais Pesados e Nutrientes nas Plantas de Alface 46

3.5.9. Qualidade das Plantas de Alface 55
3.5.10. Estimativa de Ingestão Diária de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Alface 58
3.6. CONCLUSÕES 60
4. CAPITULO II -METAIS PESADOS EM SOLOS CULTIVADOS COM SALSA (*Petroselinum crispum* M.) E FATORES DE TRANSFERÊNCIA PARA AS PLANTAS 61
4.1. RESUMO 62
4.2. ABSTRACT 63
4.3. INTRODUÇÃO 64
4.4. MATERIAL E MÉTODOS 65
4.4.1. Levantamento de Dados das Áreas Produtoras de Salsa 65
4.4.2. Coleta e Preparo das Amostras de Solo para Análise 67
4.4.3. Análise Química e Granulométrica do Solo 67
4.4.4. Obtenção do Índice de Poluição do Solo 68
4.4.5. Coleta e Preparo das Plantas de Salsa para Análise 68
4.4.6. Análise Química das Plantas de Salsa 68
4.4.7. Qualidade das Plantas de Salsa para Consumo 69
4.4.8. Estimativa de Ingestão Diária Aceitável de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Salsa 69
4.4.9. Análises Estatísticas 69
4.4.10. Modelos Digitais de Relevo e Drenagem 69
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 70
4.5.1. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Solo 70
4.5.2. Aporte de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Salsa 70
4.5.3. Avaliação do Índice de Poluição de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Salsa 71
4.5.4. Análise de Correlação e de Componentes Principais entre o Índice de Poluição e os Atributos do Solo 72
4.5.5. Análise de Agrupamento das Amostras de Solo 76
4.5.6. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Plantas 87
4.5.7. Análise de Componentes Principais entre os Elementos Acumulados nas Plantas de Salsa e os Atributos do Solo 88
4.5.8. Teor, Acúmulo e Ciclagem de Metais Pesados e Nutrientes nas Plantas de Salsa 90
4.5.9. Qualidade das Plantas de Salsa 99
4.5.10. Estimativa de Ingestão Diária de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Salsa 102
4.6. CONCLUSÕES 104
5. CONCLUSÕES GERAIS 105
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 106
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 107
8. ANEXOS 117

1. INTRODUÇÃO GERAL

Ao longo das últimas décadas, a região serrana do estado do Rio de Janeiro, vem passando por um profundo e contínuo processo de modernização agrícola, intensificando o uso do solo para agricultura. Atualmente a região serrana fluminense, caracteriza-se pela grande produção de hortaliças, sendo a principal região produtora do estado. As características climáticas da região, como, temperaturas amenas e boa precipitação na maior parte do ano, favorecem o cultivo de hortaliças folhosas, de fruto e raízes, tendo como as principais espécies cultivadas, a alface, salsa, agrião, brócolis, couve, couve-flor, coentro, espinafre, jiló, pimentão, repolho, rúcula, tomate e vagem, entre outras (EMATER, 2017).

Dentre os municípios que compõem a região, Nova Friburgo ganha destaque por ser um dos maiores produtores de hortaliças, tendo a maior parte da produção destinada a região metropolitana do Rio de Janeiro. Grande parte das propriedades rurais da região, possui tamanho inferior a 10 ha (IBGE, 2006), com produção predominantemente familiar.

As propriedades relativamente pequenas, geralmente localizadas em áreas com declividade moderada a elevada, das quais muitas não possuem aptidão agrícola para o cultivo de hortaliças, são intensamente cultivadas, com práticas de manejo inadequadas e com grande utilização de defensivos agrícolas (GRISEL e ASSIS, 2012).

O preparo do solo para o plantio, antes realizado com arações em nível, com a utilização de bois, passou a ser realizado nas últimas décadas com tratores (arado de disco e "enxada rotativa"), que promovem uma aração profunda no sentido do declive ("morro abaixo"), favorecendo os processos erosivos, principalmente em épocas de elevadas precipitações, e consequentemente, a redução da fertilidade. A redução da fertilidade natural dos solos ao longo dos anos, fez com que os produtores adotassem cada vez mais a utilização de insumos minerais e orgânicos ("cama de aviário" aplicada de forma fresca), visando restabelecer a fertilidade do solo (GRISEL e ASSIS, 2012). Entretanto, a falta de extensão rural acabou levando à demasiada utilização desses insumos, acarretando em novos problemas fitossanitários e ambientais.

Geralmente, os fertilizantes minerais utilizados na produção agrícola, não são suficientemente purificados durante o processo de manufatura, possuindo em sua composição, metais pesados como princípio ativo ou como impurezas (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; NING et al., 2017), assim como também, os fertilizantes orgânicos podem apresentar metais pesados, dependendo de seu tipo e origem (MENG et al., 2016; URRA et al., 2019), podendo levar a sérios problemas de contaminação ao longo do tempo.

As elevadas quantidades de fertilizantes minerais e orgânicos empregados nos cultivos, aumentam as possibilidades de contaminação, tanto do solo, quanto das plantas neles cultivadas (RAMALHO et al., 2000).

De tal modo, a hipótese do trabalho foi que a concentração de metais pesados no solo e hortaliças é influenciada pelo manejo das áreas agrícolas associado ao uso intensivo de fertilizantes minerais e orgânicos, podendo esses fertilizantes contribuírem para o aumento na concentração de metais pesados no solo, sendo os mesmos possivelmente transferidos para as plantas.

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo geral avaliar a contaminação por metais pesados (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co e Zn) em solos cultivados com alface (*Lactuca sativa* L.) e salsa (*Petroselinum crispum* M.) no município de Nova Friburgo-RJ, identificando quais os fatores mais contribuíram para o enriquecimento desses elementos no solo e suas transferências para as plantas, assim como a qualidade das plantas, com base nos limites toleráveis pela ANVISA.

Para tal, a presente tese foi dividida em dois capítulos:

Capítulo I - Metais pesados em solos cultivados com alface (*Lactuca sativa* L.) e fatores de transferência para as plantas;

Capítulo II - Metais pesados em solos cultivados com salsa (*Petroselinum crispum* M.) e fatores de transferência para as plantas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Uso Agrícola da Região Serrana

Dentre as cinco regiões do País, a Sudeste é a 3ª maior região em número de propriedades rurais, com 922.049 propriedades; e destas, 77% são caracterizadas como unidades de produção familiar. Na região Sudeste, o estado do Rio de Janeiro é o que apresenta o menor número de propriedades rurais, com 58.482 propriedades, abrangendo uma área total de 2.048.973 hectares. Porém o estado é o segundo maior produtor de hortaliças do País, e a região serrana a principal região produtora do estado, com o predomínio de agricultura familiar (IBGE, 2006).

A região serrana fluminense é composta pelos municípios de Cordeiro, Cantagalo, Macuco, Carmo, Duas Barras, Guapimirim, Cachoeira de Macacu, Bom Jardim, Petrópolis, Teresópolis, Nova Friburgo, São José do Rio Preto, São Sebastião do Alto, Santa Maria Madalena, Trajano de Moraes e Sumidouro (IBGE, 2006). Boa parte dos municípios localizados nesta região possui como principal atividade econômica a produção de hortaliças, as quais são geralmente comercializadas na CEASA-RJ, abastecendo a região metropolitana do Rio de Janeiro (EMATER, 2017).

O clima da região é classificado como subtropical de altitude com grandes amplitudes pluviométricas durante o ano. Ocorre o predomínio de temperaturas amenas a baixas (16 a 27º C) e precipitação de 1300 a 1600 mm por ano, com deficiência hídrica no período de maio a agosto (INMET, 2019). Esta condição climática torna a região propícia principalmente ao cultivo de espécies hortícolas exigentes em frio no inverno e de espécies exigentes em temperaturas amenas no verão.

De acordo com a EMATER (2017), as principais espécies cultivadas na região serrana são:

i) **Hortaliças de folha -** alface, agrião brócolis, cebolinha, chicória, coentro, couve, couve-flor, espinafre, repolho, rúcula e salsa;
ii) **Hortaliças de fruto -** abobrinha, berinjela, ervilha, jiló, pepino, pimenta, pimentão, quiabo, tomate e vagem;
iii) **Hortaliças de raiz -** aipim, batata inglesa, batata doce, beterraba, cará, cenoura, inhame e nabo.

A partir das décadas de 60 e 70, com os efeitos dos pacotes tecnológicos da "Revolução Verde", novas formas de produção visando otimizar as pequenas áreas agricultáveis foram adotadas na região. Assim, ocorreu a introdução de novas espécies vegetais de ciclo curto e valor agregado, mecanização, irrigação e utilização intensiva de agroquímicos. O preparo do solo que antes era realizado em nível com arado de bois, passou a ser realizado com arados de discos em tratores no sentido a favor da pendente (morro a baixo), sob arações profundas que favoreceram os processos erosivos em decorrência da declividade acentuada da região serrana (GRISEL e ASSIS, 2012).

As mudanças nas práticas agrícolas possibilitaram o aumento da produção, assim como o cultivo em períodos secos, no entanto, as terras que antes eram mantidas em pousio após os plantios passaram a ser cultivadas sucessivamente, com até 4 ciclos de cultivo por ano, não havendo mais período para a renovação natural da fertilidade, passando a utilizar grandes quantidades de adubos minerais, e "cama de aviário" para a melhoria da fertilidade. Diante a redução da diversidade de espécies cultivadas, problemas fitossanitários passaram a ser verificados, necessitando de constantes aplicações de pesticidas para o controle (GRISEL e ASSIS, 2012).

Os adubos minerais aplicados nos cultivos proporcionam uma rápida disponibilização de nutrientes e metais para as plantas em decorrência de sua elevada solubilidade (AYDIN et al., 2010; BALDANTONI, et al., 2016), ao passo que a cama de aviário altamente utilizada como adubo orgânico na região, é geralmente, aplicada sob o solo de forma "fresca", sem nenhuma compostagem prévia, possibilitando a disponibilização de nutrientes e metais pesados presentes em sua composição ao longo do tempo, visto que, o material orgânico ainda precisa ser degradado e mineralizado para a disponibilização dos elementos presentes.

De um modo geral, os sucessivos ciclos de cultivo durante o ano, sob arações profundas e elevadas taxas de aplicação de fertilizantes minerais e orgânicos (principalmente a cama de aviário) ao longo das últimas décadas, tem gerando uma grande problemática com relação à contaminação do solo, produtos agrícolas e recursos hídricos, limitando a sustentabilidade dos sistemas agrícolas da região serrana (ARAÚJO et al., 2015; MATOS, 2016; SOUSA, 2017).

2.2. Metais Pesados

O termo "metal pesado" é geralmente empregado para identificar um grupo de elementos químicos, inorgânicos, com número atômico maior que vinte e/ou densidade atômica maior que 6g cm^{-3}. Esse termo abrange não somente metais, mas também os semi-metais e ametais como o selênio, porém há uma grande controvérsia na comunidade científica a respeito, sendo em muitas vezes utilizados os termos "metal-traço" ou "elemento-traço" como sinônimos, entretanto não são apropriados, visto que na química analítica quantitativa, o termo "traço" caracteriza concentrações ou teores não detectáveis de qualquer elemento pelo método empregado na sua determinação. O termo "metais tóxicos" também pode ser encontrado na literatura em casos envolvendo elementos não essenciais (ALLOWAY, 1995; COSTA et al., 2012; SPOSITO, 2016). Nutrientes geralmente requeridos pelas plantas em maior quantidade, tais como Ca, Mg, P e K são denominados de macronutrientes, enquanto outros nutrientes necessários em pequenas quantidades, como por exemplo, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni e Zn são denominados de micronutrientes imprescindíveis para o desenvolvimento das plantas, no entanto, estes últimos são classificados como metais pesados, podendo ser tóxicos às plantas em concentrações elevadas. Outros elementos, como o Cd, As, Cr, Bi, Sb, Hg e Pb também são classificados como metais pesados, no entanto, não possuem uma função biológica conhecida, podendo causar toxidez (GUILHERME et al., 2005; SILVA et al., 2015; MENG et al., 2016; NING et al., 2017).

Metais pesados são geralmente classificados como contaminantes ambientais, afetando o ar, a água e o solo, com consequente transferência para as plantas e animais, atingindo toda a cadeia alimentar (MALAVOLTA, 1994; SPOSITO, 2016; ARAÚJO et al., 2015; RIZWAN et al., 2017), isto por não serem biodegradáveis e acabarem se acumulando nos diferentes níveis tróficos.

Provenientes da rocha matriz, que sofre intenso processo de intemperismo, como também pela mineralização de fragmentos de plantas, animais e microorganismos, os metais pesados são encontrados geralmente em baixas concentrações nos solos sem atividade antrópica, não representado riscos aos seres humanos, plantas e animais (INDA et al., 2012). No entanto, as atividades antrópicas e dentre elas, a olericultura vem se destacando pelo elevado potencial de contaminação do solo e consequentemente das plantas (MATOS, 2016; SOUSA, 2017). A aplicação de diversos insumos agrícolas tornou-se uma prática rotineira, para a correção do pH do solo, o suprimento de nutrientes, além da prevenção e controle de pragas e doenças, principalmente em solos de regiões tropicais sujeitos ao intenso processo de lixiviação. Geralmente, os fertilizantes utilizados na produção agrícola, possuem impurezas como metais pesados, devido não

serem suficientemente purificados no processo de manufatura por questões econômicas, o que associado à elevada persistência no solo, baixa a moderada solubilidade em água e alta adsorção à matéria orgânica do solo pode levar a contaminação ambiental (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; AMARAL SOBRINHO et al., 1997), requerendo assim, um constante monitoramento dos solos cultivados (NING et al., 2017).

2.3. Dinâmica de Metais Pesados no Solo

A dinâmica dos metais pesados no solo varia de acordo com as diferentes formas que podem ser encontrados. Segundo Costa et al. (2012) e Sposito (2016), os metais pesados de origem litogênica ou aportados ao solo pelas atividades antropogênicas, como a agricultura, por meio da utilização de adubos minerais ou orgânicos, podem apresentar as seguintes formas:

i) **Solúveis** - na solução do solo encontra-se em formas mais disponíveis, como íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos, podendo ser facilmente absorvidos pelas plantas e/ou serem lixiviados no perfil do solo.
ii) **Trocáveis** - na fase sólida, os metais estão adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente da matéria orgânica, ou em minerais por meio de complexos de esfera externa. Normalmente ocorre uma troca rápida com a fração presente na solução do solo devido à baixa energia de ligação.
iii) **Adsorvidos especificamente (Quimiossorvidos**) - nesse caso, os metais são liberados de forma mais lenta que as formas trocáveis, pois estão adsorvidos em complexos de esfera interna por meio de ligação covalente a matéria orgânica, óxidos e sítios específicos de filossilicatos.
iv) **Ligados a materiais orgânicos insolúveis** - os metais encontram-se complexados em materiais orgânicos resistentes à degradação microbiológica.
v) **Precipitados** - metais podem constituir precipitados com ânions formando carbonatos, fosfatos, sulfatos e hidróxidos, ou ainda serem co-precipitados com elementos pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al (oclusos).

De um modo geral, a disponibilidade de nutrientes e metais pesados para as plantas está estreitamente relacionada com a solubilidade do elemento na solução do solo, o que envolve processos ligados à matéria orgânica do solo, sendo essencial a sua adequada manutenção. Assim, a presença de matéria orgânica associada ao tipo e a composição do solo, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, as características e as propriedades das substâncias orgânicas e inorgânicas presentes, o valor e as variações do pH, o potencial redox do solo e a especiação química do metal em questão, são fatores que interferem na disponibilidade do elemento (SPOSITO, 2016). Entretanto, metais pesados presentes na solução do solo podem se ligar fortemente a MOS através de ligações específicas, em decorrência da interação de caráter covalente formando complexos metálicos (quelatos) estáveis, quando ocorre ligação entre dois ou mais pontos da molécula orgânica, reduzindo sua absorção pelas plantas (COSTA et al., 2012).

Devem ainda, serem considerados os fenômenos de troca, que ocorrem na região risosférica, onde a absorção e a translocação do metal pesado por meio dos tecidos das plantas, podem ocorrer de forma reduzida ou mesmo não ocorrer em algumas situações; isso porque, as plantas apresentam mecanismos de proteção que bloqueiam o metal, quando esse ainda se encontra no solo, na forma de complexos formados com os exudados das próprias raízes, ou mesmo, quando o metal encontra-se no interior das raízes, onde são obstruídos por camadas de células que compõem a endoderme (MARQUES et al., 2002; TAIZ et al., 2017). Deste modo, íons metálicos quelados com ligantes orgânicos não podem ser absorvidos diretamente pelas plantas, devendo ser separados dos ligantes por um processo de troca, para que possam atravessar a plasmalema e entrar no citoplasma da célula, para serem translocados

para os diversos compartimentos das plantas (BELL et al., 1991; TAIZ et al., 2017). Dentre as partes das plantas, as raízes tendem a acumular maior quantidade de metais pesados, levando ao engrossamento e inibição do crescimento, isso em função a concentração e o tempo de contato com o metal (PUNZ e SIEGHARDT, 1993).

2.4. Valores Orientadores de Qualidade do Solo

A contaminação é caracterizada pela presença de substâncias químicas, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações que restrinjam a utilização do recurso ambiental, definida com base em avaliação de risco à saúde humana e bens a proteger (CONAMA, 2009), afetando a funcionalidade e sustentabilidade do ecossistema (BRAGA et al., 2002).

Os critérios e valores orientadores de qualidade do solo a nível nacional, quanto à presença de substâncias químicas, são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sob a Resolução n° 420/2009, que estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas em decorrência de atividades antrópicas, apresentando as seguintes definições para utilização:

i) **Valor de Referência de Qualidade (VRQ)** - é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;
ii) **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;
iii) **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.

De acordo com a Resolução nº 460/2013 do CONAMA, os VRQ's do solo para substâncias naturalmente presentes, deveriam ser estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos estados e do Distrito Federal até dezembro de 2014, no entanto, a maior parte dos estados brasileiros ainda não estabeleceram tais valores de qualidade do solo (CONAMA, 2013).

No estado do Rio de Janeiro, assim como em outros estados, ainda não foram estabelecidos os valores referenciais de qualidade, entretanto, Lima et al.(2018) determinaram os teores naturais de metais pesados e seus VRQ's para os solos agrícolas da região serrana do Rio de Janeiro.

Assim, cada elemento presente no solo, deve possuir um determinado valor orientador de qualidade a nível mais abrangente (nacional), e um valor a nível possivelmente mais restritivo (estadual) de acordo com as características regionais, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de Referência de Qualidade para o solo da região serrana do Rio de Janeiro segundo Lima et al. (2018), e Valores orientadores de Prevenção e Intervenção a nível nacional segundo o CONAMA (2009).

	---- Lima et al. (2018) ----	**---------- CONAMA (2009) ----------**			
Elemento	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola*	Residencial	Industrial
	---------- mg kg^{-1} ----------				
Alumínio	59,230	-	-	-	-
Cádmio	0,0473	1,3	3	8	20
Chumbo	29	72	180	300	900
Cobalto	11	25	35	65	90
Cobre	18	60	200	400	600
Cromo	43	75	150	300	400
Ferro	38,182	-	-	-	-
Manganês	454	-	-	-	-
Níquel	17	30	70	100	130
Zinco	51	300	450	1000	2000

*Área de proteção máxima.

2.5. Matéria Orgânica do Solo

A disponibilidade de nutrientes para as plantas está estreitamente relacionada com os processos que envolvem a matéria orgânica do solo (MOS). O termo "matéria orgânica do solo" é muito abrangente, pois se refere a diversos compostos que contém carbono orgânico, incluindo os microrganismos vivos e mortos, resíduos vegetais e animais parcialmente decompostos, produtos de sua decomposição e substâncias orgânicas microbiologicamente ou e/ou quimicamente alteradas (SILVA et al., 2012; URRA et al., 2019), que podem ser facilmente mineralizáveis ou altamente recalcitrantes, permanecendo no solo por tempo indeterminado (BUYANOVSKY et al., 1994; SANTOS, 2008).

De acordo com Santos (2008), a MOS pode ser classificada em:

i) **MOS lábil ou ativa -** trata-se de material não protegido fisicamente com elevado teor de nutrientes e energia, com tempo de vida de dias até poucos anos, que contribui para a formação de macroagregados do solo;
ii) **MOS intermediária ou pouco transformada -** trata-se de material que pode estar fisicamente protegido, com tempo de vida de poucos anos até décadas;
iii) **MOS recalcitrante, passiva, estável ou inerte -** trata-se de material associado aos minerais do solo, bioquimicamente estável, com tempo de vida de décadas a séculos.

A MOS é um componente bastante sensível às condições ambientais e às mudanças nas práticas de manejo agrícola. Quando manejado inadequadamente, o solo é levado a perdas de matéria orgânica, acarretando em uma degradação progressiva de difícil recuperação, a qual influenciará na redução da produtividade das culturas e consequentemente na renda do produtor; por este motivo, deve ser levada em consideração na avaliação do potencial produtivo do solo e na escolha das práticas de manejo a serem empregadas (SILVA et al., 2012).

A MOS atua no tamponamento da acidez, complexação de metais, capacidade de troca de cátions, interação com argilominerais do solo (CANELLAS et al., 2000; SPOSITO, 2016), controle térmico, estimulação da microbiota do solo, condicionamento físico do solo, possibilitando melhor retenção de água, estabilidade dos agregados, redução de escoamentos

superficiais (CONCEIÇÃO et al., 2005; SANTOS, 2008), além de controlar a persistência, a velocidade de degradação, a mobilidade, a toxicidade e, a disponibilidade de compostos orgânicos adicionados ao solo pelas atividades atropogênicas (SANTOS, 2008; SILVA et al., 2012). É ainda, extremamente importante em solos intensamente intemperizados, que apresentam minerais de baixa atividade, para que se possa reestabelecer a retenção de cátions, aeração, infiltração e retenção de água, estabilidade da estrutura, a atividade microbiana e o fornecimento de nutrientes (CONCEIÇÃO et al., 2005; SILVA et al., 2012). Nestes solos a MOS, contribui com redução de fixação de fósforo oriundo da adubação fosfatada, favorecendo maior aproveitamento do nutriente pelas plantas (RAMOS et al., 2010).

O conteúdo de matéria orgânica na maioria dos solos minerais é inferior a 5%. Apesar de compor uma pequena quantidade, ela apresenta uma alta capacidade de interagir com outros componentes, alterando assim propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, as quais influenciam o crescimento e desenvolvimento das plantas (SILVA et al., 2012; URRA et al., 2019).

2.6. Adubos Orgânicos na Agricultura

Uma alternativa promissora para o fornecimento e manutenção da matéria orgânica do solo, é a utilização de adubos orgânicos, os quais podem ser constituídos de resíduos de origem animal, vegetal, urbano ou agroindustrial, geralmente com elevados teores de compostos orgânicos como lignina, celulose e carboidratos (MELO e FERNANDES, 2000).

De acordo com a Lei nº 6.894/1980; Decreto nº 4.954/2004 e Instrução Normativa SDA nº 23/2005, os adubos orgânicos, são definidos como todo produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado.

Trani et al.(2013), classificam os adubos orgânicos em:

i) Simples - quando adicionada apenas uma fonte orgânica;

ii) Mistos - quando adicionadas duas ou mais fontes;

iii) Compostos - quando a fonte orgânica passa por processo bioquímico natural ou controlado de compostagem;

iv) Organominerais - resultantes da mistura ou combinações de adubos orgânicos e minerais.

Diversos autores citam a comercialização e utilização de uma gama variada de resíduos orgânicos na agricultura, dentre os quais destacam-se a torta de mamona, farinha de ossos, chifres e cascos, esterco de bovinos, equinos, suínos e aves, palhada de milho, casca de café, torta de filtro, além de lodo de esgoto e composto de lixo, dentre outros (MELO e FERNANDES, 2000; RAIJ et al.,1996; TRANI e TRANI, 2011a; URRA et al., 2019). Entretanto, de acordo com a Resolução nº 375/2006 do CONAMA é proibido a utilização de lodo de esgoto e composto de lixo no cultivo de hortaliças.

O alto custo dos fertilizantes minerais, associado a grande geração de resíduos orgânicos tem impulsionado a utilização dos resíduos como adubos orgânicos, os quais podem suprir parcial ou totalmente o uso de fertilizantes minerais (RODRIGUES et al., 2008).

A adubação orgânica diminui o gasto com adubos minerais, visto que o mesmo tem como base o uso de dejetos que são insumos de baixo custo no meio rural e de alto retorno econômico para a agricultura, como, por exemplo, 10 toneladas de esterco fresco de bovinos correspondem a aproximadamente 50 kg de uréia, 50 kg de superfosfato triplo e 50 kg de cloreto de potássio (MELO e FERNANDES, 2000).

Os adubos orgânicos estão sendo utilizados cada vez mais na produção agrícola, por serem fontes de nutrientes e por beneficiarem propriedades físico-químicas e biológicas do solo, possibilitando variada disponibilidade de nutrientes. Comumente apresenta nutrientes na

forma orgânica, precisando os mesmos ainda ser mineralizados para a disposição na solução do solo, para que as plantas possam absorvê-los. (URRA et al., 2019).

O processo de mineralização do material orgânico adicionado ao solo está intimamente relacionado com a sua relação C/N, onde um material orgânico com baixa relação C/N apresenta uma degradação mais rápida, quando comparado a um material com elevada relação C/N (MELO e FERNANDES, 2000; SILVA et al., 2012; URRA et al., 2019).

Geralmente, adubos orgânicos de origem animal, apresentam mineralização mais acelerada do que adubos orgânicos de origem vegetal, quando submetidos às mesmas condições de umidade e temperatura, isso devido sua menor relação C/N (TRANI et al., 2013). Uma das vantagens da mineralização mais lenta da maioria dos adubos orgânicos, principalmente de origem vegetal, é a disponibilização gradativa de nutrientes, evitando perdas em períodos em que as plantas não os necessitam.

Não obstante dos adubos minerais, que em grande maioria possuem metais pesados em sua constituição provenientes do processo de manufatura, os adubos orgânicos também podem apresentar metais pesados dependendo de sua origem, como por exemplo, estercos de origem animal podem fornecer metais pesados ao solo, proveniente sobre tudo, de suplementos usados geralmente em demasia em sua alimentação (O'NEILL, 1993; MIYASAKA et al., 1997).

Os adubos orgânicos aplicados ao solo podem proporcionar a complexação de metais pesados. Como efeito benéfico da complexação, pode-se citar a redução da atividade dos metais na solução do solo, ficando os mesmos indisponíveis para absorção das plantas, ou de contaminar águas superficiais ou subterrâneas (COSTA et al., 2012). Como efeitos menos apreciáveis, pode-se citar a formação de complexos estáveis, porém solúveis entre as substâncias húmicas e os metais pesados, podendo os metais ser transportados pelas substâncias húmicas na água. Porém, essa reação de complexação pode ser entendida como aumento da solubilidade de cátions essenciais na manutenção das plantas, como Cu, Mo, Mn, Ni e Zn que se encontra em formas pouco solúveis no solo. Por outro lado estas reações de complexação podem formar complexos com micronutrientes que podem se tornar pouco disponíveis as plantas. Solos orgânicos são geralmente abundantes em Cu, Mn e Zn, porém normalmente apresentam deficiência desses elementos devido à formação de complexos estáveis com a matéria orgânica, sendo disponibilizados apenas pequenas quantidades na solução do solo (COSTA et al., 2012). Contudo, a taxa de transferência de metais pesados do solo para as plantas varia de acordo com o metal e o tipo de planta analisados. Metais como Cd e Zn, apresentam maiores taxas de transferência do solo para hortaliças, enquanto o Cr e Pb apresentam menores taxas (KORENTAJER, 1991).

Os microrganismos que atuam na decomposição da matéria orgânica pelo processo de mineralização e formação de substâncias húmicas, também podem contribuir para a acidez do solo em decorrência da liberação de íons de H^+ durante o processo de mineralização. Os íons de H^+ liberados por esse processo influenciaram no pH do solo, interferindo o mesmo na adsorção de metais. A adição de material orgânico principalmente em solos ácidos e com baixos valores de argila pode levar a formação de complexos orgânicos solúveis, os quais se apresentam disponíveis as plantas (ALLOWAY, 1995; SILVA et al, 2012).

Em ambientes com valor elevado de pH (~6,5), ocorrem maior adsorção de íons metálicos a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos, caracterizando uma barreira química pela oclusão e precipitação, com uma menor fase de contaminação pelo metal trocável, não estando os mesmos prontamente disponíveis a absorção das plantas (COSTA et al., 2012; SPOSITO, 2016).

O calcário, utilizado como insumo agrícola pode reduzir a disponibilidade dos metais pesados de forma direta ou indireta, atuando diretamente na imobilização de metais por meio da elevação do pH do solo e consequente adsorção e precipitação; e de forma indireta através

da ação sobre a matéria orgânica do solo ocasionando a complexação e quelação de cátions metálicos, reduzindo sua disponibilidade e consequentemente a toxicidade às plantas (MENCH et al., 1999; SILVA et al, 2012).

De um modo geral, a menor solubilização de resíduos alcalinos serve como barreira química e a maior solubilização de resíduos ácidos proporciona a disponibilidade de metais pesados. Vale ressaltar, que a elevação em uma unidade de pH, reduz em aproximadamente 100 vezes a solubilidade de metais divalentes (SPOSITO, 2016).

A qualidade e a quantidade de adubos orgânicos adicionados ao solo, assim como as características do solo como teor de argila, óxidos de Fe, Al e Mn, pH e CTC, clima e manejo adequado da matéria orgânica são primordiais para a manutenção de sua capacidade produtiva a longo prazo, mantendo uma boa condição, não apenas do solo, como das plantas e recursos hídricos (CONCEIÇÃO et al., 2005; SANTOS et al., 2008; URRA et al., 2019).

Lana et al. (2009), avaliando a biodisponibilidade de Ca, Mg, K, Mn, Fe, Cu e Zn, nas profundidades de 0-20 e 20 40 cm no solo após a aplicação de cama de frango pelo segundo ano consecutivo em cobertura de pastagem de *Brachiaria decumbens* rebaixada pelo pastejo de bovinos, utilizaram quatro doses crescentes de cama de frango (3,1; 6,2; 9,3 e 12,5 Mg ha^{-1}) e, observaram que os elementos Ca, Mg e K não variaram em ambas as profundidades analisadas. Apenas o Cu teve seus teores aumentados na profundidade de 0-20 cm, onde se aplicou cama de frango nas doses de 9,3 e 12,5 Mg ha^{-1}. Verificaram ainda que os teores de Fe, Mn e Zn não foram alterados em profundidade.

Guareschi et al., 2013, analisando a viabilidade da utilização de cama de frango e esterco bovino em substituição à adubação mineral na produtividade de grãos de feijão azuki, verificaram que a produção de massa fresca e seca assim como produtividade e massa de grãos nos tratamentos com cama de frango e esterco bovino foram similares ao tratamento com adubação mineral, indicando a utilização desses adubos orgânicos como fonte alternativa para a produção de feijão azuki, sem afetar o desenvolvimento das plantas, favorecendo ainda, a qualidade do solo.

Machado et al. (2008), avaliando o efeito da cama de frango e torta de mamona sobre a concentração de Pb em plantas de alface cultivadas em sistema tradicional, utilizaram a aplicação a lanço e incorporado ao solo, no sulco de plantio e na cova em três períodos de produção durante o ano. Os autores observaram que as formas de aplicação dos resíduos orgânicos não influenciaram na concentração de Pb nas folhas de alface nos três períodos estudados. Verificaram ainda, que os teores de Pb encontrados nas amostras de alface cultivadas com cama de frango e torta de mamona, foram superiores ao limite máximo (0,30 mg kg^{-1}) preconizado pela ANVISA. Porém, o consumo da hortaliça pela população da região de estudo apresentaria baixo risco, decorrente de um baixo consumo *per capita* anual, estando a ingestão de Pb abaixo do valor máximo permitido.

Avaliando o efeito da adubação mineral e diferentes fontes de adubos orgânicos (esterco bovino, farinha de ossos, raspa de mandioca e torta de filtro) nas características físicas e químicas do solo e na produtividade da cultura do maracujazeiro amarelo, Pires et al. (2008), verificaram que os adubos orgânicos aplicados no solo, promoveram aumentos do pH em todas as profundidades avaliadas (0-5, 5-10, 10-20 cm) e nos teores de diversos nutrientes no solo, principalmente na camada superior, além de promover redução significativa dos teores de Al nas camadas mais profundas. Observaram ainda, que os tratamentos com torta de filtro, foram mais eficientes em promover melhorias nas características químicas do solo. A raspa de mandioca foi o resíduo orgânico que promoveu maior aumento no teor de matéria orgânica do solo, além de reduções significativas na densidade do solo.

Ramalho e Amaral-Sobrinho (2001), avaliando os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de solo gley pouco húmico e dois cambissolos, um fertirrigado com vinhaça e outro com aplicação de torta de filtro, cultivados com cana-de-açúcar, observaram

que a vinhaça aplicada proporcionou aumento significativo para o teor total de Zn. O cambissolo com torta de filtro, apresentou aumentos significativos do teor total de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, sendo que na extração sequencial, os resultados mostraram que a maior percentagem desses elementos encontravam-se na fração residual, de baixa biodisponibilidade, em formas químicas pouco móveis e disponíveis para absorção pelas plantas.

2.7. Cultura da Alface

A alface *(Lactuca sativa* L.) é uma planta herbácea originária da bacia do Oriente Médio pertencente à família Asteraceae (Compositae). É uma hortaliça folhosa tipicamente consumida em saladas e sanduíches, tanto em nível doméstico, quanto comercial. Seu consumo, destaca-se pelo elevado teor de vitamina A, B_1, B_2, B_5 e C, além de minerais como Ca, Fe, Mg, P, K e Na, (CAMARGO, 1992; BATISTA et al., 2010), apresentando baixo valor calórico e fácil digestão, o que é muito buscado em diversas dietas. Uma planta de 350g apresenta em média, 56 Kcal; 95% de água; 2,3% de carboidratos; 1,2% de proteínas; 0,2% de gordura e 0,5% de minerais. Com coloração verde-escura, principalmente as folhas externas, podem conter até 30 vezes mais pró-vitamina A que as folhas internas (FILGUEIRA, 2013). Considerada uma planta com propriedades tranquilizantes, pode ainda ser utilizada durante sua fase vegetativa na forma de sucos para combater insônia.

No Brasil, as alfaces cultivadas são classificadas em grupos, de acordo com as características das folhas em: alface repolhuda-crespa (americana); alface repolhuda manteiga; solta lisa; solta crespa; mimosa e romana. A alface do grupo crespa, americana, lisa e romana, são preferidas pelo mercado, havendo ainda, uma tendência no aumento de cultivo de alface do tipo americana, devido a maior utilização desta em redes do tipo "*fast food*" por apresentar-se mais resistente ao transporte e manuseio, além de maior durabilidade para armazenamento (HENZ e SUINAGA, 2009; SALA e COSTA, 2012).

Solos de textura areno-argiloso, rico em matéria orgânica e com adequada disponibilidade hídrica e de nutrientes são ideais para o plantio de alface. Com ciclo de produção entre 45 a 60 dias em condições de campo, é cultivada em canteiros, apresentando maior concentração do sistema radicular entre 0-20 cm. Maiores produções são atingidas, em condições de clima ameno, quando comparado às condições de cultivo no verão (SALA e COSTA, 2012; FILGUEIRA, 2013).

Os dias longos do verão, associados à temperaturas elevadas, acima de 20°C ocasionam redução do ciclo da cultura comprometendo sua produção, em consequência do aceleramento do metabolismo das plantas, proporcionando o pendoamento e consequente antecipação da fase reprodutiva, no entanto, ocorre variação de comportamento entre as cultivares (HENZ e SUINAGA, 2009; FILGUEIRA, 2013). Temperaturas elevadas aquecem o solo, podendo afetar o sistema radicular, dificultando a absorção de nutrientes, e consequentemente o desenvolvimento das plantas (SANTOS et al., 2010).

O melhoramento genético, aliado às novas técnicas de cultivos, adotadas nas últimas décadas, tem proporcionado o cultivo da alface em várias safras durante o ano, com cultivares específicas para períodos de outono-inverno ou primavera verão (FILGUEIRA, 2013; MALDONADE et al., 2014). Porém, em regiões como a Sudeste do Brasil, onde o verão é caracterizado por apresentar temperatura elevada associada à alta pluviosidade ocorre uma maior dificuldade de produção, principalmente em nível de campo, aumentando a demanda da hortaliça (BATISTA e ZIMBACK, 2010).

A olericultura brasileira, vem desempenhando um papel sócio econômico, cada vez mais importante no país, gerando emprego e renda, principalmente à população rural. Praticado frequentemente por agricultores familiares, o cultivo da alface gera em média, cinco

empregos diretos por hectare (COSTA e SALA, 2005; SALA e COSTA, 2012), o que contribui para a redução do êxodo das áreas rurais.

A produção brasileira de alface, é distribuída em 31,6% na região Sudeste; 29,8% na região Sul; 25,6% na região Nordeste; 6,7% na região Centro-Oeste e 6,2% na região Norte. Dentre os estados da região Sudeste, o de São Paulo lidera a produção com 31%, seguido de Rio de Janeiro com 27%, Minas Gerais com 7% e demais estados com participação inferior a 3% (ANUÁRIO HORTIFRUTI, 2018).

Segundo a EMATER-RJ, a produção de alface no estado do Rio de Janeiro é feita por 2.877 produtores distribuídos em 32 municípios, dentre os quais 83% encontram-se na região Serrana, 10% na região Sul, 3% na região Central e os 4% restantes na região Norte e Noroeste (EMATER, 2017).

No mês de maio de 2017, os principais municípios do estado do Rio de Janeiro que forneceram alface para a CEASA - Grande Rio foram Teresópolis, Petrópolis, Nova Friburgo, São João da Barra e Sumidouro, com 63,6%; 15,8%; 10,7%; 6,8% e 1,4%, respectivamente. O município de Nova Friburgo, ocupou o terceiro lugar dentre os cinco principais fornecedores, com 56.814 kg da hortaliça (CONAB, 2018). O mercado de alface no estado do Rio de Janeir, neste mesmo ano, obteve um faturamento de R$ 162.774.770,10 com uma produção de 134.337,58 toneladas, em uma área de 5.298,2 hectares, correspondendo a uma produtividade de 25,36 toneladas por hectare (EMATER, 2017). Por ser uma planta sensível às condições climáticas, ao transporte e manuseio, a alface é normalmente produzida em cinturões verdes próximo aos grandes centros consumidores (MALDONADE et al., 2014). No sistema convencional de cultivo da alface, uma grande quantidade de insumos é utilizada, visando elevadas produtividades (ECHER et al, 2016).

Segundo o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) apresentado pela ANVISA (2016), a alface está entre as hortaliças com maior nível de contaminação por resíduos nocivos a saúde. Das 448 amostras de alface analisadas, 285 (63,6%) foram consideradas satisfatórias. Dentre as amostras satisfatórias, 77,9% não apresentaram resíduos nocivos a saúde, e 22,1% apresentaram resíduos em concentrações iguais ou inferiores ao limite máximo permitido. Em 37 das amostras analisadas foram detectados a presença de resíduos acima do limite máximo aceitável (ANVISA, 2016). No ano de 2012, o estado do Rio de Janeiro apresentou como insatisfatórias 70% das amostras de alface analisadas, as quais compreenderam concentração de resíduos nocivos a saúde superior ao máximo tolerável (ANVISA 2014).

O mercado consumidor tem exigido cada vez mais, a qualidade dos produtos, levando a tomada de medidas para a redução do exagerado uso de insumos nos cultivos, e consequentemente na maior qualidade das hortaliças produzidas (PEREIRA et al., 2013a, PEREIRA et al. 2013b).

2.8. Cultura da Salsa

A salsa ou salsinha (*Petroselinum crispum* M.), oriunda da família das Apiáceas é uma hortaliça folhosa, popularmente utilizada como tempero, podendo ser consumida "*in natura*" ou desidratada. Quando "*in natura*", normalmente é comercializada em conjunto com a cebolinha verde, formando uma dupla popularmente chamada de cheiro verde (ESCOBAR et al., 2010). A salsa é pouco exigente em fertilidade, contudo, possui um bom desenvolvimento em solos férteis com pH entre 5,5 e 6,5. A presença de matéria orgânica no solo, proporciona melhorias nas características químicas e físicas do solo, favorecendo o desenvolvimento das plantas. Regiões com temperaturas amenas, variando entre 10 a 24°C, são ideais para o cultivo, devendo a semeadura, ser realizada no período de outono-inverno, ou ao longo do ano em locais que apresentem as condições climáticas ideais (ZÁRATE et al., 2003; FILGUEIRA, 2013), como é o caso da região serrana do estado do Rio de Janeiro.

A temperatura e a umidade do solo são parâmetros fundamentais para a emergência das plantas, a qual em condições de campo pode levar mais de 28 dias (RODRIGUES et al., 2008). O elevado tempo para emergência das plantas tem levado a adoção de novas técnicas que melhorem a germinação, proporcionando a obtenção de mudas mais uniformes e vigorosas, as quais possam desenvolver-se adequadamente no campo (FILGUEIRA, 2013).

As plantas são colhidas normalmente quando atingem cerca de 10 a 15 cm de altura, o que ocorre por volta dos 50 a 70 dias após a semeadura. As plantas são aparadas próximas à superfície do solo, ocorrendo a rebrotação em poucos dias, o que torna possível sucessivos cortes, podendo a produção prolongar-se por mais de 90 dias (FILGUEIRA, 2013).

2.9. Padrões de Qualidade para Plantas

O conhecimento da composição dos alimentos é fundamental no controle da qualidade e na avaliação da ingestão de nutrientes por indivíduos ou populações, a fim de obter uma segurança alimentar e nutricional.

A qualidade dos alimentos é importante no estabelecimento de metas nutricionais, criação de guias alimentares que possibilitem uma dieta mais saudável, fornecimento de subsídios para estudos entre o consumo de determinados produtos e os riscos de doenças, podendo orientar a produção agrícola e as agroindústrias de alimentos no desenvolvimento de novas tecnologias, além dar apoio à criação de políticas públicas de proteção ao meio ambiente e de biodiversidade (TACO, 2011).

Para proteção da saúde dos consumidores e a segurança de práticas justas no comércio alimentar internacional, foi criado o Codex Alimentarius na década de 60, pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (Food and Agriculture Organization - FAO) e a Organização Mundial de Saúde (OMS), órgãos que lideram o estabelecimento internacional de normas para a avaliação de riscos alimentares (VAN DER MEULEN, 2014).

O Codex é composto por uma série de regras gerais aplicáveis a todos os alimentos, ou específicas para determinado alimento ou produto, com o propósito de orientar e promover o desenvolvimento e criação de definições e exigências para a qualidade dos alimentos, no entanto, as normas estabelecidas pelo Codex não substituem e não são uma solução alternativa às legislações nacionais (FAO/WHO, 2019). Contudo, grande parte das instituições nacionais e internacionais desenvolvem estudos para determinar os níveis máximos de contaminantes em alimentos que sejam seguros a saúde humana, baseados nos padrões e recomendações do Codex Alimentarius.

A legislação brasileira sobre alimentos é estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), sendo baseada nas normas da Comissão do Codex Alimentarius, União Européia, FDA ou outros organismos reconhecidos internacionalmente (ANVISA, 1998). No Brasil, os limites máximos de metais pesados em alimentos são regulamentados pela Portaria SVS n° 685/1998 (ANVISA, 1998), a qual foi complementada com a Resolução RDC nº 42/2013 (ANVISA, 2013) que dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos.

De acordo com a referida Resolução, os conteúdos máximos (mg kg^{-1}) de metais pesados aplicam-se aos produtos no estado "*in natura*" em que são fornecidos ao consumidor, estando à alface e a salsa, culturas avaliadas no presente estudo, enquadradas na categoria de hortaliças de folhas, cujos limites máximos para Cd, Pb e Cu é de 0,20 mg kg^{-1}; 0,30 mg kg^{-1} e 10,0 mg kg^{-1}, respectivamente. Salienta-se, que o limite máximo de Cd em hortaliças folhosas preconizados pela ANVISA (0,20 mg kg^{-1}), é o mesmo empregado pela União Européia (EUROPEAN COMMISSION - n° 1881/2006). No entanto, para o Pb, o limite máximo aceitável pela ANVISA (0,30 mg kg^{-1}) é o triplo do preconizado pela União Européia (0,10 mg kg^{-1}). Para Cu, ainda não foram estabelecidos limites máximos na União Européia (EUROPEAN COMMISSION - n° 1881/2006).

2.10. Ingestão Diária Aceitável de Contaminantes em Alimentos

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), a ingestão diária aceitável (IDA) é definida como a quantidade máxima estimada de um determinado contaminante a qual os indivíduos de uma população podem estar expostos diariamente, sem risco apreciável para a saúde. A IDA de contaminantes, é expressa em mg kg^{-1} de peso corpóreo dia^{-1} (mg kg^{-1} pc d^{-1}), sendo estabelecida pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/OMS), referência para o Codex Alimentarius.

A JECFA recomenda que a ingestão diária de Cd (JECFA- FAO/WHO, 2005) e Cu (JECFA - FAO/WHO, 1982) por seres humanos não seja superior a 0,001 mg kg^{-1} pc d^{-1} e 0,5 mg kg^{-1} pc d^{-1}, respectivamente. Para Pb, a JECFA estabelece limite de ingestão entre 0,00002 a 0,003 mg kg^{-1} pc d^{-1} para adultos, e de 0,00003 a 0,009 mg kg^{-1} pc d^{-1} para crianças (JECFA - FAO/WHO, 2011).

O consumo de vegetais contaminados com determinados metais pesados pode resultar no acúmulo desses elementos em órgãos vitais do corpo humano, levando a problemas agudos e crônicos de saúde (KARMAN e KUNCEVIC, 2013). As intoxicações agudas variam entre náuseas, vômitos, cólicas, dores de cabeça, dificuldade de respirar, sudorese excessiva até convulsões. No entanto as intoxicações crônicas apresentam-se mais difíceis de identificar, podendo levar a insônia, letargia, mal-estar e instabilidade emocional. Isso mostra que o consumo frequente de alimentos contaminados por metais pesados pode acarretar em sérios problemas de saúde nos seres humanos.

A ingestão constante de alimentos contaminados por Cd é prejudicial a saúde humana, visto que esse metal pesado apresenta tempo de meia vida biológica extremamente longa, com mais de 20 anos, podendo levar a problemas renais, ósseos, anemia, edema pulmonar, danos no fígado, hipertensão e câncer em diferentes partes do organismo (NAGATA et al., 2013; AKESSON et al., 2014). Dentre os problemas causados pela ingestão de alimentos contaminados por Pb, pode citar danos no sistema neurológico, que causam déficits sistema nervoso central e periférico, no sistema endocrinológico, além de problemas de atenção e aprendizagem (MELCHIORI et al., 2010; KIANOUSH et al., 2015). O Cu apresar de não apresentar efeito cumulativo no organismo humano, quando ingerido em excesso pode provocar gastroenterite autolimitada com náuseas, vômito, diarreia, além de anemia e cirrose (MACÊDO et al., 2010).

A OMS considera que o consumo mínimo diário de frutas e hortaliças por indivíduo deve ser de 400g, o que equivale a um consumo de 146 kg ano^{-1}. Entretanto, no Brasil o consumo de frutas e hortaliças está abaixo do recomendado, atingindo segundo Silva e Coelho (2014), 133g dia^{-1}, o que corresponde a 48,5 kg ano^{-1}. Canella et al. (2018), indicam que o consumo de hortaliças pode ser ainda menor entre a população brasileira, estando entre 48g e 59,3g dia^{-1}, representando, respectivamente a 17,5 e 21,6 kg ano^{-1}. De acordo com o IBGE (2011), 37,3% da população adulta consomem as quantidades de frutas e hortaliças recomendadas. Considera-se que em média, crianças consomem em torno de 40% da quantidade de frutas e hortaliças consumidas por um adulto (IBGE, 2011), no entanto, o consumo alimentar de frutas e hortaliças por crianças não atingem as recomendações necessárias (ANTUNES et al., 2010). A alimentação adequada principalmente nos primeiros anos de vida, é fundamental para o crescimento e desenvolvimento das crianças, principalmente por representarem um grupo de grande vulnerabilidade em função a imaturidade fisiológica e imunológica (PALMEIRA et al., 2011), podendo o consumo de alimentos contaminados afetar o seu desenvolvimento.

3. CAPÍTULO I -

METAIS PESADOS EM SOLOS CULTIVADOS COM ALFACE (*Lactuca sativa* L.) E FATORES DE TRANSFERÊNCIA PARA AS PLANTAS

3.1. RESUMO

O estado do Rio de Janeiro é o segundo maior produtor de alface (*Lactuca sativa* L.) do País, e nele a região serrana é a principal produtora desta hortaliça. O presente estudo teve como objetivo avaliar a contaminação por metais pesados (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co e Zn) em solos cultivados com alface, identificando quais os fatores que mais contribuíram para o enriquecimento desses elementos no solo e suas transferências para as plantas, assim como a qualidade das plantas com base nos limites toleráveis pela ANVISA. O estudo foi realizado em 18 propriedades de produção familiar no município de Nova Friburgo-RJ. Foram coletadas amostras de solo e plantas em 124 pontos. O solo foi coletado em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm), sendo digerido de acordo com o método 3050B (USEPA, 1996). As plantas coletadas foram separadas em folhas e raízes, sendo digeridas de acordo com o método 3050 (USEPA, 2008). O teor dos metais Co, Zn e Cu no solo estão associados possivelmente a características do material de origem com a presença de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Al, Fe e Mn. No entanto, o Pb está relacionado provavelmente com o aporte antropogênico, via adubação orgânica. A presença de Cd, Ni e Cr no solo estão associadas possivelmente a uma maior contribuição antropogênica, por meio das adubações minerais. De um modo geral, os atributos que mais influenciaram na transferência de metais e nutrientes do solo para as plantas, foram a SB e a biodisponibilidade dos elementos no solo. Os solos localizados em áreas com maior elevação e declividade apresentaram maior teor de MO, acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais e nutrientes, e em média menor índice de poluição para a maior parte dos metais. As plantas cultivadas nesses solos apresentaram maior teor, acúmulo e extração por hectare para a maioria dos metais e nutrientes. Os resultados demonstram que 52,78% das plantas cultivadas nesses solos apresentaram contaminadas por Pb, com valores superiores de até 9 vezes o limite máximo aceitável. Solos localizados em áreas com menor elevação e declividade, compreenderam menor teor de MO, acidez (maior pH, menor H+Al e menor Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais e nutrientes, e em média maior índice de poluição para os metais. As plantas correspondentes a esses solos, apresentaram de modo geral, menor teor, acúmulo e extração por hectare para a maioria dos metais e nutrientes. Cerca de 25% das plantas cultivadas nesses solos apresentaram contaminação por Pb, com valores superiores de até 2 vezes o limite máximo tolerável. Em um cenário de alta contaminação das plantas por Cd e Pb, a ingestão diária desses metais pelo consumo de alface por adultos ultrapassa a 50% da ingestão diária total, e para crianças ultrapassa a 70% e 7%, respectivamente para Cd e Pb. Um maior cuidado na produção da alface não deve ser ignorado, visto o potencial de contaminação tanto do solo, quanto das plantas pelo atual modo de produção, podendo levar ao aumento da ingestão de metais pesados pelo consumo desta hortaliça.

Palavras-chave: Contaminação do solo. Hortaliça de folha. Qualidade das plantas.

3.2. ABSTRACT

The state of Rio de Janeiro is the second largest producer of lettuce (*Lactuca sativa* L.) in the country, and the mountain region is the main producer of this vegetable. The objective of this study was to evaluate the contamination by heavy metals (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Zn) in soils cultivated with lettuce, identifying the factors that contributed the most to the enrichment of these elements in the soil and their transfers for plants, as well as plant quality based on the limits tolerated by ANVISA. The study was carried out in 18 with family farms in the municipality of Nova Friburgo-RJ. Soil and plant samples were collected in 124 points. The soil was sampled at two depths (0-20 and 20-40 cm), and digested in the laboratory according to the 3050B method (USEPA, 1996). The plants samples were separated into leaves and roots, and the method 3050 (USEPA, 2008) was used for digestion. The content of the metals Co, Zn and Cu in the soil are possibly associated with characteristics of the parent material with the presence of Al, Fe and Mn oxides, hydroxides and oxyhydroxides. However, Pb is probably related to the anthropogenic input of organic fertilization. The presence of Cd, Ni and Cr in the soil are possibly associated to a greater anthropogenic contribution, through mineral fertilization. In general, the attributes that most influenced the transfer of metals and nutrients from the soil to the plants were the SB and the bioavailability of the elements in the soil. Soils located in areas with higher elevation and declivity had higher OM content, acidity (lower pH, higher H+Al and higher Al^{+3}), P assimilable, exchangeable K, bioavailability of metals and nutrients, and on average lower index of pollution for most metals. The plants grown in these soils presented higher content, accumulation and extraction per hectare for most metals and nutrients. The results show that 52,78% of the plants grown in these soils were contaminated with Pb, with values up to 9 times the maximum acceptable level. Soils located in areas with lower elevation and declivity, comprised lower OM content, acidity (higher pH, lower H+Al and lower Al^{+3}), assimilable P, exchangeable K, bioavailability of metals and nutrients, and an average higher index of pollution to metals. The plants corresponding to these soils, presented in general, lower content, accumulation and extraction per hectare for the majority of the metals and nutrients. About 25% of the plants grown in these soils had Pb contamination, with values up to 2 times the maximum tolerable limit. In a scenario of high contamination of plants by Cd and Pb, the daily intake of these metals by lettuce consumption by adults exceeds 50% of the total daily intake, and for children exceeds 70% and 7%, respectively for Cd and Pb. Greater care in the production of lettuce should not be ignored, given the potential contamination of both soil and plants by the current mode of production, and may lead to increased heavy metal intake by the consumption of this vegetable.

Keywords: Soil contamination. Leafy greenery. Plant quality.

3.3. INTRODUÇÃO

Dentre os estados brasileiros, o do Rio de Janeiro ocupa a segunda posição na produção de alface (*Lactuca sativa* L.) (ANUÁRIO HORTIFRUTI, 2018). As características climáticas favoráveis ao cultivo dessa hortaliça fazem com que a região serrana fluminense seja a principal produtora do estado.

Na região serrana, o município de Nova Friburgo, ocupa a terceira posição dentre os cinco principais produtores de alface (EMATER, 2017). No entanto, o cultivo da alface na região, envolve a utilização de quantidades consideráveis de fertilizantes minerais e orgânicos ("cama de aviário"), os quais geralmente são aplicados sem uma recomendação técnica.

A utilização excessiva desses fertilizantes ao longo do tempo, pode acarretar em problemas de contaminação tanto dos solos, quanto das plantas neles cultivadas, visto que os fertilizantes orgânicos, dependendo de seu tipo e origem, podem apresentar metais pesados em sua constituição (MENG et al., 2016; URRA et al., 2019), assim como os fertilizantes minerais, por não serem suficientemente purificados durante o processo de manufatura (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; NING et al., 2017).

De acordo com o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) apresentado pela ANVISA (2016), a alface está entre as hortaliças com maior nível de contaminação por resíduos nocivos a saúde, sendo que 70% das amostras de alface analisadas no estado do Rio de Janeiro no ano de 2012 apresentaram resultados insatisfatórios (ANVISA 2014), evidenciando a necessidade de um maior controle do processo produtivo dessa hortaliça na região, assim como o monitoramento constante dos solos cultivados.

Deste modo, o objetivo do presente estudo foi avaliar a fertilidade e a contaminação por metais pesados (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co e Zn) em solos cultivados com alface (*Lactuca sativa* L.) no município de Nova Friburgo-RJ, identificando quais os fatores mais contribuíram para o enriquecimento desses elementos no solo e suas transferências para as plantas, assim como a qualidade das plantas com base nos limites toleráveis pela ANVISA.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1. Levantamento de Dados das Áreas Produtoras de Alface

A cultura da alface (*Lactuca sativa* L.) foi selecionada, com base no banco de dados de entrada de produtos hortícolas do CEASA-RJ (2009) e do Censo Agropecuário do IBGE (2006), cultura a qual possui uma grande representatividade na produção agrícola da região serrana do estado do Rio de Janeiro.

Na área de estudo, foram selecionadas 18 propriedades agrícolas de produção, tipicamente, familiar com cultivo de alface. Dentre os tipos de alface mais cultivadas na região destaca-se: americana; lisa, e crespa, envolvendo as comunidades de produtores familiares de Serra Nova, Serra Velha, Rio Grande e Florândia da Serra, no município de Nova Friburgo-RJ, de modo a alcançar uma representatividade de produção da cultura na localidade de estudo (Figura 1).

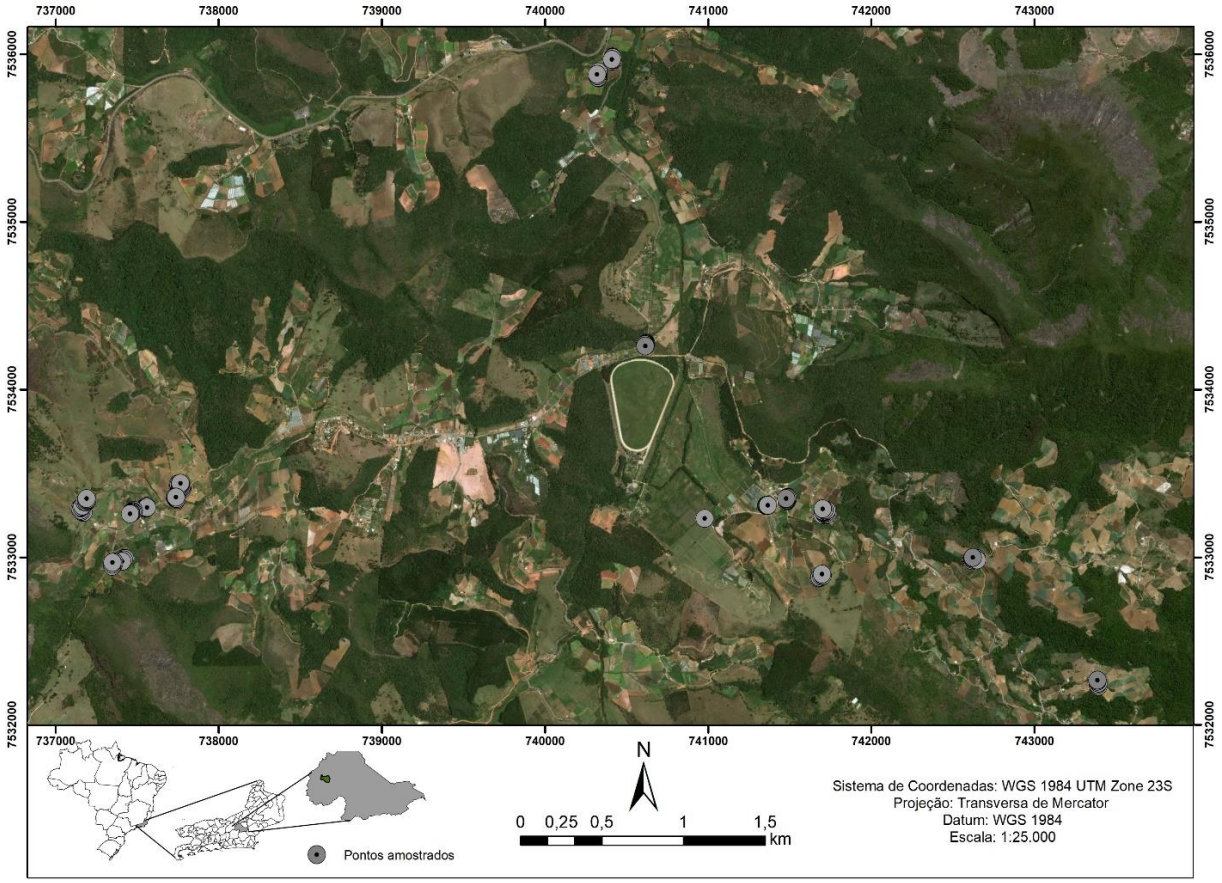


Figura 1 - Localização das propriedades produtoras de alface (*Lactuca sativa* L.) avaliadas no município de Nova Friburgo-RJ.

O solo da região vem sendo utilizado com agricultura, há mais de 50 anos, sob práticas de manejo inadequadas. Na maior parte das propriedades situadas em locais de maior declive, o preparo do solo é realizado com aração profunda com arados de discos e montagem dos canteiros com utilização de "enxadas rotativas" a favor da pendente ("morro abaixo"), assim como a baixa frequência de calagem, e o emprego intensivo de adubos minerais e orgânicos (Figura 2A e B).

Figura 2 - Preparo do solo para plantio de alface no município de Nova Friburgo. Aração a favor da pendente ("morro abaixo") (A). Canteiros de alface a favor da pendente (B).

Os insumos mais utilizados na produção da alface foram inventariados, com o objetivo de identificar as principais fontes antropogênicas de contaminação por metais pesados. Após o inventário, a composição de cada insumo foi obtida do trabalho realizado por Sousa (2017) na região serrana, e por meio das bulas dos insumos.

A composição dos insumos agrícolas utilizados na produção de alface está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição dos insumos agrícolas utilizados na produção de alface (*Lactuca sativa* L.) no município de Nova Friburgo-RJ.

Insumo	Ni	Co	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
	mg $kg^{-1.pc}$							
Actara 250 WG	21,47	ND	29,88	ND	26,59	171,87	1373,39	566,31
Cálcio-155	ND	ND	ND	ND	3,45	ND	220,10	3,90
Cama de aviário	2,78	1,72	1,93	0,92	2,65	277,87	324,55	406,11
Farinha de ossos	23,62	14,78	37,8	0,03	19,17	168,55	1957,30	807,35
Gramaxone	0,08	ND	ND	ND	3,00	2,55	243,71	4,22
Heringer	7,4	ND	9,93	2,30	21,00	186,70	961,09	608,35
Manzate	140,51	88,95	ND	ND	11,23	388,15	50544,12	220919,67
Marisa 12	13,77	5,92	15,30	0,40	17,67	45,70	581,20	338,85
Microplus	18,25	11,45	25,73	1,15	31,67	168,15	2890,50	290,23
Nkalcio	ND	ND	ND	ND	15,00	77,13	147275,67	3299,25
Quimifol Boro dez	12,90	0,65	29,00	0,07	42,17	55,15	1177,60	956,45
Quimifol P30W	11,60	ND	58,09	ND	3,42	202,62	305,41	97,98
Ridomil Gold MZ	558,52	813,58	ND	ND	27,16	42,72	151295,06	730419,14
Superstar	27,78	10,62	27,17	0,10	18,17	52,37	429,07	1597,45

[pc]: Produto comercial. ND: Não detectado. Fonte: Sousa (2017) e bula dos insumos.

Dentre os insumos mais utilizados no cultivo da alface, a Cama de aviário, Farinha de ossos, Heringer, Marisa 12, Microplus, Quimifol Boro dez, Quimifol P30W, Ridomil Gold e Superstar foram os que apresentaram a maior diversidade de metais pesados, sendo que destes, dois insumos são considerados adubos orgânicos (Cama de aviário e Farinha de ossos). A adubação mineral solúvel em água envolve insumos, geralmente formulados, que são aplicados no plantio, em cobertura ou pulverizados diretamente nas plantas, os quais são comercializados nas lojas agropecuárias da região em escalas consideráveis, muitas vezes sem prescrição baseada em análise de solo e das plantas (Informação pessoal).

Com base na concentração e na quantidade média de cada produto utilizado em um ciclo da cultura da alface, foi calculada a estimativa do aporte médio de metais pesados via insumos minerais e orgânicos. Para a adubação total (mineral+orgânica), considerou-se a soma das quantidades aportadas de insumos orgânicos e minerais utilizados no cultivo.

3.4.2. Coleta e Preparo das Amostras de Solo para Análise

A quantidade de pontos coletados em cada propriedade, foi definido com base na extensão cultivada, de modo a alcançar uma maior representatividade do terreno. A coleta foi realizada sempre em locais com cultivo de alface, sendo cada ponto georreferenciado com a utilização de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650.

Foram amostrados um total de 124 pontos nas 18 propriedades produtoras de alface (Anexo I). As amostras foram coletadas nas profundidades de 0-20 cm representando a região rizosférica das plantas e 20-40 cm representando a região abaixo da rizosfera, totalizando 248 amostras de solo. Nessas amostras foram determinados os atributos químicos e físicos (granulometria) do solo.

O solo foi seco ao ar, destorroado, peneirado com peneira de malha de 2 mm (nº10 ABNT) e homogeneizado para a determinação de seus atributos químicos. As amostras de solo foram maceradas em almofariz de ágata e peneiradas com peneira de malha de 0,150 mm, para a determinação dos teores pseudotais de nutrientes e metais pesados.

3.4.3. Análise Química e Granulométrica do Solo

A determinação do pH em água, cátions trocáveis (Ca, Mg, K e Na), fósforo assimilável (P), alumínio trocável (Al), acidez potencial (H+Al), carbono orgânico total (CO), matéria orgânica (MO), soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC) e determinação da granulometria, foram realizadas de acordo com o Manual de Análise de Solo Embrapa (TEIXEIRA et al., 2017).

A fração biodisponível dos elementos Fe, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e Mn foi determinada através da extração com o extrator Mehlich I (H_2SO_4 0,025N+HCl 0,05N), na proporção de 1:10.

As amostras de solo macerado foram pesadas em triplicata, totalizando 744 amostras, as quais foram digeridas adotando-se o método 3050B, postulado pela USEPA (1996), para a determinação dos teores pseudototais dos elementos Ca, Mg, Na, K e P, Mn, Ni, Fe, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Zn e Al. Para isso, foram pesados em balança digital de precisão, aproximadamente 1g de cada amostra, sendo as mesmas colocadas em tubo de digestão tipo pyrex com funil de vidro sobre, para evitar perda de gases, sendo os tubos levados para bloco digestor sob temperatura de 95 ± 5 °C onde adicionou-se 5 ml de HNO_3 (VETEC 65%), ficando por aproximadamente 15 minutos. Em seguida adicionou-se mais 10 ml de HNO_3 (VETEC 65%) lavando-se as paredes do tubo de digestão, deixando-as por 2 horas no bloco digestor á 95 ± 5 °C. Após esse tempo, as amostras foram retiradas do bloco digestor e após frias adicionou-se 2 ml de água destilada e deionizada, e 8 ml de H_2O_2 (VETEC 30%), voltando as amostras para o bloco digestor por 2 horas a 95 ± 5 °C. Em seguida, adicionou-se 10 ml de HCl (VETEC 37%), deixando-se por aproximadamente 30 minutos no bloco

digestor à mesma temperatura (95 ± 5 °C). Após a digestão, as amostras foram retiradas do bloco digestor e avolumadas a 50 ml com água destilada e deionizada, filtradas em papel de filtro (filtração lenta) e armazenadas em frascos de polietileno devidamente identificados.

O controle de qualidade das análises foi realizado com amostras "Branco" (todas as soluções utilizadas) a cada 40 amostras digeridas, para que pudesse quantificar a presença de alguma contaminação presente nos regentes utilizados. Foram ainda digeridas amostras do material certificado SRM 2709a *San Joaquin Soil, EUA* (NIST, 2003), certificado pelo *National Institute of Standards and Technology*, sendo utilizada, posteriormente, a média das mesmas na avaliação da taxa de recuperação. Contudo, os teores dos elementos do material de referência são determinados com base em métodos de extração do teor total, com a utilização de ácido fluorídrico ou fluorescência de raios X, método não destrutivo (NIST, 2003).

Segundo Biondi et al. (2011), o cálculo da recuperação de elementos digeridos por métodos de extração parcial (pseudototal), podem ser realizados com base nos valores médios certificados do lixiviado (*leachable concentrations*). No presente estudo, foi utilizada a recuperação baseada nos valores certificados totais e de lixiviados. Os valores lixiviados foram empregados no cálculo da recuperação de elementos em decorrência da utilização dos ácidos nítrico e clorídrico (extração parcial).

A determinação do teor de P pseudototal nos extratos foi realizada utilizando-se o método colorimétrico com metavanadato e leituras em espectrofotômetro de luz visível. Para leitura do teor de P, foram preparadas soluções de metavanadato de amônio a 0,25% e de molibdato de amônio a 5,0%, as quais foram misturadas em partes iguais e homogeneizadas para posterior adição de 2 ml deste reativo em 1 ou 2 ml de cada extrato digerido, juntamente, com 3 ou 4 ml de água destilada (de acordo o maior ou menor teor de P das amostras, respectivamente) sendo colocadas em cubetas de vidro borosilicato, as quais foram acopladas no espectrofotômetro em comprimento de onda ajustado à 420 *nm*.

O teor de Na e K nos extratos, foi determinado por espectrofotometria de chama. O procedimento para leitura de K, em decorrência dos elevados teores, consistiu em pipetar uma alíquota de 2 ml do extrato de digestão em copo descartável, completando o volume até 20 ml com água destilada e deionizada, colocando esta solução para ser aspirada pelo fotômetro de chama. A determinação do Na, consistiu em colocar o extrato digerido sem diluição, diretamente para ser aspirado pelo espectrofotômetro de chama, obtendo o teor do elemento.

Os macronutrientes cálcio e magnésio, e metais pesados do extrato, assim como a fração biodisponível dos elementos foram quantificados por espectrometria de absorção atômica em equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Varian SpectrAA 55B.

3.4.4. Obtenção do Índice de Poluição do Solo

O enriquecimento ou empobrecimento do solo em relação à presença de algum contaminante pode ser verificado através do índice de poluição (IP) (KHAN et al., 2008). O IP foi calculado por meio da razão entre a concentração do metal na amostra de solo coletada nas propriedades produtoras de alface e a concentração de referência do metal pesado estabelecido para a região. Os resultados obtidos foram classificados nas seguintes categorias: $IP \leq 1$ (não contaminado); $1 < IP \leq 3$ (baixa contaminação); $3 < IP \leq 5$ (moderada contaminação); e $IP > 5$ (severa contaminação) (WU, et al., 2015).

No presente estudo, os índices de poluição (IP) dos metais pesados Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr foram calculados com base nos Valores de Referência de Qualidade (VRQ's) estabelecidos por Lima et al. (2018) para a região serrana do estado do Rio de Janeiro, que é de: Cu=18 mg kg^{-1}, Ni=17 mg kg^{-1}, Cd=0,0473 mg kg^{-1}, Pb=29 mg kg^{-1}, Zn=51 mg kg^{-1}, Co=11 mg kg^{-1} e Cr=43 mg kg^{-1}.

3.4.5. Coleta e Preparo das Plantas de Alface para Análise

Nas 18 propriedades produtoras selecionadas, foram coletadas 124 plantas de alface, removendo-as rente do solo com uma pá reta, sendo as mesmas separadas em folhas e raízes, totalizando 248 partes (amostras). Posteriormente, as amostras de planta, foram lavadas em água corrente para remoção da terra. O excesso de umidade foi retirado com papel absorvente, sendo as amostras armazenadas em sacos de papel devidamente identificados.

As amostras de folhas e raízes foram pesadas, obtendo-se a massa fresca, sendo em seguida, secas em estufa de circulação forçada a 65°C até atingirem peso constante, para serem pesadas novamente, para obtenção da massa seca. 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.

3.4.6. Análise Química das Plantas de Alface

Para a determinação dos teores totais dos elementos Ca, Mg, Na, K, P, Mn, Ni, Fe, Cd, Cr, Co, Cu, Pb e Zn, o material vegetal da alface foram pesados em tripilcata, totalizando 744 amostras, as quais foram digeridas adotando o método 3050 postualado pela USEPA (2008). Para isso, foi pesado aproximadamente 1g de cada amostra, sendo as mesmas depositadas em tubo de digestão tipo pyrex, 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, juntamente com 5 ml de HNO_3 (VETEC 65%) por um tempo de 15 minutos. Após esse tempo, foram adicionados mais 10 ml de HNO_3 (VETEC 65%), 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 H_2O_2 (VETEC 30%), avolumando-se com água destilada e deionizada para 50 ml após o término da efervescência promovida pelo H_2O_2, sendo os extratos filtrados em papel filtro (filtração lenta) e armazenados em frascos de polietileno, devidamente, identificados.

O controle de qualidade das análises do tecido vegetal, foi realizado com amostras "Branco" (todas as soluções utilizadas sem amostra vegetal) a cada 40 amostras digeridas, para que pudesse quantificar a presença de alguma contaminação presente nas soluções. Foram ainda digeridas amostras do material certificado SRM 1573a, *Tomato Leaves* certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 1993), sendo utilizada, posteriormente, a média das mesmas na avaliação da taxa de recuperação.

O P no extrato foi determinado por colorimetria, o Na e K por espectrofotometria de chamas. As concentrações de Ca e Mg e os metais pesados Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Fe e Zn nos extratos vegetais, foram determinadas por espectrometria de absorção atômica em equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Varian SpectrAA 55B.

Com base nas concentrações e quantidade de massa seca, foram calculadas as quantidades acumuladas de nutrientes e metais pesados nas folhas e raízes das plantas. A estimtiva das quantidades extraídas dos elementos por hectare, durante o ciclo da cultura, foi calculado considerando-se o espaçamento adotado pela maioria dos produtores.

3.4.7. Qualidade das Plantas de Alface para Consumo

A partir dos teores de metais pesados determinados na massa seca das plantas de alface, foi calculado o índice de translocação (IT) de Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas, por meio da razão entre a quantidade acumulada nas folhas e a quantidade total acumulada na planta (folha+raiz) (ABICHEQUER e BOHNEN, 1998).

Foi calculado também, a concentração dos metais pesados Cd, Pb e Cu "*in natura*" nas folhas das plantas de alface, a partir dos teores de metais determinados na massa seca, e a umidade das folhas, comparando os resultados com os limites máximos toleráveis

estabelecidos pela ANVISA (1998 e 2013) e União Européia (EUROPEAN COMMISSION - n° 1881/2006). Para isso, estabeleceu-se quatro classes de contaminação em mg kg^{-1} de massa fresca (baixa, média, alta e muito alta), sendo para Cd: 0,00 - 0,05; 0,06 - 0,09; 0,10 - 0,20 e acima de 0,20. Para Pb: 0,00 - 0,075; 0,076 - 0,14; 0,15 - 0,30 e acima de 0,30. Para o Cu: 0,0 - 2,5; 2,6 - 4,9; 5,0 - 10,0 e acima de 10. Após classificadas as plantas, calculou-se a percentagem correspondente dentro de cada faixa de contaminação.

3.4.8. Estimativa de Ingestão Diária Aceitável de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Alface

O risco à saúde humana pela ingestão de Cd, Pb e Cu através do consumo de alface, foi avaliado sob 3 cenários de contaminação (mg kg^{-1}) das plantas para cada elemento, sendo para Cd: 0,05; 0,10 e 0,30; Pb: 0,075; 0,15 e 0,30; e Cu: 2,5; 5,0 e 10,0. O valor de consumo diário estabelecido foi de 130g para adultos e 52g para crianças. O peso corpóreo utilizado, foi de 22 kg para crianças de até 10 anos, e 72 kg para adultos maiores de 20 anos, valores referentes à média nacional (IBGE/SIDRA, 2019).

Os valores de ingestão diária dos elementos Cd, Pb e Cu foram comparados com o limite máximo aceitável por kg de massa corporal estipulado pela JECFA, que é de 0,001 mg kg^{-1} para Cd e 0,5 mg kg^{-1} para Cu. Para o Pb, o limite máximo diário estabelecido pela JECFA e utilizado nesse estudo foi de a 0,009 mg kg^{-1} para crianças e 0,003 mg kg^{-1} para adultos.

3.4.9. Coleta e Preparo das Amostras de Solo para Análise

Os resultados dos atributos do solo foram submetidos à correlação de Pearson a 5% e 1% de significância, através do programa estatístico SAS (SAS, 2010). Para o estabelecimento do grupo em que melhor se enquadraria as amostras, foram utilizadas funções discriminantes estabelecidas por Lima et al. (2018) que empregam as variáveis pH, Mg, Fe e Mn. O teste de validação cruzada na análise discriminante foi realizado para selecionar o número de grupos mais apropriados. As amostras foram agrupadas utilizando-se o método de Ward com a distância euclidiana como medida de similaridade utilizando o índice de poluição (IP) dos metais pesados Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr como grupo de propriedades por meio do programa estatístico SAS (SAS, 2010).

Os resultados dos atributos de solo e plantas obtidos para cada grupo formado, foram avaliados através de padronização (média igual a 0 e variância igual a 1) e também por meio da análise estatística descritiva, utilizando-se de parâmetros de posição e amplitude (média, mediana, valores máximos, mínimos, desvio padrão e erro padrão) através da planilha de cálculo do Microsoft® Office Excel®.

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada entre os metais pesados acumulados nas plantas e os atributos do solo, para que se pudessem identificar quais as principais variáveis contribuíram para a transferência de metais do solo para as plantas. Para isso, foi utilizado o programa estatístico SAS (SAS, 2010).

3.4.10. Modelos Digitais de Relevo e Drenagem

Para elaboração do mapa de litologia da área foi utilizada com base na carta de Geologia e recursos minerais da folha Nova Friburgo SF.23-Z-B-II, estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000 (TUPINAMBÁ et al, 2012), elaborada pelo Programa Geologia do Brasil, da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) em parceria com a Universidade do estado do Rio de Janeiro (Contrato nº 017/PR/2007).

Para a confecção do mapa de solos utilizou-se os dados do relatório realizado pela Embrapa, Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do estado do Rio de Janeiro (CARVALHO FILHO et al., 2003), sendo o nível do mapeamento executado

(escala 1:250.000) razão pelas quais as unidades de mapeamento são constituídas, por associações, compostas usualmente por duas ou três classes de solos.

Para a elaboração do modelo digital de elevação (MDE) da área, foi utilizada a base cartográfica digital do estado do Rio de Janeiro - escala 1:25.000, produzida pela Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em parceria com a Secretaria de estado do Ambiente (SEA). A partir desta base de dados no formato vetorial, com curvas de nível com 10 metros de equidistância, pontos cotados e mapa de hidrografia, foi gerado o MDE com resolução espacial de 30 metros no programa ArcGIS Desktop v.10 utilizando-se a ferramenta "TopotoRaster". Ao final deste procedimento, foram eliminadas as depressões espúrias do modelo por um pós-processamento utilizando-se a ferramenta "FillSink", com o objetivo de deixa-lo hidrologicamente consistente.

A partir do MDE derivou-se o mapa de declividade, que foi elaborado pelo método do ajustamento da superfície, utilizando o módulo *Spatial Analyst Tools*: *Surface*: *Slope* do programa ArcGIS Desktop v. 10.4. Detalhes sobre o algoritmo específico para o cálculo da declividade podem ser obtidos em Burrough (1986).

O mapa de índice de umidade topográfica (*Topographic Wetness Index* - TWI) foi calculado a partir do MDE, utilizou-se o software SAGA GIS (BOHNER et al., 2006) para sua confecção. O TWI calcula a acumulação de água em função da inclinação e área de drenagem/captação (BEVEN e KIRKBY, 1979), onde pixels com maiores valores de TWI possuem maior capacidade de acumulação de água. Por esse motivo teve-se que primeiro calcular a inclinação (*Slope*) e área de drenagem/captação (*Catchment Area*), através da ferramenta *Terrain Analysis*: *Comppund Analyses*: *Basic terrain Analysis*, logo após através da ferramenta *Terrain Analysis*: *Hydrology* calculou-se o TWI.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Solo

A taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência, SRM 2709a *San Joaquin Soil, EUA* (NIST, 2003), obtido pelo método USEPA 3050B, relativo às amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ está apresentada na Tabela 3.

De um modo geral, foram obtidas recuperações satisfatórias acima de 60% para os elementos analisados quando comparados aos valores totais certificados, exceto para o Al e Cr que apresentaram 38% e 55%, respectivamente. Quando comparados aos valores certificados lixiviados, os elementos analisados aparentaram recuperação acima de 95% (Tabela 3).

Tabela 3 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência padrão SRM 2709a - *San Joaquin Soil*, obtido pelo método USEPA 3050B, relativo as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado[1]		Taxa de Recuperação[2]		LD[5]
		Total	Lixiviado	Total[3]	Lixiviado[4]	
	---------- mg kg^{-1} ----------			-------- % -------		mg.L^{-1}
Cu	41,06	33,9 ± 0,5	27	121	152	0,02
Ni	83,23	85 ± 2	66	98	126	0,04
Cd	0,49	0,371 ± 0,002	0,4	131,2	122	0,003
Pb	17,76	17,3 ± 0,1	9,2	102,7	193	0,11
Zn	83,39	103 ± 4	79	81	106	0,04
Co	10,06	12,8 ± 0,2	10	79	101	0,01
Cr	71,95	130 ± 9	53	55	136	0,02
Fe	39325,40	33600 ± 700	24000	117	164	0,53
Mn	407,46	529 ± 18	420	77	97	0,02
Al	27773,10	73700± 1600	16000	38	174	1,18
Ca	11831,49	19100 ± 900	12000	62	99	0,75
Mg	9685,47	14600 ± 200	10000	66	97	0,11

[1] Teores totais e lixiviados certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Tecnology*.
[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).

3.5.2. Aporte de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Alface

A carga dos metais pesados Co, Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn e Mn aportada ao solo no cultivo de um ciclo de alface via insumos orgânicos, minerais e total (orgânico+mineral), está apresentada na Figura 3. O maior aporte de metais pesados no cultivo da alface ocorreu via adubação orgânica, representando contribuição percentual para os elementos Co, Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn e Mn na ordem de 89%, 82%, 84%, 79%, 81%, 91%, 73% e 72%, respectivamente, quando comparado à adubação mineral (Figura 3).

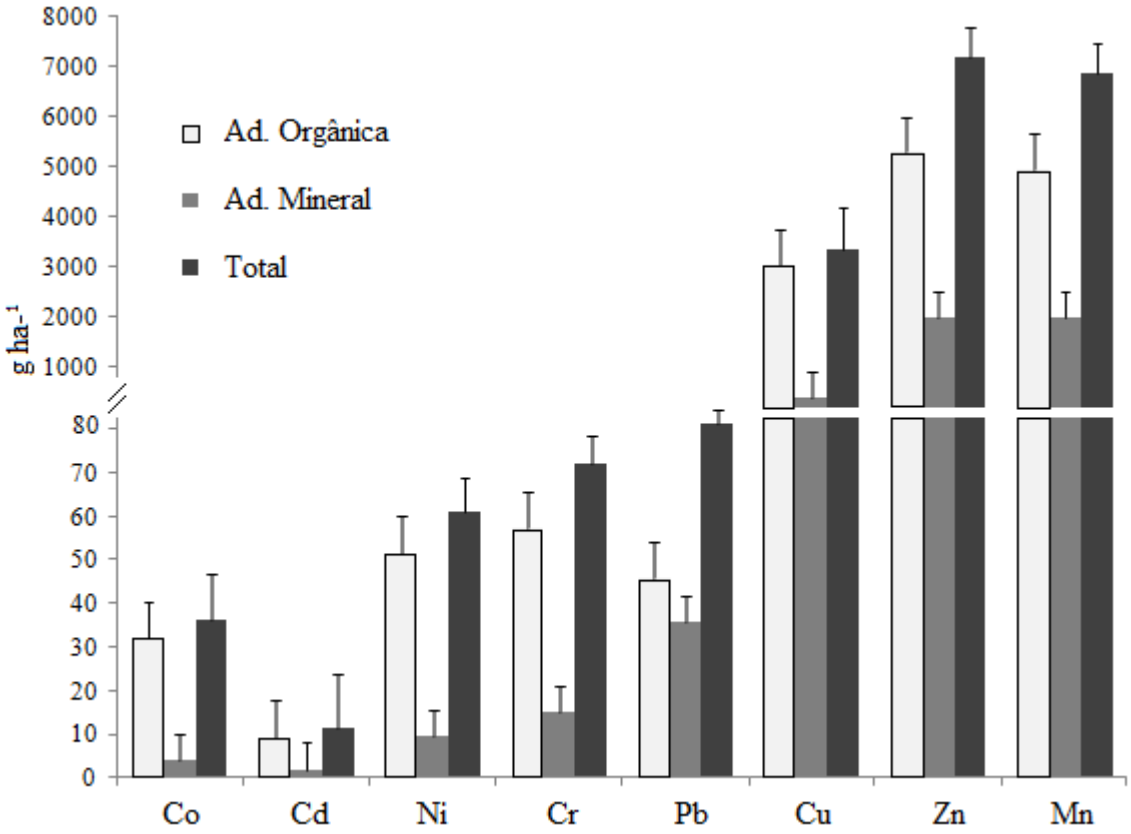


Figura 3 - Aporte de metais pesados (g ha^{-1}) via adubação orgânica, mineral e total (orgânica+mineral) em um ciclo de cultivo da alface.

A maior contribuição em ordem decrescente entre os metais via adubação orgânica (g ha^{-1}) foi a seguinte: Zn (5202,8) >Mn (4868,4) >Cu (2947,2) >Cr (57,10) >Ni (51,42) >Pb (45,67) >Co (31,98) >Cd (9,23). A adubação mineral contribuiu com menores quantidades (g ha^{-1}) de metais, seguindo a seguinte ordem: Mn (1903,35) >Zn (1885,16) >Cu (303,44) >Pb (35,55) >Cr (14,98) >Ni (9,65) >Co (4,0) >Cd (2,0). Diversos estudos apontam que a aplicação contínua de adubos orgânicos que contenham metais pesados resulta em maior acúmulo destes no solo ao longo do tempo (NING et al., 2017; HATTAB et al., 2019). No entanto, diversos autores ressaltam que o *input* de metais pesados via adubos orgânicos pode variar de acordo com o tipo e origem do produto utilizado (IRSHAD et al., 2013; MALAN et al., 2015; MENG et al., 2016).

De modo geral, os adubos orgânicos e minerais utilizados no cultivo da alface, promoveram um aporte considerável de metais pesados ao solo em apenas um ciclo de cultivo.

3.5.3. Avaliação do Índice de Poluição de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Alface

A análise descritiva com parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos valores do índice de poluição (IP) geral das amostras de solo para os metais pesados Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr estão apresentados na Tabela 4.

Observa-se que o Cd foi o elemento que apresentou o maior índice de poluição (IP), alcançando valor máximo de 16,54 e valor médio de 5,49 dentre os pontos avaliados, demonstrando uma severa contaminação, visto que valores acima de 1 indicando enriquecimento do elemento, possivelmente, por fontes antropogênicas (Figura 3). O Cu

apresentou valor médio de 2,67, indicando uma baixa contaminação, contudo, o valor máximo do índice de poluição de 13,02 indicou tendência a uma contaminação severa por esse elemento também (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do índice de poluição (IP) geral das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ.

Medidas estatísticas	Cu IP	Ni IP	Cd IP	Pb IP	Zn IP	Co IP	Cr IP
Média	2,67	0,75	5,49	0,91	1,23	0,42	0,33
Erro padrão	0,17	0,04	0,24	0,03	0,05	0,03	0,02
Mediana	1,75	0,50	4,94	0,75	0,93	0,22	0,31
Desvio padrão	2,67	0,59	3,75	0,51	0,77	0,47	0,31
Mínimo	0,25	0,01	0,00	0,09	0,25	0,00	0,00
Máximo	13,02	4,00	16,54	2,30	3,68	2,22	1,50

Os valores máximos do índice de poluição para os elementos Ni e Zn foram, respectivamente, de 4,0 e 3,68, enquadrando-se como contaminação moderada. Entretanto, os valores médios entre os pontos avaliados indicaram baixa contaminação para o Zn (1,23) e como não contaminado para o Ni (0,75).

Os elementos Pb, Co e Cr, apresentaram valores médios (0,91; 0,42 e 0,33, respectivamente) e máximos (2,30; 2,22 e 1,50, respectivamente), que indicam a ausência ou uma baixa tendência de contaminação das áreas avaliadas.

Em função da variação desse índice de contaminação pelos metais analisados e objetivando identificar quais os fatores estão associados à contaminação, realizaram-se análise de correlação e o agrupamento considerando a variabilidade do IP.

3.5.4. Análise de Correlação e de Componentes Principais entre o Índice de Poluição e os Atributos do Solo

Na Tabela 5, são apresentados os coeficientes de correlação de Pearson entre o índice de poluição (IP) dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co e as variáveis declividade do terreno (Decl), Na, Ca, Mg e Al trocáveis, acidez potencial (H+Al), pH em água, capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7, matéria orgânica (MO), teor total de argila (ArgT), P assimilável, K trocável, ferro (FeT), manganês (MnT) e alumínio (AlT) pseudototais.

Correlações negativas e significativas foram verificadas entre declividade (Decl) da área e o CuIP (-0,61**), PbIP (-0,30), ZnIP (-0,43**) e CoIP (-0,49**), sugerindo que áreas de maior declividade têm menor contaminação por esses metais (Cu, Pb, Zn e Co) (Tabela 5).

Nas mesmas áreas declivosas, maior acidez potencial (H+Al) (0,41**), Al trocável (0,31**), CTC (0,23**), P assimilável (0,13**) e AlT (0,17**) no solo foram evidenciados pelas correlações significativas e altamente positivas, assim como também foram verificadas correlações negativas com Ca (-0,31**), Mg (-0,21**), MnT (-0,65**), pH (-0,58**), indicando que tais áreas (mais declivosas) apresentaram-se mais ácidas, com menores concentrações dos elementos Ca, Mg, MnT, e maior teor de P assimilável, que possivelmente deve ter sido adicionado ao solo via adubações fosfatadas.

O índice de poluição (IP) de diversos metais apresentou correlação significativa com os teores de FeT, MnT e AlT, indicando uma possível associação à óxi-hidróxidos de Fe, Mn e Al. De acordo com Costa et al. (2012), os óxi-hidróxidos de Fe, Mn e Al apresentam elevada superfície específica e diferentes sítios de adsorção, proporcionando adsorção de metais pesados no solo na forma de revestimentos.

Tabela 5 - Matriz de correlação de Pearson entre o Índice de Poluição (IP) dos metais (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co) e os atributos do solo (Decl, Na, Ca, Mg, H+Al, Al, CTC, pH, Corg, P, K, ArgT, FeT, MnT e AlT) das propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ.

	Cu IP	**Ni IP**	**Cd IP**	**Pb IP**	**Zn *IP***	**Co *IP***	**Decl**	**Na**	**Ca**	**Mg**	**H+Al**	**Al**	**CTC**	**pH[1]**	**MO**	**PT**	**KT**	**ArgT**	**FeT**	**MnT**	**AlT**
Cu IP	1																				
Ni IP	**0,34****	1																			
Cd IP	-0,09	0,03	1																		
Pb IP	**0,22****	**0,18****	-0,085	1																	
Zn IP	**0,73****	**0,23****	**-0,23****	**0,26****	1																
Co IP	**0,76****	**0,37****	**-0,22****	**0,25****	**0,77****	1															
Decl	**-0,61****	0,05	0,04	**-0,30****	**-0,43****	**-0,49****	1														
Na	**0,13***	-0,06	**0,13***	**-0,21****	**0,37****	**0,13***	-0,04	1													
Ca	**0,38****	**0,15***	**0,47****	-0,05	**0,19***	**0,14***	**-0,31****	**0,40****	1												
Mg	0,06	-0,09	**0,46****	-0,08	-0,08	-0,05	**-0,21****	**0,34****	**0,64****	1											
H+Al	**-0,35****	**-0,13***	-0,02	**0,16***	0,01	**-0,22****	**0,41****	-0,01	**-0,28****	**-0,24****	1										
Al	**-0,20****	-0,08	-0,03	-0,01	-0,12	-0,07	**0,31****	-0,01	**-0,32****	-0,11	**0,26****	1									
CTC[1]	**-0,17****	-0,08	**0,25****	0,09	0,10	-0,15	**0,23****	**0,31****	**0,29****	**0,25****	**0,82****	0,10	1								
pH[2]	**0,43****	0,01	-0,08	0,06	**0,35****	**0,42****	**-0,58****	0,06	**0,33****	**0,25****	**-0,48****	**-0,46****	**0,26****	1							
MO	-0,08	0,10	0,05	**0,31****	-0,11	-0,12	0,10	**-0,14***	0,07	-0,11	**0,43****	0,01	**0,41****	**-0,27****	1						
P	-0,12	0,02	**0,61****	**-0,33****	**-0,27****	**-0,27****	**0,13***	**0,28****	**0,40****	**0,42****	**-0,33****	-0,09	-0,06	**-0,14***	-0,11	1					
K	0,04	-0,02	-0,08	**-0,18****	**-0,18****	0,10	-0,04	**0,60****	0,12	0,12	-0,04	-0,03	**0,17****	**0,19****	-0,10	0,08	1				
ArgT	**-0,47****	0,05	0,08	**0,19****	**-0,38****	**-0,41****	**0,48****	**-0,17****	**-0,19****	-0,11	**0,57****	**0,15***	**0,44****	**-0,47****	**0,37****	**-0,14***	**-0,20****	1			
FeT	**-0,25****	**-0,20****	**-0,23****	0,05	-0,04	**-0,15***	0,10	**-0,17****	**-0,24****	**-0,33****	**0,45****	-0,07	**0,25****	-0,10	**0,25****	**-0,44****	**-0,14***	**0,59****	1		
MnT	**0,59****	-0,06	**-0,42****	**0,30****	**0,72****	**0,70****	**-0,65****	0,06	0,04	**-0,18****	-0,07	**-0,17****	-0,09	**0,45****	-0,02	**-0,51****	0,03	**-0,30****	**0,30****	1	
AlT	**-0,18****	0,01	0,09	**0,38****	**-0,35****	**-0,27****	**0,17****	**-0,40****	**-0,21****	**-0,23****	**0,17****	0,03	-0,02	**-0,33****	**0,28****	-0,06	**-0,40****	**0,52****	**0,29****	**-0,19****	1

** Significância a 1% de probabilidade; * Significância a 5% de probabilidade; [1]pH em água.

Correlações significativas e positivas entre o PbIP com o AlT (0,38**), MnT (0,30**), ArgT (0,19**), MO (0,31**) e H+Al (0,16**), e negativas com P assimilável (-0,33**) e K trocável (-0,18**) foram observadas, indicando que a presença do Pb está, possivelmente, associada ao solo e a óxidos de Mn e Al, e à matéria orgânica, e não aos processos de adubação mineral com utilização de adubos solúveis como os fosfatos.

Conforme discutido, anteriormente, a principal fonte de adubação orgânica para os produtores é a cama de aviário, a qual apresentou Pb em sua composição, sendo utilizada em quantidades consideráveis nos cultivos. Dessa forma, podemos considerar que a contaminação por Pb possivelmente está associada a esse insumo, demonstrando um caráter antropogênico.

Os índices de poluição de Cu (CuIP), Zn (ZnIP) e Co (CoIP) se correlacionaram positivamente e significativamente com Ca (0,38**; 0,47**; 0,14**, respectivamente) e pH (0,43**; 0,35**; 0,42**, respectivamente), indicando forte influência do aumento dos metais Cu, Zn e Co em áreas com maiores teores de Ca, e pH mais elevado. Lima et al. (2018), objetivando determinar o teor natural de metais pesados em solos da região serrana do estado do Rio de Janeiro, também verificaram correlação positiva entre o pH e os atributos do solo, assim como para alguns metais (Mn, Zn, Co e Cu).

O IP para Zn correlacionou-se negativamente com P assimilável (-0,27**), K trocável (-0,18**), ArgT (-0,38**) e AlT (-0,35**), e altamente positiva com MnT (0,72**), evidenciando que o Zn está possivelmente associado aos óxi-hidróxidos de Mn do solo, ou seja, ao material litogênico. O IP para Ni correlacionou-se de forma positiva e significativa com Ca (0,15*) e de forma negativa com H+Al (-0,13**) e AlT (-0,20**), estando possivelmente relacionada sua presença, a adição de adubos e corretivos ao solo.

Correlações elevadas e positivas, também foram verificados entre os CuIP (0,59**), CoIP (0,70**) e o MnT, e negativas entre FeT (CuIP= -0,25** e CoIP=-0,15**), indicando que possivelmente a presença desses metais estão mais associadas aos minerais secundários como óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de manganês, apresentando a mesma origem geoquímica (COSTA et al., 2012).

Apenas o CdIP apresentou correlação significativa e negativa (-0,42**) com o MnT. Correlações significativas e negativas também foram observadas entre CuIP (-0,25**), NiIP (-0,20**), CdIP (-0,23**) e CoIP (-0,15**), e o FeT.

O CdIP correlacionou-se ainda, negativamente com FeT (-0,23**), e positivamente e de forma significativa com Ca (0,47**), Mg (0,46**), P assimilável (0,61**) e CTC (0,25**), indicando que sua presença está ligada aos processos produtivos, como a utilização de fertilizantes, como por exemplo, as adubações fosfatadas que apresentam em sua composição Ca e P, demonstrando que a contaminação por esse metal é essencialmente antropogênica.

A CTC possui papel fundamental na adsorção de metais pesados no solo, visto que os metais podem ser adsorvidos às superfícies das argilas (eletrostáticas ou específicas), favorecendo a reversão da forma adsorvida em forma solúvel no solo (LACKOVIC et al., 2003, COSTA et. al., 2012). Resultados semelhantes de correlações positivas entre a presença de metais e parâmetros de fertilidade do solo foram verificados por Lima et al. (2018) na avaliação de solos na região serrana do Rio de Janeiro.

De acordo com Frierdich et al. (2011) e Costa et al. (2012), óxidos hidróxidos de Fe e Mn por meio de reações de adsorção, oclusão e precipitação levam a distribuição e especiação dos metais pesados principalmente nos solos tropicais altamente intemperizados, explicando as correlações positivas e significativas observadas entre os metais e os teores de Fe e Mn no solo.

Para confirmar as interações entre o índice de poluição (IP) dos metais Cu, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn, Co e Mn, e os atributos do solo, também foi realizada Análise de Componentes Principais, as quais estão apresentadas na Figura 4.

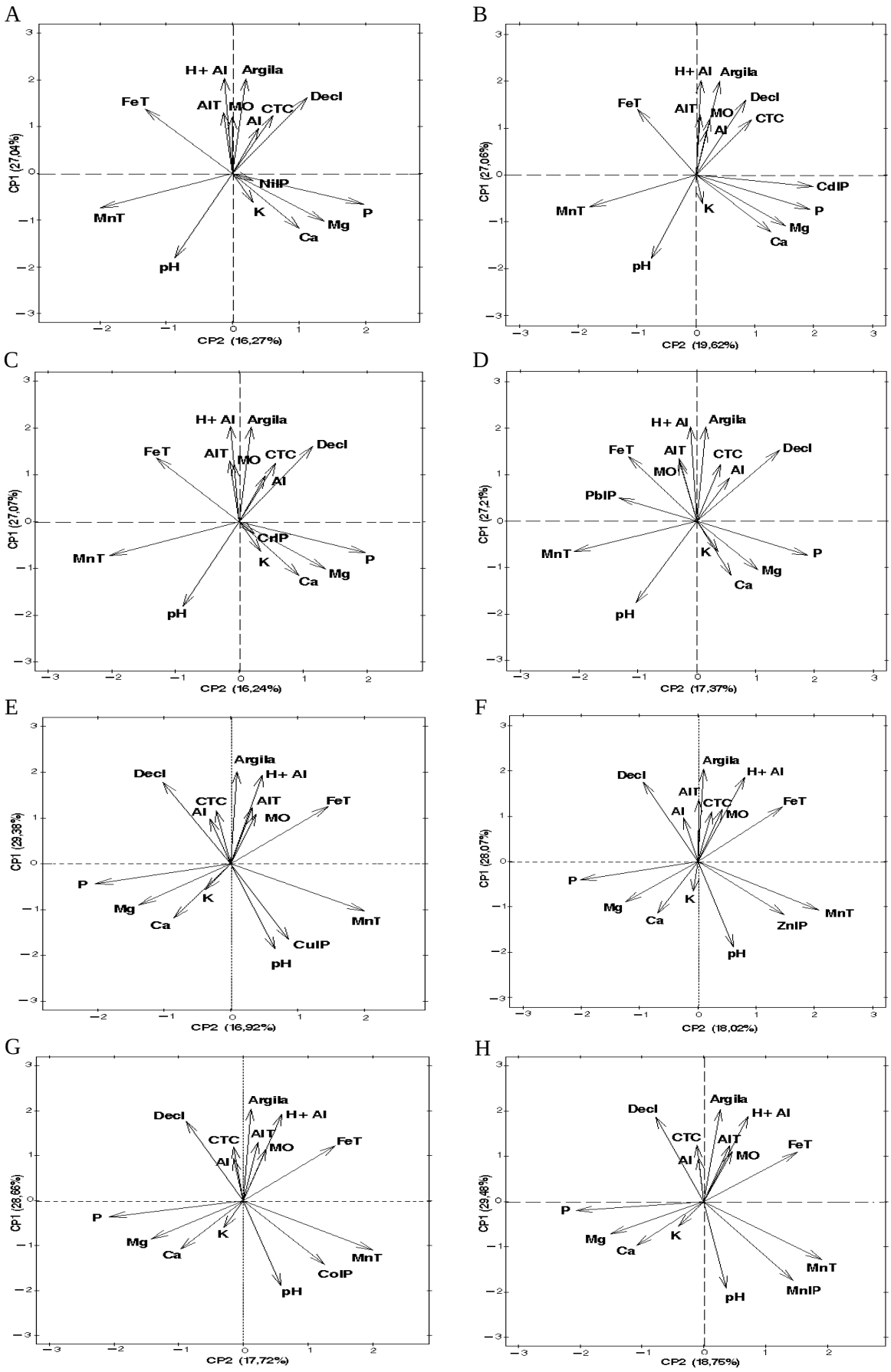


Figura 4 - Análise de componentes principais entre o índice de poluição (IP) dos metais Ni (A), Cd (B), Cr (C), Pb (D), Cu (E), Zn (F), Co (G) e Mn (H), e os atributos do solo.

O IP para Ni (Figura 4A), Cd (Figura 4B) e Cr (Figura 4C) apresentou relação estreita e positiva com P assimilável, e Ca e Mg trocáveis. Assim como, relações menos estreitas e também positivas com CTC, Al trocável e declividade (Decl). Entretanto, relações negativas foram verificadas com FeT e MnT, e pH.

O PbIP (Figura 4D) apresentou relação estreita e positiva com MO, MnT e FeT, e pH. Contudo, relação negativa foi observada com P assimilável, Ca, Mg e K trocáveis, e Decl. O IP para Cu (Figura 4E), Zn (Figura 4F), Co (Figura 4G) e Mn (Figura 4H) apresentaram relação positiva e estreita com o MnT e pH, e também positiva, porém em menor intensidade com Ca, Mg e K trocáveis. Relações negativas foram verificadas com FeT, AlT, MO e Decl.

Esses resultados, ratificam os verificados anteriormente pela análise de correlação, indicando que a presença de Ni, Cd e Cr no solo, estão possivelmente relacionados à ação antropogênica por meio das adubações minerais. A presença de Pb no solo provavelmente está relacionado ao material litogênico e principalmente pela aplicação de adubos orgânicos, demonstrando um caráter litogênico e antropogênico. E que os metais Cu, Zn, Co e Mn estão supostamente relacionados à ação antropogênica, por meio das adubações minerais.

3.5.5. Análise de Agrupamento das Amostras de Solo

Com base no índice de poluição (IP) dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Cr e Co, realizou-se a análise de agrupamento, buscando a formação de grupos mais homogêneos, visando identificar os fatores que mais contribuíram na contaminação. Para isso, foram utilizados os resultados de 248 amostras de solo das propriedades produtoras de alface. O número de grupos foi determinado utilizando-se como ponto de corte no dendograma, a distância de ligação de 0,025, a qual representa 1,25 vezes o valor do desvio padrão da distância de conexão de todas as observações (MILLIGAN e COOPER, 1985), sugerindo a formação de até dez grupos (Figura 5). Os resultados da análise de agrupamento foram submetidos à validação cruzada pela análise discriminante para avaliar o erro de classificação das amostras entre os grupos sugeridos. Verificou-se uma a taxa de erro inferior a 5% para a formação de dois grupos (1,84%) (Tabela 6).

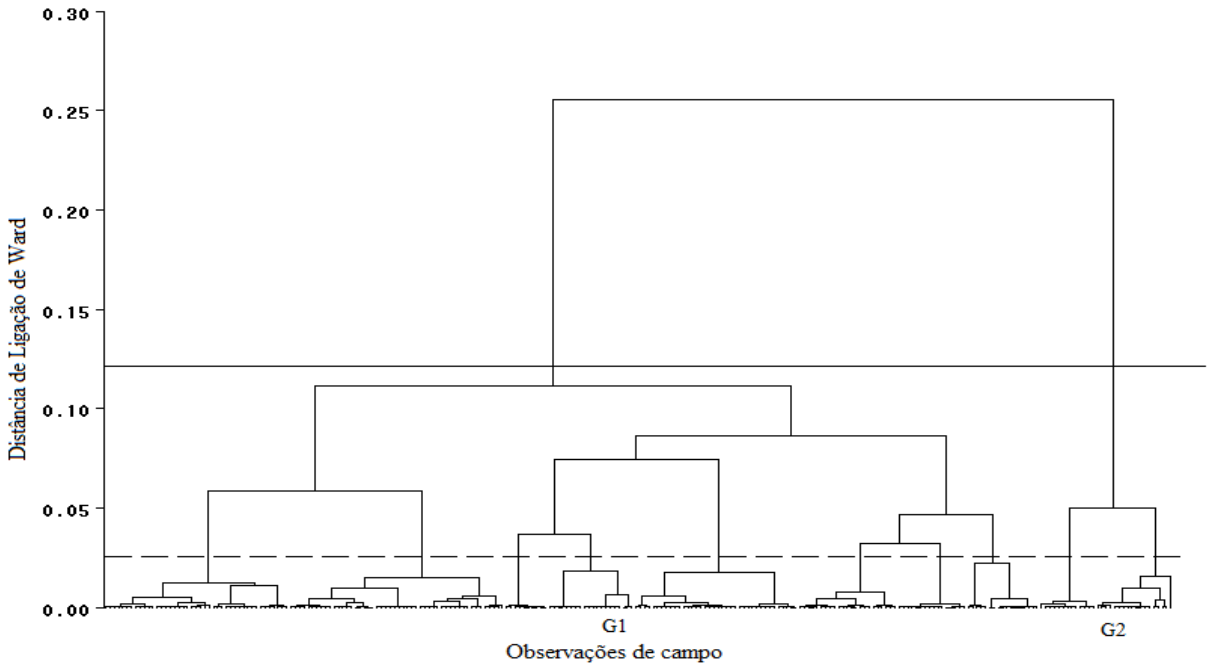


Figura 5 - Dendograma obtido da análise de agrupamento das amostras de solo das propriedades produtoras de alface, pelo método de Ward e distância euclidiana em função do índice de poluição dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Cr e Co.

Tabela 6 - Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward para as amostras de solo das propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	217	31	–	–	–	–	–	–	–	–	1,84%
3	93	124	31	–	–	–	–	–	–	–	5,38%
4	93	68	56	31	–	–	–	–	–	–	4,67%
5	93	30	38	56	31	–	–	–	–	–	4,09%
6	43	50	30	38	56	31	–	–	–	–	4,52%
7	43	50	30	38	56	13	18	–	–	–	2,78%
8	43	50	30	38	39	17	13	18	–	–	1,74%
9	43	50	10	20	38	39	17	13	18	–	2,40%
10	43	50	10	20	38	16	23	17	13	18	2,46%

Estabelecida a formação dos grupos, o Grupo 1 (G1) constituiu-se com 217 amostras e o Grupo 2, com 31 amostras, totalizando 248 amostras. Os dados do índice de poluição (IP) e atributos do solo foram padronizados (média igual a 0 e variância 1) para cada grupo, sendo apresentados na Figura 6.

Observa-se que, de um modo geral, o G1 apresentou a maior parte das amostras com menores teores de Ca e Na trocáveis, maior acidez potencial (H+Al), Al trocável e consequentemente pH mais ácido, além de menores teores de argila e silte (Arg+Sil), e MnT e AlT. No entanto, o G1 indicou maior parte das amostras com maiores teores de P assimilável, K e Mg trocáveis, e FeT. Os teores biodisponíveis na maior parte das amostras estiveram acima dos valores médios para o G1. Ainda neste grupo (G1), a maior parte das amostras apresentaram menor IP para Co, Zn, Pb, Ni e Cu. Contudo, para Cr e Cd, a maior parte das amostras apresentou maior IP (Figura 6).

No G2, a maior parte das amostras apresentou maiores teores de Ca e Mg trocáveis, soma de bases (SB), menor acidez potencial (H+Al), Al trocável, e consequentemente maior pH do solo, além de maiores teores de MnT e AlT. Contudo, menores teores de FeT, P assimilável, K e Mg trocáveis foram verificados na maior parte das amostras. A disponibilidade dos metais para o G2 na maior parte das amostras encontrou-se abaixo da média. Os índices de poluição (IP) de Co, Zn, Pb, Ni e Cu apresentaram-se acima da média para a maior parte das amostras. Somente Cd e Cr indicaram menor IP no G2 (Figura 6).

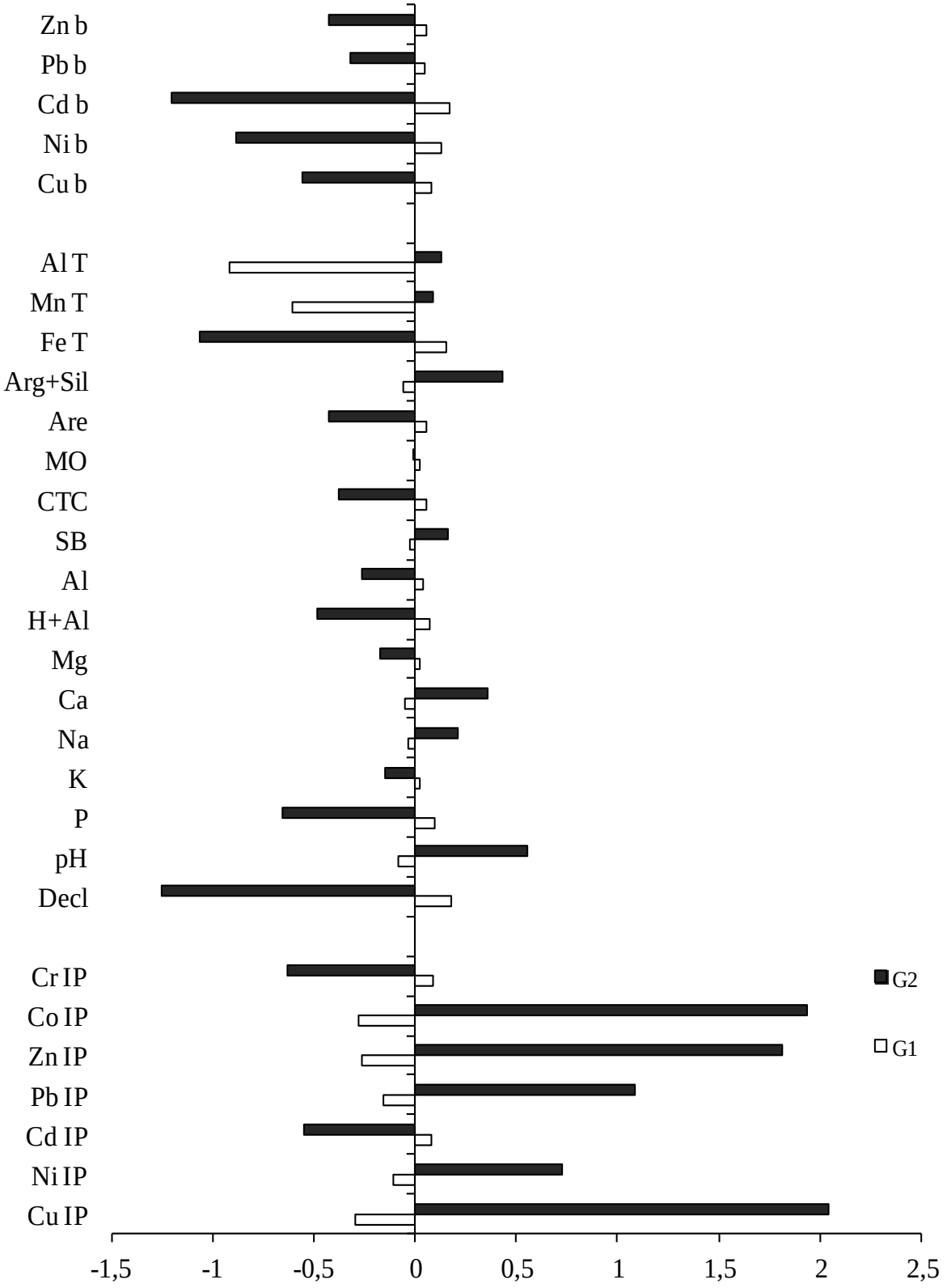


Figura 6 - Concentrações médias padronizadas dos índices de poluição e atributos do solo nos dois grupos (G1 e G2) formados pela análise de agrupamento para as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município Nova Friburgo-RJ. Legenda: b - biodisponível; T - pseudototal; IP - índice de poluição.

O G1 apresentou distribuição dos pontos de coleta em áreas um pouco mais elevadas, com altitude média de 1.081m e máxima de 1.370m; enquanto o G2 situou-se em áreas menos elevadas com média de 1.035m e máxima de 1.078m (Figura 7). O G1 abrangeu ainda, áreas de cultivo, geralmente, situadas em posições do relevo com maior declividade média (12,72%), caracterizadas como moderadamente onduladas (Figura 8), indicando ainda, uma tendência preferencial de escoamento superficial para as áreas abrangidas pelo G2 (Figura 9), que estão localizadas em terrenos com menor declividade média (5,95%), sendo consideradas como um relevo suave ondulado (LEPSCH, et al., 2015).

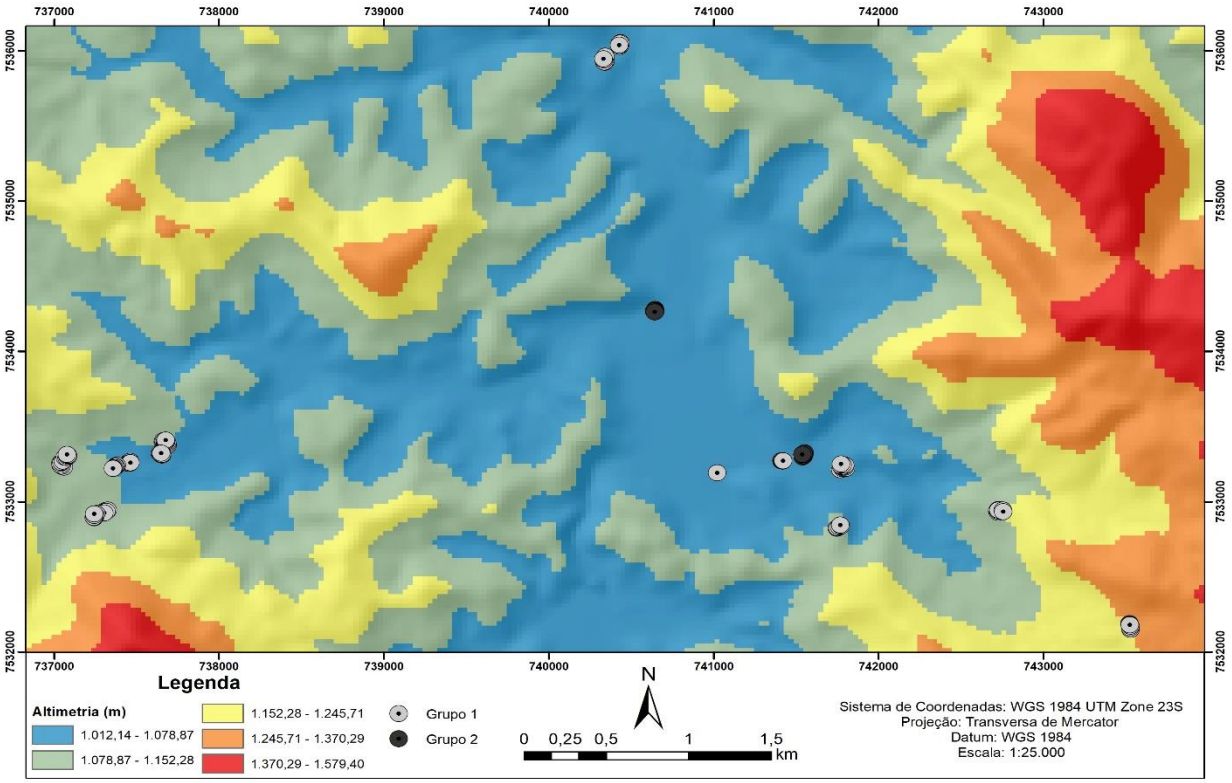


Figura 7 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de altimetria correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

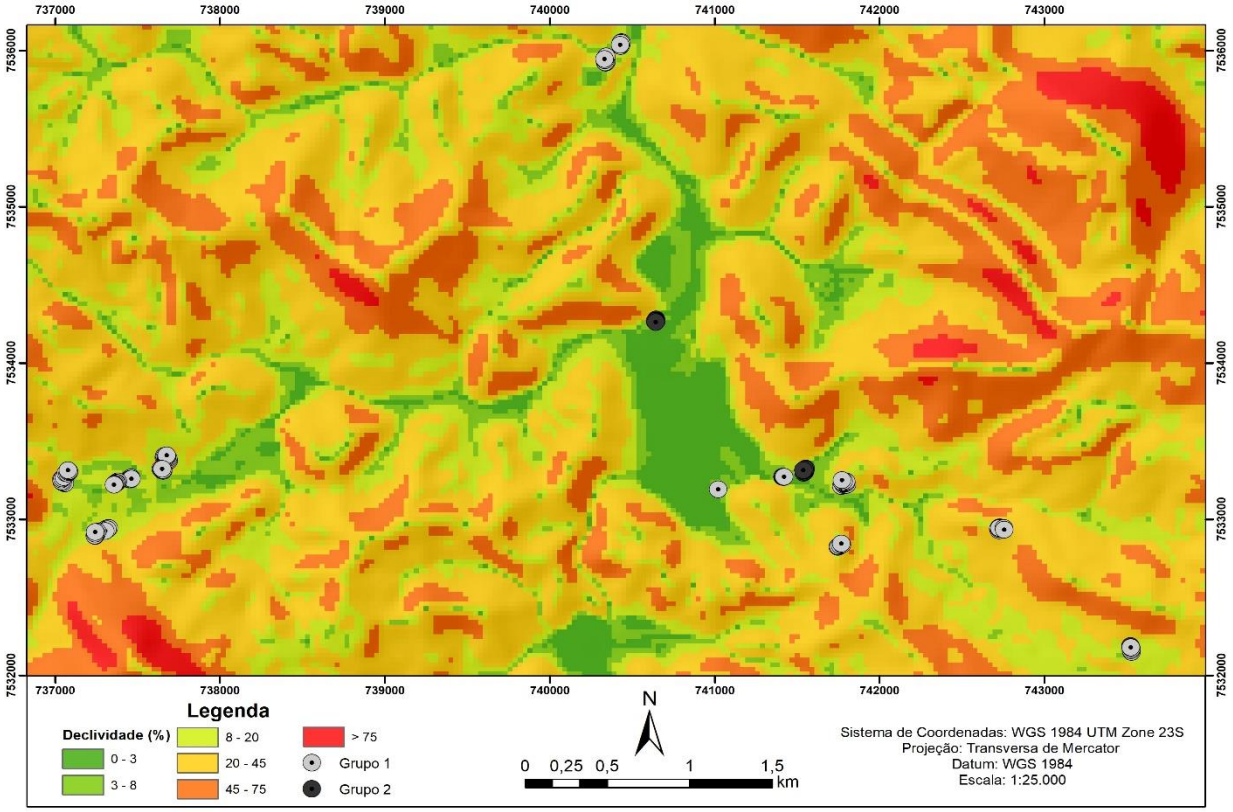


Figura 8 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de declividade correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

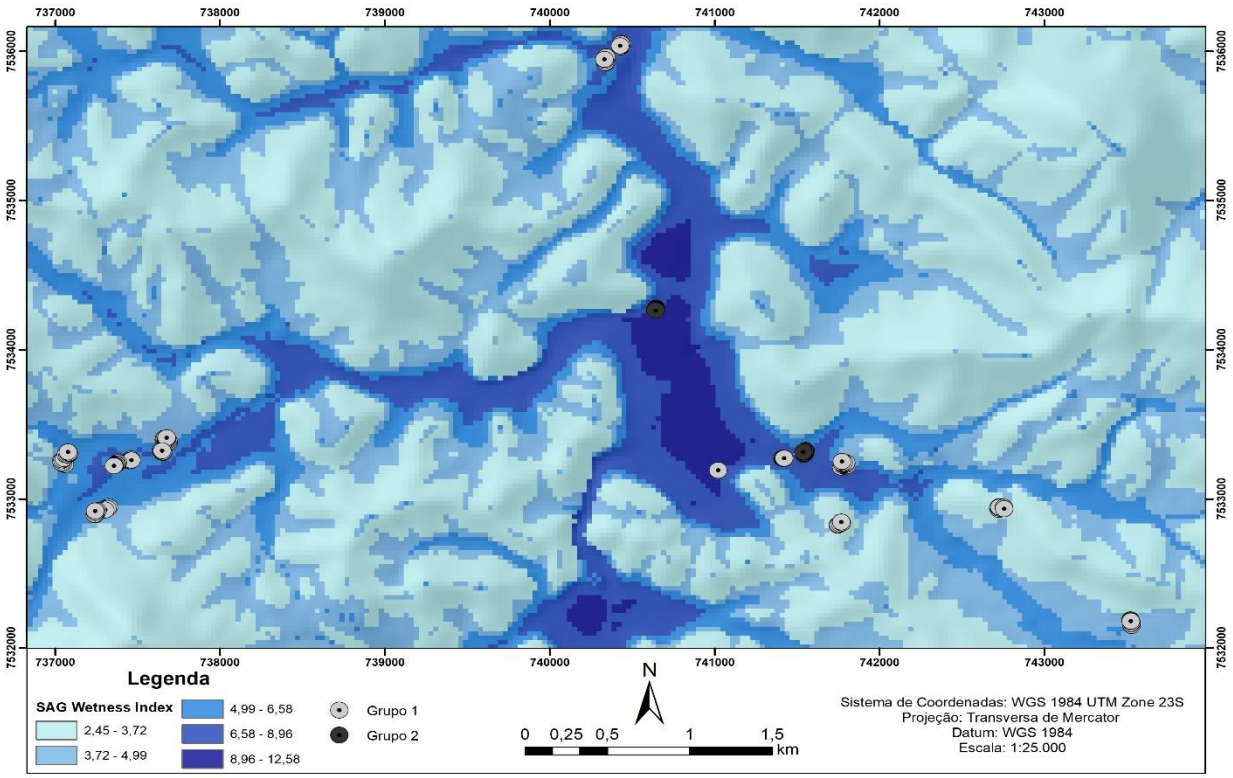


Figura 9 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de índice topográfico de umidade SAGA correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

A formação geológica da região é de rochas graníticas, as quais são pouco sensíveis à erosão, favorecendo o estabelecimento de morros arredondados até elevações mais escarpadas (GRISEL e ASSIS, 2012). As amostras do G1 estão localizadas em litologias formadas principalmente pelo Complexo Rio Negro, Nova Friburgo e Suíte Cordeiro, enquanto as amostras referentes ao G2 estão situadas no Complexo Rio Negro e no Depósito Colúvio Aluvionar (Figura 10) (TUPINANBÁ et al., 2012), onde ocorre a formação de LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico, LATOSSOLO AMARELO Distrófico típico, ambos com textura argilosa ou muito argilosa, CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico, com textura argilosa ou média, GLEISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico, textura argilosa ou muito argilosa, e NEOSSOLO FLÚVICO Tb Distrófico gleico ou típico, textura média ou argilosa/média (Figura 11) (CARVALHO FILHO et al., 2003).

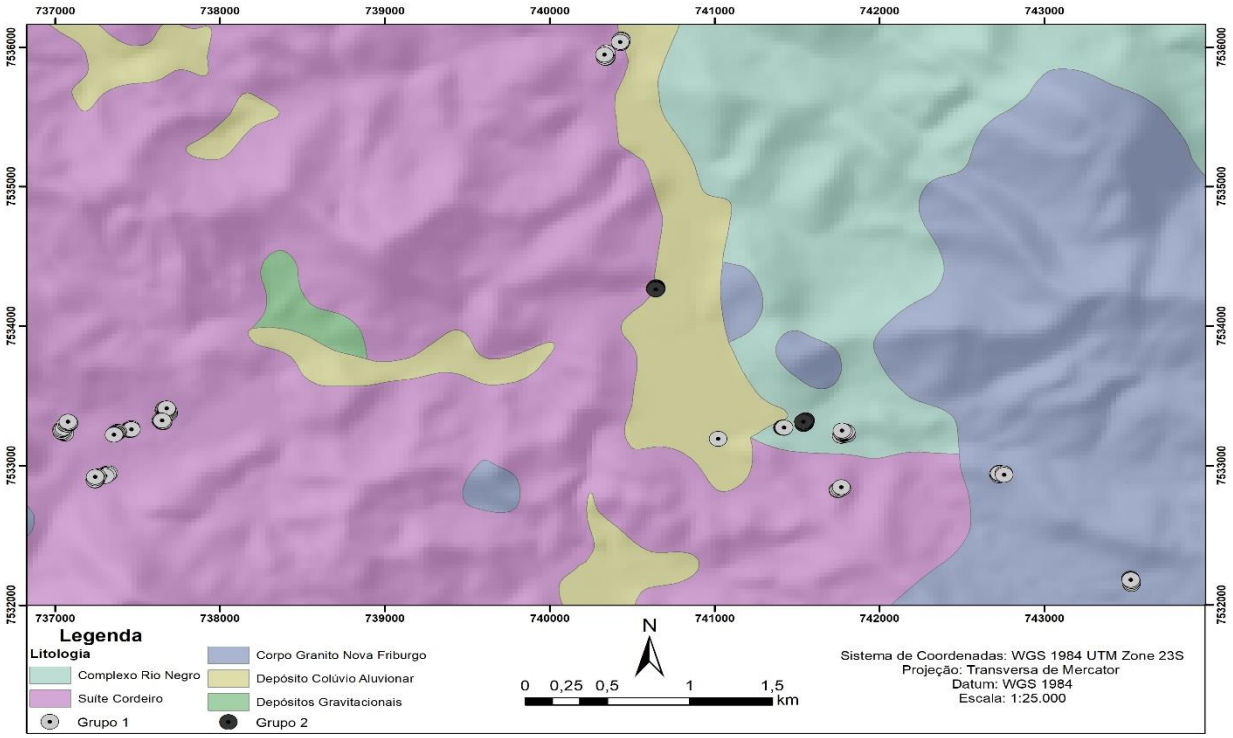


Figura 10 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de litologia correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

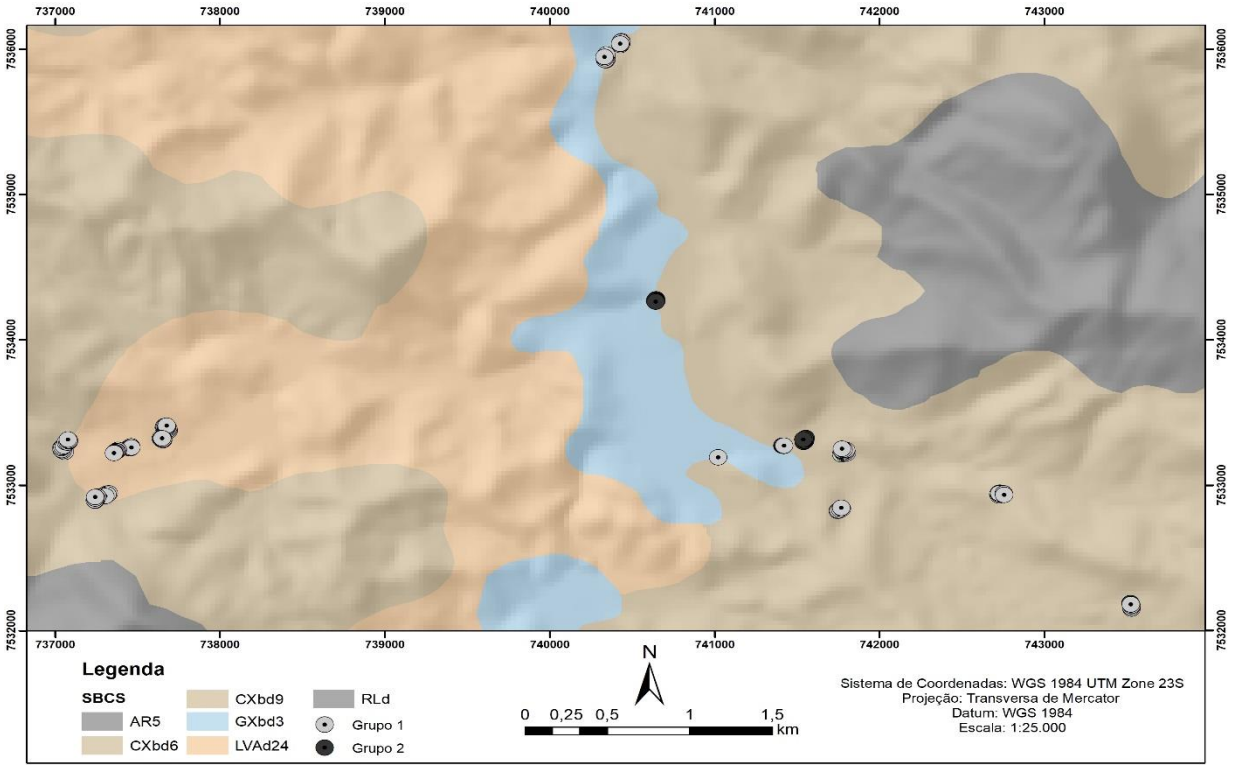


Figura 11 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de solos correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. Legenda: **AR5**:AFLORAMENTOS DE ROCHA+NEOSSOLO LITÓLICO, relevo escarpado e montanhoso (70-30%). **CXbd6**:CAMBISSOLO HÁPLICO+LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO+LATOSSOLO AMARELO, relevo montanhoso e forte ondulado (50-30-20%). **CXbd9**: CAMBISSOLO HÁPLICO + LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO + LATOSSOLO AMARELO, relevo forte ondulado e montanhoso (60-20-20%). **GXbd3**: GLEISSOLO HÁPLICO+NEOSSOLO FLÚVICO, relevo plano (60-40%).**LVAd24**:LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO+ LATOSSOLO AMARELO+CAMBISSOLO HÁPLICO, relevo forte ondulado e ondulado (40-40-20%). **RLd**: NEOSSOLO LITÓLICO+CAMBISSOLO HÁPLICO, relevo escarpado e montanhoso (80-20%).

Os teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores mínimos e máximos dos atributos do solo para os grupos 1 (G1) e 2 (G2) estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Ambos os grupos (G1 e G2) apresentaram elevados teores médios de Fe (FeT), Mn (MnT) e Al (AlT), (Tabela 7 e 8), demonstrando a constituição por teores consideráveis de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. Entre os grupos, o G1 apresentou maior teor médio de Fe (FeT) (35197,11 mg kg^{-1}), enquanto o G2 apresentou maior teor médio de Mn (MnT) (337,87 mg kg^{-1}) e Al (AlT) (55611,19 mg kg^{-1}).

O G1 apontou em média, os menores índices de poluição (IP) para a maioria dos metais analisados, quando comparado ao G2, exceto para Cd e Cr. Apesar do G1 ter apresentado maior CrIP, comparado ao G2, o valor encontrado indica um empobrecimento desse metal no solo.

Destaca-se, que os valores médios abaixo de 1 observados para Ni, Pb, Co e Cr (0,69; 0,83; 0,29 e 0,36; respectivamente) no G1 (Tabela 7), indicam que os teores médios encontrados foram inferiores aos valores de referência estabelecidos por Lima et al.(2018) para a região serrana, havendo assim um empobrecimento desses elementos no solo. Entretanto, o valor médio maior que 1 verificado para Cu e Cd no G1, apontam aumento desses metais no solo. O IP médio de Cu (1,89) no solo foi classificado como baixa contaminação. Contudo, o valor máximo verificado (6,44) pode ser classificado como contaminação severa.

Tabela 7 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), índice de poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentual (r) de metais pesados no grupo 1 (G1) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ.

GRUPO 1	Cu IP	Ni IP	Cd IP	Pb IP	Zn IP	Co IP	Cr IP	Cu b	Ni b	Cd b	Pb b	Zn b	Fe b	Mn b
								mg.kg^{-1}						
Média	1,89	0,69	5,79	0,83	1,03	0,29	0,36	13,12	0,54	0,06	1,25	18,36	139,91	86,19
Erro padrão	0,09	0,04	0,27	0,03	0,04	0,02	0,02	0,78	0,04	0,00	0,08	1,25	12,77	2,91
Mediana	1,50	0,44	5,76	0,69	0,79	0,19	0,36	12,77	0,60	0,06	1,12	16,75	129,65	86,51
Desvio padrão	1,30	0,56	3,91	0,45	0,58	0,30	0,31	4,33	0,22	0,02	0,42	6,98	71,09	16,21
Mínimo	0,25	0,01	0,00	0,09	0,25	0,00	0,00	3,08	0,20	0,02	0,62	9,36	46,05	28,45
Máximo	6,44	2,23	16,54	1,87	2,69	1,28	1,50	20,91	0,85	0,08	2,42	34,47	412,66	111,49
	Cu T	**Ni T**	**Cd T**	**Pb T**	**Zn T**	**Co T**	**Cr T**	**Fe T**	**Mn T**	**Al T**	**Cu r**	**Ni r**	**Cd r**	**Pb r**
	mg.kg^{-1}										%			
Média	29,85	10,18	0,24	23,54	48,04	2,41	14,03	41775,01	110,54	52041,37	43,97	5,32	23,90	5,31
Erro padrão	0,92	0,41	0,01	0,86	2,07	0,17	0,76	1840,16	6,64	1000,62	1,24	0,47	1,45	0,33
Mediana	26,06	9,45	0,23	19,14	41,92	1,99	13,90	31276,10	74,93	51891,55	39,09	3,40	20,13	3,68
Desvio padrão	13,60	5,97	0,16	12,73	30,54	2,43	11,14	27107,28	97,85	14739,99	18,22	6,99	21,29	4,85
Mínimo	7,06	0,00	0,00	2,54	11,06	0,00	0,00	5877,86	16,74	21570,47	9,23	0,00	0,00	0,44
Máximo	88,51	30,62	0,66	53,68	170,63	12,25	39,62	113838,64	401,40	85722,90	70,53	51,77	94,09	27,45
	pH água	**Ca**	**Mg**	**H+Al**	**Al**	**SB**	**CTC**	**Corg**	**MO**	**P**	**K**	**Decl**	**AreT**	**Arg+Sil**
		cmolc.dm^{-3}						%	g.kg^{-1}	mg.kg^{-1}		%	%	
Média	5,49	5,02	1,67	8,88	0,14	7,55	16,43	2,17	37,39	340,64	291,29	12,72	57,17	42,84
Erro padrão	0,03	0,10	0,05	0,26	0,02	0,15	0,26	0,05	0,91	17,38	10,51	0,28	0,73	0,73
Mediana	5,50	5,00	1,50	8,80	0,00	7,22	16,24	2,04	35,17	225,00	275,00	13,45	57,68	42,32
Desvio padrão	0,45	1,52	0,79	3,76	0,29	2,25	3,89	0,78	13,41	256,05	154,85	4,17	10,81	10,80
Mínimo	4,30	1,00	0,30	2,10	0,00	1,96	7,32	0,12	2,07	31,00	66,00	0,00	36,03	8,00
Máximo	6,90	9,50	4,30	19,70	2,60	14,52	26,06	6,49	111,89	1174,00	1286,00	19,65	92,00	63,97

Para Cd, o IP médio indicou severa contaminação, com valor superior médio de 5,79 vezes aos naturais, chegando a valores máximos de até 16,54 vezes, ocorrendo enriquecimento desse metal nas áreas cultivadas com alface. Resultados similares foram observados por Sousa (2017) para os metais Ni, Cr, Cu, Zn e Co em áreas elevadas e com maior declividade cultivadas com tomate na região serrana do estado do Rio de Janeiro. Entretanto, o autor constatou IP médio superior para Cd e Pb, com valores de 19,24 e 2,10; respectivamente. Avaliando solos cultivados com alface irrigada com água residuária, Khan et al. (2008) constataram IP médios maiores aos verificados no presente estudo; com valores para Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Cr na ordem de 3,9; 10,9; 84,0; 18,4; 2,1; 3,0; respectivamente.

De maneira geral, os resultados verificados através do IP para o G1, ratificam os obtidos pela correlação de Pearson, onde o IP de Cd correlacionou-se positivamente com a declividade (Decl) e o teor de P assimilável, e negativamente com pH e MnT (Tabela 5), demonstrando que os adubos fosfatados empregados nos cultivos estão contribuindo para a presença de Cd no solo do G1, localizados em áreas um pouco mais elevadas. O maior CrIP, verificado no G1, quando comparado ao G2, possivelmente também está sendo proveniente das adubações fosfatadas.

Os fertilizantes de forma geral, apresentam-se enriquecidos com alguns metais pesados que podem ser impurezas e/ou provenientes de resíduos industriais (AMARAL-SOBRINHO, et al., 1997; BIZARRO, et al., 2008; NING et al., 2017). Dentre os fertilizantes comumente empregados nos cultivos agrícolas, os fosfatados obtidos por meio de tratamento ácido de rochas fosfatadas (apatitas) ganham destaque pela presença de metais pesados como Cd, Pb e Cr (HUANG e BEMBENEK, 2003; KAUWENBERGH, 2009). Em função do tratamento ácido recebido, o pH próximo ao grânulo dos adubos fosfatados pode apresentar-se muito baixo (1,5 e 2,5), tornando os metais pesados presentes altamente solúveis, móveis e biodisponíveis (AMARAL-SOBRINHO et al, 1992; AYDIN et al., 2010; SPOSITO, 2016).

O grupo 2 (G2) apresentou de forma geral valores de IP superiores aos verificados no G1, para todos os metais, exceto para o Cr e Cd (Tabela 8).Os valores médios de IP para os metais, Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr foram de 8,12; 1,18; 3,44; 1,47; 2,63; 1,32 e 0,14; respectivamente (Tabela 8). Dentre os metais, apenas o Cu apresentou IP médio considerado severo (IP>5). O IP médio para o Cd (3,44) foi considerado moderado e para os metais Ni (1,18), Pb (1,47), Zn (2,63) e Co (1,32) com baixo potencial de contaminação. Apenas o Cr (0,14) apresentou um empobrecimento (IP<1).

Os menores IP de Cd e Cr verificados no G2, possivelmente, estão associados aos menores teores de P assimilável verificado neste grupo, indicando uma menor utilização de adubos fosfatados. Os metais Cu, Zn e Co apresentaram os maiores IP no G2, estando estes metais correlacionados positivamente com o MnT e pH do solo, como já apresentado anteriormente (Tabela 5), indicando que possivelmente a presença desses metais está relacionada a contribuição litogênica, por meio dos processos de intemperização dos minerais primários como óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Mn, visto que o G2 apresentou maior teor de Mn quando comparado ao G1.

A classe textural predominante em ambos os grupos (G1 e G2) foi a Franco-argiloarenosa (SANTOS et al., 2015), entretanto, no G1 verificou-se em média maior percentagem de areia (57,17%) e menor percentagem de argila+silte (42,84%;), enquanto no G2 observou-se menor percentagem de areia (51,89%) e maior percentagem de argila+silte (48,20%). Em média, o pH no G1 foi menor (5,49) ao verificado no G2 (5,78), sendo ambos classificados como moderadamente ácido (FREIRE et al, 2013). No entanto, nas amostras correspondentes ao G1, verificou-se valor mínimo e máximo de 4,30 e 6,9; respectivamente, apresentando a maioria das amostras avaliadas valores abaixo da média. Já no G2, valores mínimos de 4,7 e máximos de 6,2 foram observados, estando a maioria das amostras com valores acima da média.

Tabela 8 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), Índice de Poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentuais (r) de metais pesados no grupo 2 (G2) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ.

GRUPO 2	Cu IP	Ni IP	Cd IP	Pb IP	Zn IP	Co IP	Cr IP	Cu b	Ni b	Cd b	Pb b	Zn b	Fe b	Mn b
								---------- mg.kg^{-1} ----------						
Média	8,12	1,18	3,44	1,47	2,63	1,32	0,14	6,01	0,41	0,04	0,88	16,45	86,25	44,07
Erro padrão	0,61	0,11	0,15	0,11	0,09	0,08	0,05	0,27	0,02	0,00	0,03	0,47	2,29	1,70
Mediana	8,64	1,01	3,31	1,10	2,63	1,36	0,00	4,47	0,34	0,05	0,72	14,67	84,56	36,24
Desvio padrão	3,39	0,63	0,86	0,62	0,48	0,42	0,27	3,92	0,24	0,03	0,45	6,95	33,77	25,01
Mínimo	3,70	0,55	2,47	0,67	1,38	0,63	0,00	1,88	0,00	-0,04	0,22	3,38	25,68	7,76
Máximo	13,02	4,00	4,97	2,30	3,68	2,22	0,90	26,51	1,11	0,10	2,82	38,59	234,08	127,21
	Cu T	**Ni T**	**Cd T**	**Pb T**	**Zn T**	**Co T**	**Cr T**	**Fe T**	**Mn T**	**Al T**	**Cu r**	**Ni r**	**Cd r**	**Pb r**
	---------- mg.kg^{-1} ----------										---------- % ----------			
Média	70,03	9,01	0,14	40,33	83,65	5,06	3,48	35197,11	337,87	55611,19	8,58	4,51	28,95	2,18
Erro padrão	5,25	0,86	0,01	3,04	2,76	0,29	1,26	1289,54	16,25	1978,92	0,38	0,50	2,12	0,15
Mediana	74,50	7,72	0,13	30,10	83,60	5,21	0,00	33198,89	319,92	54727,64	8,20	3,60	29,66	2,28
Desvio padrão	29,23	4,81	0,03	16,95	15,38	1,60	7,04	7179,85	90,50	11018,17	2,13	2,77	11,79	0,84
Mínimo	31,90	4,19	0,10	18,45	43,93	2,43	0,00	24684,09	118,79	31906,80	3,52	0,93	11,84	0,83
Máximo	112,28	30,57	0,20	62,95	116,91	8,47	23,02	60068,40	498,68	74800,59	12,56	9,78	46,26	4,16
	pH água	**Ca**	**Mg**	**H+Al**	**Al**	**SB**	**CTC**	**Corg**	**MO**	**P**	**K**	**Decl**	**AreT**	**Arg+Sil**
		---------- cmolc.dm^{-3} ----------						%	g.kg^{-1}	------- mg.kg^{-1} ------		%	----------% ----------	
Média	5,78	5,65	1,52	6,81	0,05	7,98	14,79	2,19	37,69	153,32	261,23	5,95	51,89	48,20
Erro padrão	0,08	0,31	0,11	0,57	0,02	0,45	0,50	0,07	1,25	15,49	51,73	0,76	1,94	1,93
Mediana	5,90	6,10	1,60	6,40	0,00	9,12	13,98	2,15	37,07	116,00	202,00	5,79	56,59	45,05
Desvio padrão	0,44	1,74	0,62	3,19	0,09	2,48	2,81	0,40	6,97	86,25	288,02	4,20	10,78	10,75
Mínimo	4,70	2,50	0,50	2,60	0,00	4,25	11,83	1,42	24,48	78,00	64,00	0,46	32,50	33,71
Máximo	6,20	7,90	2,50	12,70	0,30	11,82	24,22	3,06	52,75	442,00	1362,00	15,73	66,29	67,50

Em ambos os grupos (G1 e G2), os teores médios de Ca e Mg trocáveis apresentaram valores entorno de 5,65 cmolc dm^{-3} e 1,52 cmolc dm^{-3}, respectivamente. O teor médio de H+Al e Al trocável no G1 foi de 8,88 cmolc dm^{-3} e 0,14 cmolc dm^{-3}, respectivamente. No G2, o teor médio de acidez potencial (H+Al) (6,81 cmolc dm^{-3}) e Al trocável (0,05 cmolc dm^{-3}) foram inferiores aos verificados no G1. Entretanto, o teor médio de Al trocável em ambos os grupos (G1 e G2), apresentou-se abaixo do valor considerado prejudicial ao desenvolvimento das plantas, que é de 0,30 Cmolc dm^{-3} (FREIRE et al., 2013).

De uma forma geral, o teor de MO nas amostras do G1 variou bastante, apresentando valor máximo (111,89 g kg^{-1}), superior ao valor máximo verificado no G2 (52,75 g kg^{-1}).

Em média, o G1 apresentou os maiores teores de P assimilável e K trocável, quando comparado ao G2. Os teores médios de K trocável e P assimilável nas amostras correspondentes ao G1 foram de 291,29 mg kg^{-1} e 340, 64 mg kg^{-1}, respectivamente, correspondendo a valores de 2,1 (K) e 11,3 (P) vezes mais elevados aos considerados como muito alto (K > 135 mg kg^{-1}; P > 30 mg kg^{-1}) para o estado do Rio de Janeiro (FREIRE et al., 2013), indicando um uso excessivo de fertilizantes potássicos e fosfatados. Apesar dos teores inferiores de K trocável (261,23 mg kg^{-1}) e P assimilável (153,32 mg kg^{-1}) no G2, os mesmos corresponderam a1,9 e 5,1 vezes mais elevados aos estabelecidos como muito alto.

Os maiores teores de P assimilável e K trocável verificados no G1, possivelmente contribuíram de forma relevante para o maior IP de Cd e Cr verificados nesse grupo, reinterando a participação das adubações minerais para presença desses metais no solo.

Em média, o G1, apresentou maior teor (mg kg^{-1}) biodisponível de Cu (13,12), Ni (0,54), Cd (0,06), Pb (1,25), Zn (18,36), Fe (139,91) e Mn (86,19). O valor percentual médio do teor biodisponível em relação ao teor pseudototal foi maior no G1, apresentando a seguinte ordem decrescente: Mn (77,97%) > Cu (43,97%) > Zn (38,23%) > Cd (23,90) > Ni (5,32%) > Pb (5,31%) > Fe (0,33%).

No G2, a biodisponibilidade dos metais, foi inferior à verificada no G1, apresentando os seguintes teores (mg kg^{-1}) médios: Cu=6,01; Ni=0,41; Cd=0,04; Pb=0,88; Zn=16,45; Fe=86,25 e Mn=44,07. O valor percentual médio de biodisponibilidade em relação ao teor pseudototal também foi menor no G2, apresentando percentagens na seguinte ordem decrescente: Cd (28,95%) >Zn (19,66%) >Mn (13,04%) >Cu (8,58%)>Ni (4,51%) >Pb (2,18%) >Fe(0,25%). Em ambos os grupos não foram verificados teores biodisponíveis de Cr.

De um modo geral, as amostras correspondentes ao G1, em média, apresentaram menor IP para os metais, entretanto, uma maior biodisponibilidade foi observada, estando essa maior biodisponibilidade associada a maior acidez verificada neste grupo (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}). Segundo Sposito (2016) a redução de uma unidade de pH pode aumentar até 100 vezes a solubilidade de metais divalentes. Entretanto, as amostras correspondentes ao G2, em média, apresentaram maior IP para os metais, e um menor valor de biodisponibilidade. A menor biodisponibilidade de metais nesse grupo está associada a menor acidez (maior pH, menor H+Al e menor Al^{+3}) possivelmente decorrente do menor teor de MO (AZEVEDO et al., 2012; OMUTO et al., 2013). O maior IP e a menor biodisponibilidade indicam que, parte dos metais presentes no solo, podem estar precipitados com óxidos hidróxidos de Mn (FRIERDICH et al., 2011; COSTA et al., 2012; MARTÍNEZ-CORTIJO e RUIZ-CANALES, 2018), visto que os solos correspondentes ao G2 apresentaram maiores teores de Mn. O maior teor de argila observado nesse grupo, também pode ter favorecido a adsorção dos metais e uma menor biodisponibilidade.

Tomando como base os valores orientadores de prevenção e investigação de metais pesados no solo estabelecidos pela Resolução nº 420/2009 do CONAMA (2009), observou-se que em ambos os grupos (G1 e G2), os teores médios dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr apresentaram-se abaixo dos valores de investigação. Contudo, no G1 e G2 apenas o Cu e Ni apresentaram valores de prevenção acima do estabelecido, indicando no G1 apenas 2% das

amostras analisadas com teores superiores para ambos os elementos (Cu e Ni). Entretanto, o G2 apresentou para Cu e Ni, 55% e 3% das amostras, respectivamente com teor superior ao valor de prevenção. Os demais metais (Cd, Pb, Zn, Co e Cr) em ambos os grupos (G1 e G2) não apresentaram valores (mg kg^{-1}) de prevenção acima do preconizado pelo CONAMA (Cu=60; Ni=30; Cd=1,3; Pb=72; Zn=300; Co=25 e Cr=75).

De um modo geral, os resultados encontrados através dos IP indicam propriedades produtoras de alface com ausência de contaminação até contaminação moderada e severa do solo. As relações significativas e positivas verificadas entre os IP dos metais CuIP, PbIP, ZnIP e CoIP com o MnT, e significativas e negativas com a declividade (Tabela 5), indicam que esses metais, possivelmente, são provenientes do material de origem associado aos minerais secundários, como óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Mn, e que o aumento desses metais nas áreas com menor declividade (G2) pode estar relacionado aos processos de escoamento superficial oriundo das partes um pouco mais elevadas do relevo (G1) (Figura 8 e 9). O maior PbIP, possivelmente, está associado ao manejo dessas áreas, pela utilização de adubos orgânicos (Figura 6) que apresentam Pb em sua composição (Tabela 3), evidenciado pela forte correlação positiva entre MO e o PbIP. O maior NiPI no G2, pode estar associado a matéria orgânica e juntamente com a utilização de corretivos do solo, demonstrado pela correlação significativa e positiva com Ca (Tabela 5). Os adubos minerais fosfatados, geralmente utilizados nos cultivos, possivelmente, tem contribuído para o maior IP do metal Cd, sendo ratificado pela forte correlação significativa verificada com o teor de P assimilável no solo (Tabela 5).

3.5.6. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Plantas

A taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, relativo às amostras de plantas coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ está apresentada na Tabela 9. De um modo geral, a digestão do material vegetal foi considerada eficiente, obtendo recuperação acima de 70%, exceto para o Fe que apresentou recuperação de 60% (Tabela 9).

Tabela 9 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, relativo as amostras de plantas coletadas nas propriedades produtoras de alface no município de Nova Friburgo-RJ.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado[1]	Taxa de Recuperação[2]	LD[4]
		Total	Total[3]	
	---------- mg kg^{-1} ----------		-------- % -------	$mg.L^{-1}$
Cu	4,63	4,7 ± 0,14	99	0,02
Ni	1,56	1,59 ± 0,07	98	0,02
Cd	1,45	1,52 ± 0,04	95	0,004
Pb	4,82	6,3±0,3	76	0,10
Zn	31,11	30,09 ± 0,7	103	0,02
Co	0,58	0,57 ± 0,02	102	0,009
Fe	221,70	368 ± 7	60	0,07
Mn	173,01	246 ± 8	70	0,004
K	19669,33	27000 ± 500	73	0,27
Ca	5230,49	5050 ± 900	104	0,99
Mg	94137,86	ND[5]	-	0,22

[1] Teores totais certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Tecnology*.
[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).
[5] Não determinado (ND).

3.5.7. Análise de Componentes Principais entre os Elementos Acumulados nas Plantas de Alface e os Atributos do Solo

Na Figura 12, está apresentada a análise de componentes principais entre o total acumulado dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Co, Zn e Mn nas plantas de alface e os atributos do solo (SB, P, pH, H+Al, CTC, MO, Argila, teores pseudototais de Fe (FePST), Al (AlPST) e Mn (MnPST), teor biodisponível (Bio) dos metais) e acumulados totais de P (PAT) e K (KAT) nas plantas de alface.

O CuAT (Figura 12A), NiAT (Figura 12B) e ZnAT (Figura 12C) nas plantas de alface apresentaram relação estreita e positiva com a biodisponibilidade, MnPST, e PAT e KAT. Assim como, relação menos estreita e com menor intensidade com SB. Entretanto, relações negativas e expressivas foram verificadas com MO, CTC, H+Al, Argila, e FePST e AlPST. Esses resultados, sugerem que os maiores acumulados totais de Cu, Ni e Zn nas plantas estão relacionados principalmente a SB e a maior biodisponibilidade desses metais no solo, caracterizando um efeito antropogênico, possivelmente por meio das adubações minerais, e ainda, um efeito geoquímico por meio da associação aos óxidos de Mn presentes no solo.

O total acumulado de Cd (CdAT) (Figura 12D) e Pb (PbAT) (Figura 12E) nas plantas, apresentou relações negativas com MO, H+Al, CTC, argila, Fe, Mn e Al peseudototal (PST), e P e K acumulados total (AT) nas plantas. Contudo, uma muito estreita e elevada relação positiva com P assimilável, SB e teores biodisponíveis foram verificadas, apontando que o maior acúmulo de Cd e Pb nas plantas estão relacionados diretamente a maior SB, biodisponibilidade e P assimilável verificado nos solos, evidenciando o caráter antropogênico no acúmulo desses metais.

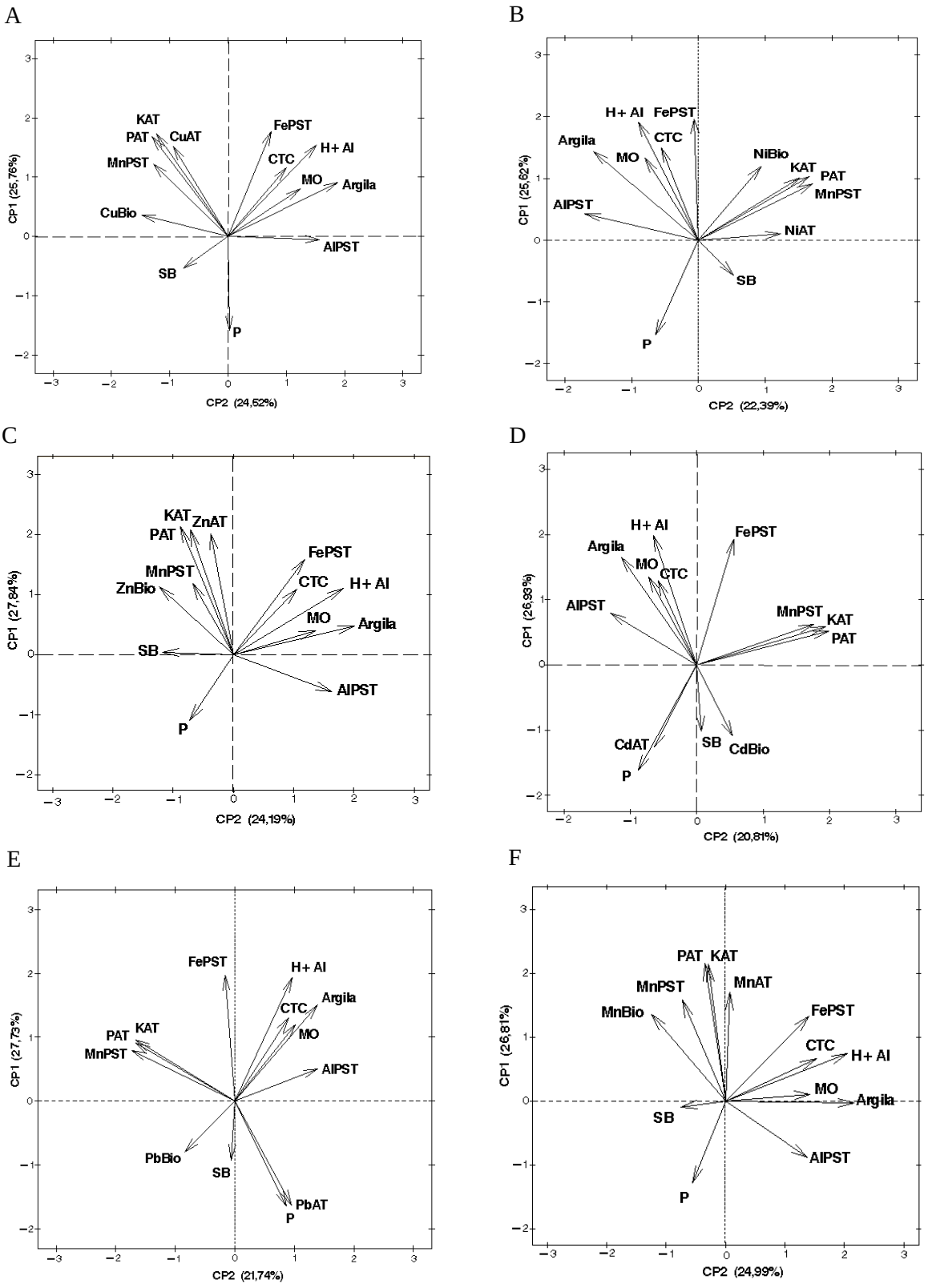


Figura 12 - Análise de componentes principais entre o acumulado total (folha + raiz) (AT) nas plantas de alface e os atributos do solo. CuAT (A), NiAT (B), ZnAT (C), CdAT (D), PbAT (E) e MnAT (F).

O MnAT (Figura 12F) apresentou relação estreita com o teor biodisponível, FePST, MnPST, PAT e KAT, e em menor proporção com SB. Relações negativas foram observadas com argila, MO, FePST e AlPST, demonstrando que o maior acumulado total de Mn nas

plantas está relacionado possivelmente aos óxidos de Mn, com uma provável contribuição antropogênica por meio dos adubos minerais, evidenciado pela relação com a SB.

De um modo geral, as relações estreitas e negativas verificadas entre os total acumulado dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Mn nas plantas de alface com a argila, sugerem a menor adsorção dos metais pesados a fração argila do solo, favorecendo a maior biodisponibilidade verificada nos solos e consequentemente o maior acúmulo pelas plantas.

Ainda, as relações estreitas e positivas verificadas entre o acumulado total de Cd e Pb lcom o P assimilável e SB, apontam a provável contribuição de fontes antropogênicas, por meio das adubações minerais, principalmente as potássicas e fosfatadas, evidenciado pelo elevado teor de P assimilável e K trocável.

Apesar da adubação mineral proporcionar um menor aporte de metais pesados ao solo em comparação a adubação orgânica, como já apresentado, anteriormente (Figura 3), os adubos minerais devido a maior solubilidade, propiciaram maior disponibilidade dos metais pesados a curto prazo (AYDIN et al., 2010; BALDANTONI, et al., 2016), possibilitando a absorção pelas plantas, visto que a adubação orgânica é, geralmente, adicionada sob o solo de forma "fresca", sem nenhuma compostagem prévia, levando ainda um determinado tempo para que ocorra a degradação, mineralização e disponibilização dos metais pesados.

O uso de resíduos orgânicos previamente degradados por meio de processo de compostagem, proporciona uma dinâmica diferenciada ao solo comparado à utilização dos resíduos em estado natural, em decorrência do composto apresentar uma matéria orgânica estabilizada (URRA et al., 2019), estando a maturidade final do composto relacionada com a disponibilidade dos metais no solo (COSTA et al., 2012).

3.5.8. Teor, Acúmulo e Ciclagem de Metais Pesados e Nutrientes nas Plantas de Alface

As amostras de plantas (folha e raiz) foram classificadas seguindo o mesmo agrupamento realizado para o solo, ou seja, formando dois grupos (G1 e G2), de modo que se pudesse relacionar as características das plantas de cada grupo aos atributos dos respectivos grupos de solo. Assim, o G1 foi composto por 108 amostras, e o G2 por 16 amostras, para folhas e raízes, totalizando as 124 amostras (plantas) coletadas.

Na Figura 13, estão apresentadas as médias padronizadas, e na Tabela 10 a análise descritiva da massa fresca e seca das folhas e raízes das plantas de alface correspondentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2).

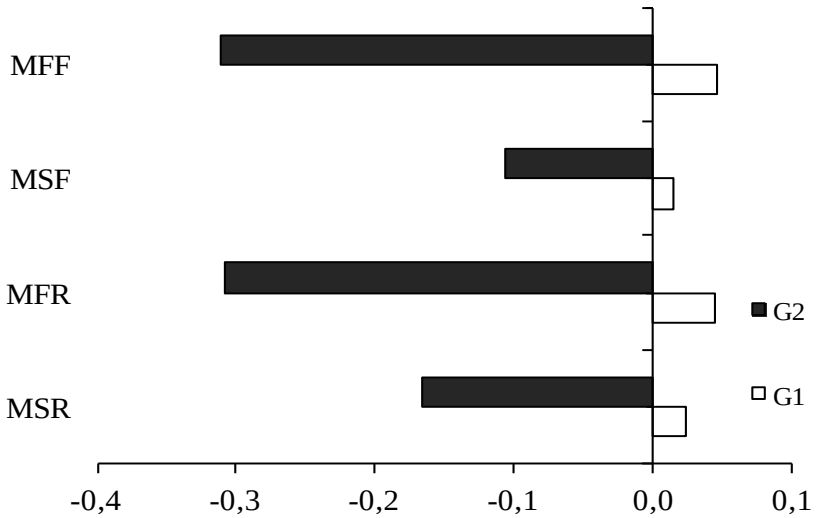


Figura 13 - Médias padronizadas da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de alface nos grupos G1 e G2.

Tabela 10 - Análise descritiva da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de alface nos grupos G1 e G2.

	---------- GRUPO 1 ----------				---------- GRUPO 2 ----------			
	MFF	**MSF**	**MFR**	**MSR**	**MFF**	**MSF**	**MFR**	**MSR**
	---------- g ----------				---------- g ----------			
Média	529,36	18,57	15,71	1,53	450,76	17,52	13,06	1,28
Erro padrão	21,73	0,84	0,75	0,14	41,32	2,12	1,02	0,10
Mediana	491,22	16,81	14,17	1,24	440,78	16,51	13,27	1,34
Desvio padrão	225,82	8,69	7,82	1,43	165,29	8,47	4,10	0,41
Mínimo	147,67	6,68	5,60	0,46	233,80	9,63	5,62	0,50
Máximo	1056,92	47,93	53,20	14,25	880,27	45,95	20,64	1,84

A maior parte das plantas do G1 apresentou massa fresca e seca das folhas e raízes acima da média, enquanto as plantas do G2 indicaram massas fresca e seca das folhas e raízes abaixo da média (Figura 13).

A massa fresca média das folhas das plantas do G1 foi de 529,4g, com valores mínimos e máximos de 147,7g e 1.056,9g, respectivamente, enquanto a massa seca média correspondeu a 18,6g com valor mínimo de 6,7g e máximo de 47,9g. As raízes apresentaram massa fresca média de 15,7g, com valor mínimo de 5,6g e máximo de 53,2g. A massa seca média das raízes foi de 1,5g, com valor mínimo e máximo de 0,46g e 14,17g, respectivamente (Tabela 10).

No G2, a massa fresca média das folhas foi de 450,8g, com valor mínimo de 233,8g e máximo de 880,0g, o que correspondeu a uma massa seca média de 17,5g com valor mínimo e máximo de massa seca de 9,6g e 45,6g, respectivamente. As raízes apresentaram massa fresca média na ordem de 1,3g, com valor mínimo e máximo de 0,5g e 1,8g, respectivamente (Tabela 10). Em ambos os grupos (G1 e G2), a percentagem média de água foi de aproximadamente 96% nas folhas e 90% nas raízes. Baldantoni et al. (2016), destacam que hortaliças folhosas apresentam em média teor de água entorno de 90%.

De um modo geral, ocorreu uma considerável variação entres os valores mínimos e máximos dos teores nas folhas e raízes das plantas para a maioria dos elementos analisados em ambos os grupos (G1 e G2) (Tabela 11 e 12).

Entre folhas e raízes das plantas do G1, as folhas apresentaram em média os maiores teores de Pb, Zn, Mn, Ca, Mg, P, Na e K. No entanto, as raízes apresentaram em média os maiores teores de Cu, Ni, Cd, Co e Fe, em relação às folhas (Tabela 11). Nas plantas do G2, as folhas apresentaram em média os maiores teores de Cu, Zn, Mn, Ca, Mg, P, Na e K quando comparadas as raízes. Contudo, as raízes apresentaram em média os maiores teores de Ni, Cd, Pb, Co e Fe (Tabela 12).

Ainda relacionado às folhas no G1, se comparados os teores médios (mg kg^{-1}) encontrados de Fe (384,5), Mg (14676,8), P (19929,5) e K (84400,3) (Tabela 11) com os valores (mg kg^{-1}) considerados ideais para as folhas de alface, verifica-se que estes apresentaram teores acima da faixa recomendada (Fe=50 à 150, Mg=4000 à 6000, P=4000 à 7000, K=50000 à 80000 mg kg^{-1}) (TRANI et al, 2011b).

Outros elementos como o Cu (10,8 mg kg^{-1}) Zn (80,3 mg kg^{-1}), Mn (84,4 mg kg^{-1}) e Ca (12684,5 mg kg^{-1}) nas folhas, apresentaram teores médios dentro da faixa (mg kg^{-1}) adequada (Cu=7 à 20, Zn=30 à 100, Mn=30 à 150, Ca=15000 à 25000) (TRANI et al, 2011b).

Tabela 11- Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de alface do grupo 1 (G1).

GRUPO 1	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	P	Na	K
	---------- mg kg^{-1} ----------												
	---------- **Teor na Folha** ----------												
Média	10,829	0,500	0,456	18,379	80,310	0,415	384,85	84,48	12684,55	14676,86	19929,50	869,48	84400,36
Erro padrão	0,306	0,089	0,035	1,982	2,685	0,093	26,55	3,24	359,09	2460,13	557,43	45,57	2193,71
Mediana	10,184	0,000	0,500	8,207	73,171	0,000	297,08	81,90	13173,05	5798,24	18763,35	763,45	81569,50
Desvio padrão	3,178	0,925	0,366	20,598	27,908	0,970	275,93	33,68	3731,75	25566,39	5792,95	473,57	22797,70
Mínimo	4,912	0,000	0,000	0,000	40,912	0,000	42,09	29,37	4119,91	3099,32	9364,76	128,40	32348,47
Máximo	18,142	3,536	1,228	55,285	208,702	4,062	1395,37	191,46	20337,27	104407,15	37609,17	2008,95	144535,64
	---------- **Teor na Raiz** ----------												
Média	21,436	12,370	0,740	14,532	47,121	6,451	1673,35	44,93	6485,03	2478,32	15366,63	208,20	4833,46
Erro padrão	1,449	1,951	0,073	1,363	1,608	0,538	380,65	3,13	225,15	218,76	623,56	11,39	153,18
Mediana	17,508	9,941	0,483	8,500	44,994	4,965	647,49	35,20	6101,93	1955,25	14889,45	193,52	4610,54
Desvio padrão	15,058	20,280	0,761	14,167	16,709	5,594	3955,79	32,51	2339,82	2273,41	6480,19	118,34	1591,88
Mínimo	4,724	0,474	0,000	0,000	16,028	0,000	203,29	9,75	1721,32	853,70	4037,36	27,13	1381,49
Máximo	120,158	137,774	2,333	39,000	100,888	20,148	32558,16	217,29	17270,42	16595,75	32985,94	694,50	9291,16

Tabela 12 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de alface do grupo 2 (G2).

GRUPO 2	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	P	Na	K
	---------- mg kg^{-1} ----------												
	---------- **Teor na Folha** ----------												
Média	22,308	0,014	0,131	4,172	72,167	1,559	378,40	71,66	13438,05	10628,75	19911,99	1698,51	90651,92
Erro padrão	4,013	0,014	0,039	1,455	5,800	0,406	44,04	6,16	777,02	1125,47	1309,44	113,59	6381,74
Mediana	11,464	0,000	0,065	0,000	64,682	1,278	352,83	67,81	13170,34	8926,11	18856,95	1658,81	85966,93
Desvio padrão	16,050	0,055	0,155	5,821	23,200	1,625	176,17	24,66	3108,09	4501,88	5237,78	454,36	25526,97
Mínimo	8,851	0,000	0,000	0,000	46,585	0,000	196,03	39,60	8813,01	5656,20	14306,36	842,31	61160,40
Máximo	49,299	0,220	0,396	16,499	111,032	3,440	926,66	125,97	19699,83	19649,63	35496,37	2535,94	124701,19
	---------- **Teor na Raiz** ----------												
Média	19,656	12,029	0,696	12,125	41,250	7,336	1508,49	42,44	6013,86	2240,86	12895,80	291,34	4134,10
Erro padrão	1,848	1,922	0,237	2,366	3,560	0,945	221,55	4,66	583,27	219,43	1010,16	29,37	232,96
Mediana	19,524	10,908	0,000	7,167	41,364	8,382	1278,69	35,84	5326,47	2082,32	13570,63	274,82	4062,89
Desvio padrão	7,390	7,686	0,947	9,464	14,239	3,779	886,19	18,64	2333,09	877,73	4040,64	117,49	931,85
Mínimo	9,791	1,508	0,000	0,000	18,928	1,148	431,63	20,19	2927,42	1087,08	5771,60	107,94	2843,12
Máximo	36,424	36,974	2,300	27,667	64,821	12,748	3299,73	86,49	12034,42	4924,87	18753,49	484,38	6349,21

Segundo Baldantoni et al. (2016), solos intensamente cultivados com constate utilização de adubos minerais e/ou orgânicos podem contribuir para a maior concentração de metais pesados em hortaliças folhosas.

Na avaliação de plantas de alface cultivadas em solos anteriormente cultivados com arroz em Sichuan na China, Wang et al. (2018) observaram teores de Cd (1,59 mg kg^{-1}) e Zn (150,6 g kg^{-1}) superiores aos encontrados neste estudo, exceto para Pb, que os autores verificaram teor de 3,26 mg kg^{-1}.

Hattab et al. (2019), verificaram em plantas de alface cultivadas em solos da região Centro Leste da Tunísia, teor similar de Cd (0,47 mg kg^{-1}), superior de Ni (32,47 mg kg^{-1}) e Cu (32,45 mg kg^{-1}), e inferior e Zn (6,38 mg kg^{-1}) aos verificados no presente estudo. Mantovani et al. (2003) cultivando alface em solos menos argilosos, (assim como no G1) verificaram maiores teores (mg kg^{-1}) de Cd, Ni, Pb, Cu, Fe, Mn e Zn (0,26; 1,66; 1,95; 4,0; 79,0; 632,0 e 79,0, respectivamente), contudo, os valores encontrados por esses autores são inferiores aos verificados no presente estudo.

No G2, os teores médios (mg kg^{-1}) de Cu (22,31), Fe (378,4), Mg (10628,7), P (19911,9) e K (90651,9) (Tabela 12) encontrados nas folhas podem ser considerados acima do limite (mg kg^{-1}) indicado como ideal para a cultura de alface (Cu=7 à 20, Fe=50 à 150, Mg=4000 à 6000, P=4000 à 7000, K=50000 à 80000). Outros elementos como o Zn (72,1), Mn (71,6) e Ca (13438,0) nas folhas, apresentaram teores médios (mg kg^{-1}) dentro da faixa considerada ideal (Zn=30 à 100, Mn=30 à 150, Ca=15000 à 25000) (TRANI et al, 2011b).

Em cultivo de alface em solos com maior teor de argila (assim como no G2), Mantovani et al. (2003) constataram menores teores (mg kg^{-1}) de metais pesados (Cd=0,11; Cu=5,0; Fe=63; Mn=216 e Zn=38), entretanto, os teores verificados pelos autores são inferiores aos encontrados neste estudo, exceto para Cd que apresentou valor similar.

Cultivando alface em solos mais argilosos (60-64% de argila) em Harare, no Zimbabwe, Mtisi et al. (2019), verificaram nas plantas de alface teores similares aos deste estudo para os metais Zn e Mn (76,8 e 77,2 mg kg^{-1}, respectivamente). Contudo, o teor de Ni (4,5 mg kg^{-1}) observado foi superior, e os teores de Pb (1,3), Fe (354,5) e Cu (7,2) inferiores.

Nas Tabelas 13 e 14, estão apresentados os acumulados de metais pesados nas folhas, raízes e total nas plantas de alface.

No que diz respeito ao acúmulo de metais pesados e nutrientes nas folhas e raízes das plantas referentes ao G1 (Tabela 13), às folhas apresentaram o maior valor médio (mg tecido $vegetal^{-1}$) para os elementos Cu (0,19), Cd (0,008), Pb (0,28), Zn (1,50), Mn (1,53), Ca (237,7), Mg (205,5), P (383,9), Na (17,3) e K (1602,8), representando a maior percentagem do valor acumulado total nas plantas de alface (Cu= 83%, Cd=89%, Pb=93%, Zn=95%, Mn=94%, Ca=95%, Mg=98%, P=94%, Na=98% e K=99%) quando comparadas com as raízes. Os menores valores médios acumulados nas folhas, quando comparadas ás raízes, foram para o Ni (0,01 mg tecido $vegetal^{-1}$) e Co (0,006 mg tecido $vegetal^{-1}$), representando respectivamente 29% e 40% do acumulado total nas plantas. O valor médio acumulado de Fe nas folhas e raízes foi muito próximo (~7,5 mg tecido $vegetal^{-1}$), entretanto, o acumulado nas raízes apresentou maior variação entre os valores mínimos (0,14 mg tecido $vegetal^{-1}$) e máximos (463,95 mg tecido $vegetal^{-1}$).

Com relação ao acúmulo dos elementos (mg tecido $vegetal^{-1}$) nas plantas do G2 (Tabela 14), verificou-se que as folhas apresentaram os maiores valores médios para o Cu (0,39), Cd (0,0025), Pb (0,075), Zn (1,33), Co, (0,022), Fe (6,40), Mn (1,35), Ca (249,4), Mg (175,4), P (374,5), Na (30,2) e K (16,815), correspondendo a maior percentagem do valor acumulado total nas plantas de alface no G2 (Cu= 93%, Cd=73%, Pb=82%, Zn=96%, Co=71%, Fe=75%, Mn=96%, Ca=97%, Mg=98%, P=96%, Na=99% e K=99,7%). Apenas o Ni apresentou menor valor acumulado médio nas folhas, com 0,0001 mg tecido $vegetal^{-1}$.

Tabela 13 - Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de alface do grupo 1 (G1).

GRUPO 1	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	P	Na	K
	mg tecido vegetal^{-1}												
	Acúmulo na Folha												
Média	0,199	0,010	0,008	0,282	1,505	0,007	7,592	1,537	237,754	205,508	383,958	17,313	1602,844
Erro padrão	0,010	0,002	0,001	0,030	0,109	0,002	0,935	0,095	14,471	28,968	26,366	1,599	99,407
Mediana	0,167	0,000	0,007	0,163	1,232	0,000	4,320	1,255	184,069	104,355	326,593	12,200	1217,634
Desvio padrão	0,107	0,020	0,007	0,310	1,132	0,017	9,721	0,985	150,385	301,043	274,001	16,613	1033,071
Mínimo	0,060	0,000	0,000	0,000	0,434	0,000	1,160	0,504	54,631	30,615	71,002	1,592	464,538
Máximo	0,544	0,080	0,027	1,277	7,403	0,087	57,222	5,266	731,774	1877,965	1721,308	93,954	5313,628
	Acúmulo na Raiz												
Média	0,0414	0,0251	0,0009	0,0200	0,0813	0,0101	7,517	0,098	11,285	4,410	26,037	0,332	7,430
Erro padrão	0,0075	0,0057	0,0001	0,0020	0,0104	0,0011	4,433	0,025	1,509	0,644	2,874	0,039	0,491
Mediana	0,0227	0,0085	0,0007	0,0129	0,0574	0,0058	0,880	0,047	8,276	2,532	18,744	0,236	5,859
Desvio padrão	0,0783	0,0590	0,0010	0,0207	0,1079	0,0119	46,067	0,259	15,679	6,689	29,866	0,401	5,099
Mínimo	0,0027	0,0005	0,0000	0,0000	0,0111	0,0000	0,140	0,009	1,188	0,441	2,786	0,032	0,953
Máximo	0,6924	0,3967	0,0034	0,0835	0,9949	0,0743	463,954	2,405	121,436	38,668	260,987	3,416	27,734
	Acúmulo Total na Planta												
Média	0,2407	0,0355	0,0089	0,3024	1,5868	0,0167	15,110	1,635	249,040	209,918	409,994	17,645	1610,275
Erro padrão	0,0138	0,0058	0,0007	0,0314	0,1092	0,0024	4,609	0,104	14,647	28,969	27,100	1,606	99,503
Mediana	0,1998	0,0168	0,0079	0,1831	1,3240	0,0063	5,428	1,320	203,404	108,156	347,967	12,435	1221,229
Desvio padrão	0,1435	0,0606	0,0073	0,3263	1,1350	0,0248	47,898	1,077	152,218	301,058	281,632	16,688	1034,067
Mínimo	0,0626	0,0005	0,0000	0,0010	0,4826	0,0000	2,128	0,528	59,730	31,085	75,316	1,626	469,917
Máximo	0,9240	0,4130	0,0289	1,3168	7,4561	0,1215	478,209	5,838	739,812	1881,637	1745,201	94,491	5318,040

Tabela 14 - Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de alface do grupo 2 (G2).

GRUPO 2	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	P	Na	K
	mg tecido vegetal^{-1}												
	Acúmulo na Folha												
Média	0,3928	0,0001	0,0025	0,0750	1,3352	0,0229	6,406	1,353	249,470	175,414	374,520	30,255	1681,592
Erro padrão	0,0789	0,0001	0,0007	0,0251	0,2503	0,0062	0,983	0,311	47,339	19,640	85,515	4,832	311,121
Mediana	0,1838	0,0000	0,0006	0,0000	0,9544	0,0145	5,437	0,989	219,876	154,816	298,051	26,547	1213,109
Desvio padrão	0,3155	0,0005	0,0029	0,1004	1,0012	0,0247	3,930	1,243	189,356	78,561	342,059	19,330	1244,485
Mínimo	0,0926	0,0000	0,0000	0,0000	0,4873	0,0000	2,808	0,510	113,272	54,469	160,023	8,111	739,641
Máximo	1,1269	0,0021	0,0070	0,2920	4,6498	0,0578	19,5690	5,7882	905,209	348,617	1631,061	97,655	5730,032
	Acúmulo na Raiz												
Média	0,0273	0,0171	0,0009	0,0163	0,0566	0,0096	2,137	0,059	8,053	3,047	17,288	0,379	5,468
Erro padrão	0,0043	0,0039	0,0004	0,0040	0,0082	0,0015	0,424	0,010	1,199	0,490	2,157	0,045	0,658
Mediana	0,0284	0,0150	0,0000	0,0098	0,0510	0,0100	1,871	0,047	7,247	2,981	18,352	0,353	5,395
Desvio padrão	0,0174	0,0154	0,0014	0,0158	0,0328	0,0060	1,696	0,039	4,794	1,959	8,627	0,180	2,631
Mínimo	0,0064	0,0012	0,0000	0,0000	0,0142	0,0009	0,345	0,014	1,607	0,544	2,886	0,054	1,575
Máximo	0,0670	0,0680	0,0042	0,0506	0,1029	0,0235	5,934	0,141	19,616	9,062	30,532	0,707	10,349
	Acúmulo Total na Planta												
Média	0,4201	0,0172	0,0034	0,0913	1,3918	0,0325	8,543	1,412	257,523	178,462	391,807	30,634	1687,060
Erro padrão	0,0789	0,0039	0,0010	0,0286	0,2507	0,0074	1,093	0,311	47,146	19,667	85,261	4,836	311,127
Mediana	0,2310	0,0150	0,0006	0,0126	1,0081	0,0249	6,804	1,069	225,590	157,121	308,385	26,860	1218,038
Desvio padrão	0,3156	0,0155	0,0042	0,1145	1,0030	0,0296	4,374	1,243	188,585	78,666	341,043	19,342	1244,507
Mínimo	0,1003	0,0012	0,0000	0,0016	0,5022	0,0009	3,423	0,529	121,859	59,265	170,784	8,547	742,948
Máximo	1,1652	0,0680	0,0112	0,3427	4,6783	0,0784	19,914	5,818	911,802	350,334	1644,237	97,976	5733,468

Na Figura 14 está apresentada as médias padronizadas dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co acumulados totais (folha+raiz) nas plantas referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2), e na Figura 15 a quantidade extraída por hectare (g ha^{-1}) de metais pesados através das folhas e raízes das plantas de alface, considerando-se uma população média de 70.000 plantas ha^{-1}.

Comparando os grupos G1 e G2 com relação ao total acumulado (folha+raiz), verificou-se que as plantas correspondentes ao G1 apresentaram acúmulo total para os metais Ni, Cd, Pb e Zn acima da média para a maior parte das amostras (Figura 14), com os seguintes valores (mg tecido $vegetal^{-1}$): Ni=0,035, Cd=0,008, Pb=0,302 e Zn=1,58 (Tabela 13).

De uma forma geral, as folhas e raízes das plantas correspondentes ao G1, apresentaram maior extração de metais pesados (Figura 15 e Anexo II), e também como exposto anteriormente, maior massa fresca e seca quando comparados ao G2 (Tabela 10). As folhas das plantas relativas ao G1 apresentaram os seguintes valores de extração por hectare (g ha^{-1}): Cu=13,95; Ni=0,73; Cd=0,56; Pb=19,77; Zn=105,38 e Co=0,46.

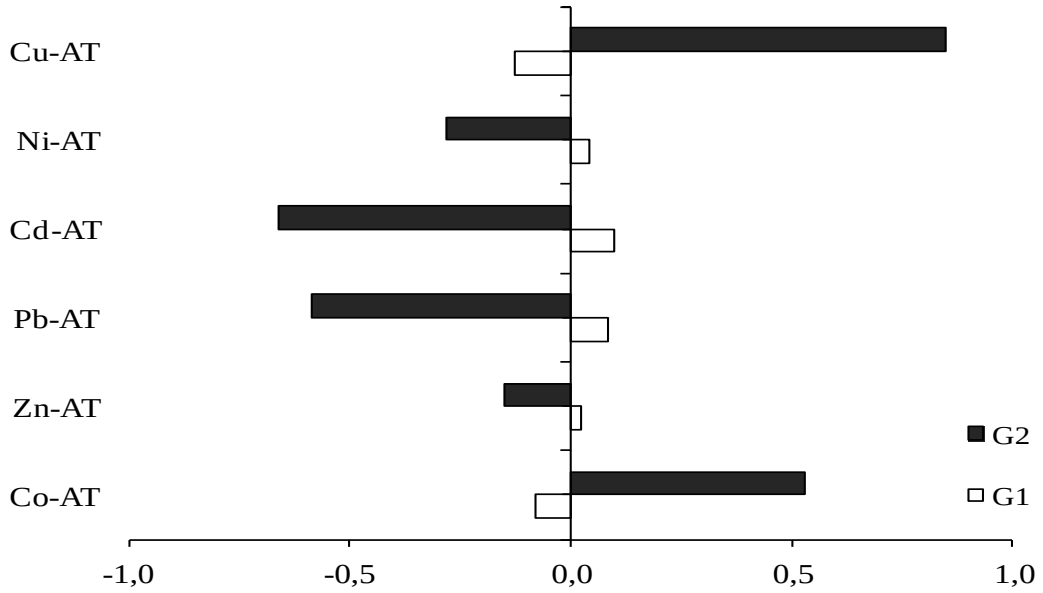


Figura 14 - Médias padronizadas dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co acumulados totais (AT) (folha+raiz) nas plantas de alface referentes aos grupos G1 e G2.

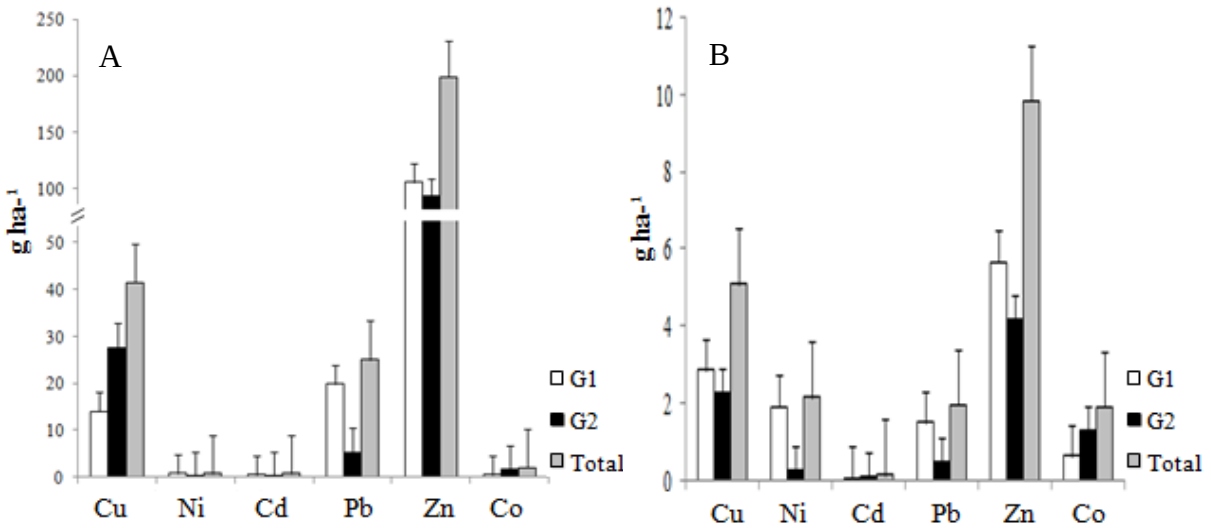


Figura 15 - Extração em g ha^{-1} de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co através das folhas (A) e raízes (B) das plantas de alface referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2).

O sistema radicular que permanece no solo após a colheita das plantas de alface, acaba contribuindo efetivamente com a ciclagem de metais pesados neles contidos. Comparadas com as folhas, as raízes das plantas do G1, apresentaram extração de metais (g ha^{-1}) na ordem de: Cu=2,85; Ni=1,90; Cd=0,06; Pb=1,50; Zn=5,66 e Co=0,61; correspondendo a 56%, 88%, 42%, 77%, 58% e 32%, respectivamente, da extração total (G1+G2) via raízes.

Visto que as amostras de plantas foram distribuídas seguindo o mesmo agrupamento realizado para o solo, é compreensível o maior acúmulo total e extração por hectare verificado nas plantas do G1 para a maioria dos elementos avaliados. Isso, em decorrência dos solos correspondentes ao G1 ter apresentado menor teor de argila+silte, maior acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}) e biodisponibilidade de metais, favorecendo o maior acúmulo e consequentemente maior extração, o que é ratificado, pelos resultados demonstrados anteriormente pela análise de componente principal (Figura 12), que apresentou de uma forma geral, relações negativas entre o acumulado total de metais nas plantas e o teor de argila+silte, e relações estreitas e positivas com a biodisponibilidade dos metais no solo.

De um modo geral, as plantas de alface correspondentes ao G2, quando comparadas ao G1, apresentaram em média, os menores acúmulos totais (mg tecido $vegetal^{-1}$) para Ni (0,017), Cd (0,003), Pb (0,009) e Zn (1,391) (Tabela 14), assim como também, apresentaram menor extração (g ha^{-1}) de metais por hectare, tanto pelas folhas (Cu=27,50; Ni=0,01; Cd=0,17; Pb=5,25; Zn=93,46 e Co=1,61), quanto pelas raízes (Cu=2,24; Ni=0,27; Cd=0,09; Pb=0,46; Zn=4,18 e Co=1,30) (Figura 15A e B, e Anexo II).

Os menores valores acumulados totais e extraídos verificados nas plantas do G2 estão associados a menor acidez (maior pH, menor H+Al e menor Al^{+3}) e menor biodisponibilidade nos solos correspondentes a esse grupo. Apesar dos solos do G2 ter apresentando, de maneira geral os maiores índices de poluição (IP) para a maioria dos metais, a sua disponibilidade foi menor, indicando que possivelmente os metais estão precipitados ou adsorvidos a carbonatos ou óxidos de Fe e Mn amorfos. Os maiores teores de Arg+silt também podem ter contribuído para uma maior adsorção dos metais no solo, assim como o pH mais elevado favorecido a menor disponibilidade dos mesmos. Segundo Sposito (2016), o aumento de uma unidade de pH pode reduzir até 100 vezes a solubilidade de metais divalentes. Menor biodisponibilidade de metais pesados no solo, também foi constatado por Mantovani et al. (2003), que segundo os autores ocorreu em função do maior teor de argila no solo, que proporcionou a adsorção dos metais. Os autores verificaram ainda, que plantas de alface cultivadas em solos com maior teor de argila apresentaram menor acúmulo de Cd, Ni, Cu, Fe e Zn.

Como já discutido anteriormente, é considerável, o aporte de metais pesados via adubação orgânica e mineral no cultivo da alface (Figura 3), e apenas uma pequena percentagem do total aportado via adubação (orgânica+mineral) foi extraída pelas folhas e raízes em ambos os grupos (G1 e G2) (Figura 16A e B, e Anexo II).

A extração de metais pesados por hectare através das folhas das plantas de alface correspondentes ao G1, foi na ordem de: Cu=0,43%; Ni=1,19%; Cd=4,95%; Pb=24,35%; Zn=1,49% e Co=1,29%, enquanto nas plantas correspondentes ao G2, a percentagem extraída por hectare pelas folhas foi de: Cu=0,85%; Ni=0,02%; Cd=1,54%; Pb=6,46%; Zn=1,32% e Co=4,46% (Figura 16A). Entre os metais analisados, apenas Pb apresentou um maior extração pelas folhas, tanto no G1 (24,35%) quanto no G2 (6,46%).

No tocante, as raízes, que permanecem no solo após a colheita, nas plantas correspondentes ao G1, foram cicladas percentagens de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co na ordem de 0,09%; 3,10%; 0,56%; 1,84%; 0,08% e 1,71%; respectivamente. No G2, a ciclagem por meio das raízes foi na ordem de 0,07%; 0,43%; 0,77%; 0,56%; 0,06% e 3,61% para Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co, respectivamente (Figura 16B).

Esses resultados permitem inferir, que o aporte de metais pesados tem sido muito superior às quantidades extraídas pelas folhas, e cicladas pelas raízes, podendo ao longo do tempo apresentar sérios problemas de contaminação do solo e plantas.

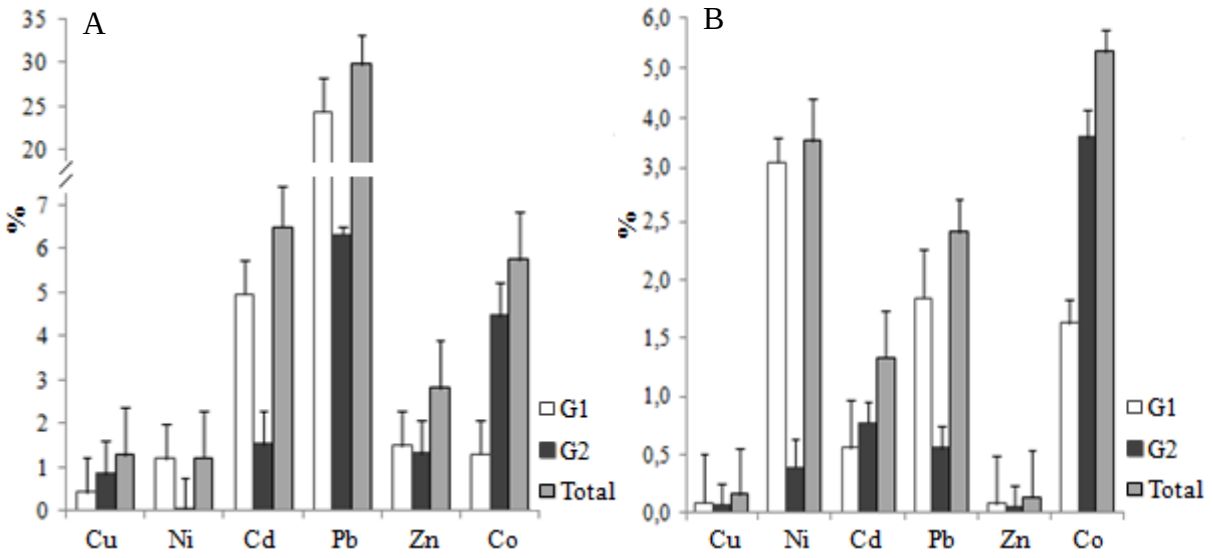


Figura 16 - Percentagem de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co extraídos por hectare pelas folhas (A) e raízes (B) das plantas de alface referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2).

3.5.9. Qualidade das Plantas de Alface

O índice de translocação (IT) dos metais pesados Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas das plantas de alface, e a percentagem de plantas nos grupos 1 e 2 (G1 e G2) com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas com base nos limites máximos permitidos no Brasil pela ANVISA, estão apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Entre os grupos 1 e 2 (G1 e G2), o G1 apresentou maior IT dos metais Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas, com respectivamente 76%, 78% e 90% de translocação, enquanto no G2, o IT foi de respectivamente 39%, 39% e 85% (Figura 17). Entretanto, entre esses metais, o Cu apresentou maior IT tanto no G1 quanto no G2.

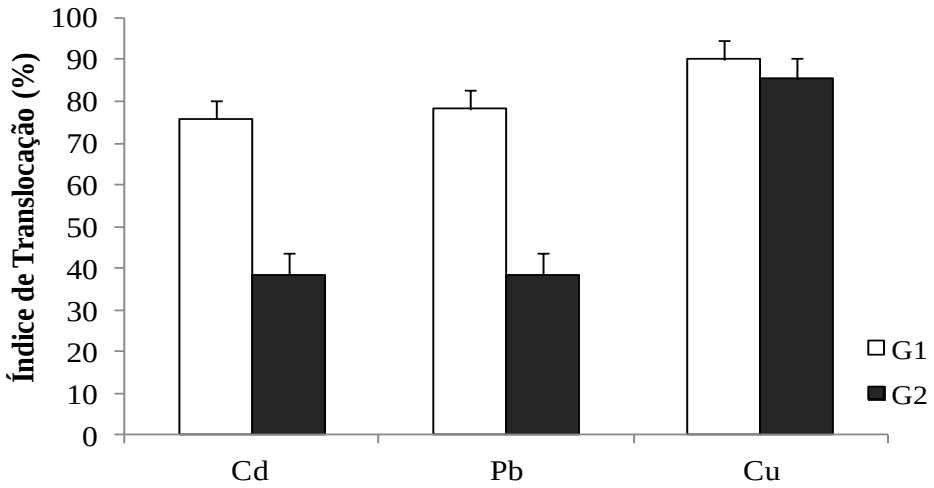
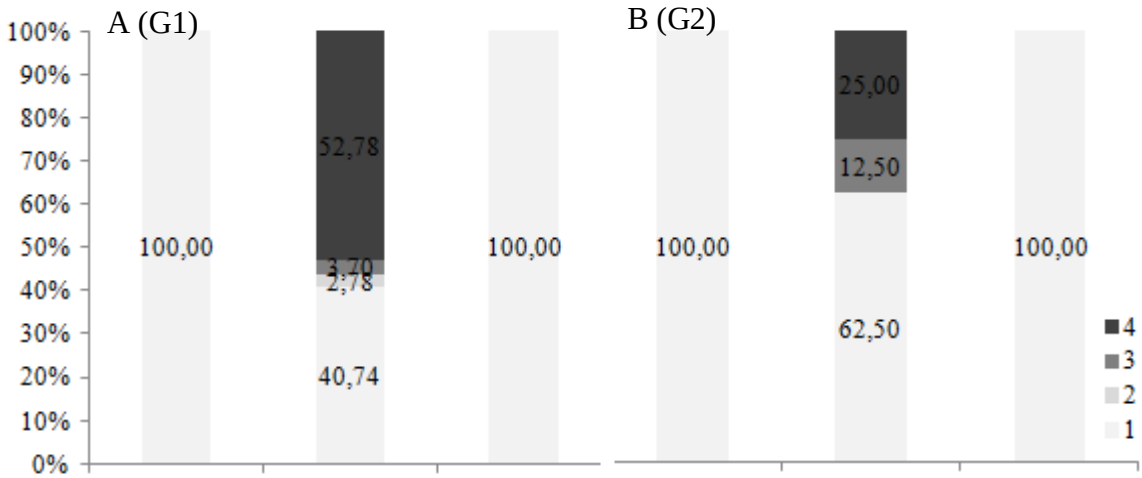


Figura 17 - Índice de translocação dos metais pesados Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas das plantas de alface referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2).

Geralmente, os metais pesados tendem a acumular principalmente nas raízes dos vegetais e, de forma mais limitada nas folhas, não havendo grandes índices de translocação entre esssas partes das plantas (NAN et al., 2002; KALAVROUZIOTIS et al., 2008), o que não foi verificado no presente estudo com as plantas de alface. De acordo com Lamhamdi et al., 2013, plantas hiperacumuladores apresentam a capacidade de movimentação de metais pesados para as diferentes partes. Ainda, a maior absorção e translocação de metais pesados nas plantas, podem ser influenciados pelas características do solo, como pH, matéria orgânica e acidez (ANTONIADIS e ALLOWAY, 2001; KACHENKO e SINGH, 2006; ABUBAKARI et al., 2017).

De acordo com a legislação brasileira (Portaria SVS nº 685/1998 e Resolução RDC nº 42/2013 da ANVISA), a alface é classificada como hortaliça de folhas, com limites máximos permitidos de 0,20 mg kg^{-1} de Cd; 0,30 mg kg^{-1} de Pb e 10,0 mg kg^{-1} de Cu. Ressalta-se, que o limite máximo de Cd em hortaliças folhosas preconizados pela ANVISA (0,20 mg kg^{-1}), é o mesmo empregado pela União Européia (EUROPEAN COMMISSION - n° 1881/2006). Contudo, para o Pb, o limite máximo aceitável pela ANVISA (0,30 mg kg^{-1}) é o triplo do preconizado pela União Européia (0,10 mg kg^{-1}). Limites máximos para o Cu, ainda não foram estabelecidos na União Européia (EUROPEAN COMMISSION - n° 1881/2006).

Com relação à percentagem de plantas de alface, com conteúdos de metais pesados na massa fresca das folhas, acima dos limites máximos permitidos pela ANVISA, verificou-se que em ambos os grupos (G1 e G2), 100% das plantas apresentaram baixa contaminação pelos metais Cd e Cu (Figura 18A e B). Diferentes resultados foram constatados por Baldantoni et al. (2016) em plantas de alface cultivadas em solos fertilizados com adubos minerais na região de Campania no Sul da Itália. Os autores, verificaram que as folhas de alface apresentaram contaminação por Cd até 4 vezes mais elevadas ao limite máximo permitido pela União Européia, sendo o mesmo empregado pela ANVISA no Brasil, embora os solos cultivados não estivessem poluídos.



Cd (mg kg-¹)		
1	0,00 - 0,05	Baixo
2	0,06 - 0,09	Médio
3	0,10 - 0,20	Alto
4	> 0,20	Muito Alto

Pb (mg kg-¹)		
1	0,00 - 0,075	Baixo
2	0,076 - 0,14	Médio
3	0,15 - 0,30	Alto
4	> 0,30	Muito Alto

Cu (mg kg-¹)		
1	0,0 - 2,5	Baixo
2	2,6 - 4,9	Médio
3	5,0 -10,0	Alto
4	> 10,0	Muito Alto

Figura 18 - Percentagem de plantas de alface com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas nas diferentes faixas de concentração no G1 (A) e no G2 (B).

No G1, a percentagem de plantas com baixa a média contaminação de Pb foi de 40,74% e 2,78%, respectivamente (Figura 18A). Em 3,70% das plantas, verificou-se alta contaminação por Pb, e em 52,78% contaminação muito alta (>0,30 mg kg^{-1}), ou seja, mais da metade das plantas apresentaram concentração superior ao máximo permitido.

Com relação às plantas com contaminação muito alta no G1, verificou-se valores superiores de até 9 vezes o valor máximo aceitável. Estes resultados são decorrentes da maior acidez, biodisponibilidade e acumulados de Pb nas plantas de alface, observados no G1.

No que se refere ao G2, 62,50% das plantas corresponderam a baixa contaminação de Pb, 12,50% alta contaminação e 25% com contaminação muito alta (>30 mg kg^{-1}), constatando-se valores superiores de até 2 vezes ao máximo aceitável (Figura 18B).

Wang et al. (2018), avaliado plantas de alface cultivadas em solos antes cultivados com arroz em Sichuan na China, verificaram concentrações de Cd e Pb, superiores aos limites aceitáveis pela União Européia. Os autores constataram valores para Cd variando de 3,8 a 10,7 vezes, e para Pb de 10,9 a 67,1 vezes mais elevados aos toleráveis.

Tomando-se como base o limite máximo de Pb (0,10 mg kg^{-1}) preconizado pela União Européia para hortaliças de folhas (EUROPEAN COMMISSION - n° 1881/2006), uma maior percentagem de plantas em ambos os grupos estariam contaminadas, correspondendo cerca de 56,5% e 37,5% das plantas do G1 e G2, respectivamente.

De um modo geral, o G1 apresentou a maior percentagem de plantas contaminadas por Pb, com valores superior aos limites estabelecidos pela legislação brasileira (ANVISA), não devendo ser comercializadas. Entretanto, no G2, ocorreu uma menor percentagem de plantas contaminadas.

Como exposto anteriormente, os solos referentes ao G1, apesar de apresentarem menor IP, apontaram maior biodisponibilidade de metais e menor saturação por bases, quando comparado ao G2. A maior disponibilidade proporcionada pela maior acidez nos solos do G1, favoreceu a maior translocação dos metais Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas, assim como a absorção do Pb em maior parte das plantas de alface correspondentes a este grupo. Possivelmente, se esses solos fossem manejados de modo a elevar a saturação por bases para próximo de 70-80% que é recomendado para hortaliças (FILGUEIRA, 2013), reduziria a disponibilidade de metais pesados no solo e consequentemente sua absorção pelas plantas.

A ingestão de alimentos contaminados por determinados metais pesados podem provocar efeitos variados no organismo dos seres humanos. O Pb quando consumido pelos seres humanos, pode causar diversos problemas, como efeitos no sistema neurológico, que causam déficits no sistema nervoso central e periférico, no sistema endocrinológico, interferindo na conversão da vitamina D, no sistema renal, no desenvolvimento fetal, seja por seu efeito teratogênico, podem diminuir a capacidade intelectual estendendo-se para problemas de atenção e aprendizagem (MELCHIORI et al., 2010; KIANOUSH et al., 2015).

Apesar das plantas de alface terem apresentado baixa concentração de Cd (faixa menor que 0,05 mg kg^{-1}), o seu monitoramento deve ser constante, visto que o Cd é um metal pesado com tempo de meia vida biológica extremamente longa, com mais de 20 anos. Seu consumo por seres humanos através de alimentos contaminados pode causar danos aos ossos, rins, edema pulmonar, danos no fígado, anemia, hipertensão, além de câncer em diversas partes do corpo (NAGATA et al., 2013; AKESSON et al., 2014).

Assim, a contaminação por metais pesados, principalmente pelo Pb, que apresentou valores acima dos limites toleráveis nas plantas, não deve ser menosprezada, uma vez que a alface faz parte da dieta de grande parte da população da região serrana e metropolitana do Rio de Janeiro, onde são distribuídas e comercializadas, tornando-se uma fonte de ingestão desse metal pela população.

3.5.10. Estimativa de Ingestão Diária de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Alface

A estimativa de ingestão diária de Cd, Pb e Cu pelo consumo de alface, com base nos valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO) considerando diferentes cenários de contaminação, estão apresentados na Tabela 15.

Considerando uma pessoa adulta com peso médio de 72 kg e uma criança com peso médio de 22 kg, que consomem 130g dia^{-1} e 52 g dia^{-1} de alface, respectivamente, em um cenário de alta (0,30 mg kg^{-1}) contaminação por Cd, um adulto e uma criança irá ingerir 0,039 mg e 0,016 mg, respectivamente desse metal, o que representa 54,17% e 70,91% do valor máximo que poderia ser ingerido pelo adulto e pela criança, respectivamente (Tabela 15). Em um cenário de média (0,10 mg kg^{-1}) contaminação, a ingestão de Cd por um adulto (0,013 mg) e por uma criança (0,005 mg) seria de respectivamente 18,06% e 23,64% do valor máximo diário. Na situação de baixa (0,05 mg kg^{-1}) contaminação por Cd, como verificado anteriormente em 100% das plantas de alface correspondentes aos grupos 1 e 2 (Figura 18A e B), a ingestão desse metal por um adulto seria de 0,007 mg e por uma criança seria de 0,003 mg, o que representa respectivamente 9,03% e 11,82% do valor máximo que poderia ser ingerido (Tabela 15).

Para o Pb, em um cenário de alta (0,30 mg kg^{-1}) contaminação das plantas de alface, como verificado em 3,7% das plantas do G1 (Figura 18A) e 12,5%% das plantas do G2 (Figura 18B), a ingestão de Pb seria de 0,039 mg por um adulto e de 0,016 mg por uma criança, representando 54,17% e 7,88% da ingestão máxima que poderia ocorrer respectivamente por um adulto e por uma criança. Ressalta-se, que 52,78% das plantas do G1 e 25% das plantas do G2, apresentaram contaminação por Pb acima de 0,30 mg kg^{-1} (Figura 18A e B), o que consequentemente possibilitaria a ingestão de uma maior percentagem desse metal pelo consumo de tais plantas. Considerando um cenário de média (0,15 mg kg^{-1}) contaminação por Pb, a ingestão seria de 0,020 mg e 0,008 mg para um adulto e uma criança respectivamente, correspondendo a 27,08% e 3,94% do valor máximo que um adulto e uma criança poderiam consumir diariamente. Em uma situação de baixa (0,075 mg kg^{-1}) contaminação, o consumo por um adulto (0,010 mg) e por uma criança (0,004 mg) seria respectivamente de 13,54% e 1,97% do valor de Pb que poderia ser ingerido (Tabela 15).

No caso do Cu, em uma situação alta (10,0 mg kg^{-1}) contaminação das plantas, a ingestão seria de 1,3 mg por um adulto e de 0,5 mg por uma criança, correspondendo a respectivamente 3,61% e 4,73% do total máximo de Cu que poderia ser consumido. Em um cenário de média (5,0 mg kg^{-1}) contaminação, o consumo por um adulto (0,650 mg) e por uma criança (0,260 mg) representaria respectivamente, a 1,18% e 2,36% do valor máximo que poderia ser ingerido. Contudo em uma situação de baixa (2,5 mg kg^{-1}) contaminação por Cu, como verificado anteriormente em 100% das plantas nos grupos 1 e 2 (Figura 18A e B), a ingestão por uma adulto seria de 0,325 mg e por uma criança seria de 0,130 mg, representando, respectivamente 0,9% e 1,18% da ingestão máxima diária de Cu (Tabela 15).

De um modo geral, um cenário de alta contaminação, principalmente por Cd e Pb, proporcionou uma maior ingestão desses metais pesados pelo consumo das plantas de alface. Ressalta-se, no entanto, que a considerável percentagem de plantas de alface contaminadas com Pb acima da faixa considerada alta, pode possibilitar o aumento na ingestão diária desse metal tanto por adultos quanto por crianças. Com isso, maior cuidado no processo produtivo e no consumo não deve ser ignorado, visto que a alface é uma das principais hortaliças que compõe a dieta brasileira, na qual sendo consumida contaminada juntamente com outros alimentos contaminados podem potencializar os riscos a saúde.

Tabela 15 - Estimativa de ingestão diária para Cd, Pb e Cu pelo consumo de alface, com base nos valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO).

Elemento	Cenário	População	Peso corporal [1]	Ingestão diária máxima permitida [2]	Consumo de Alface	IDA [3]	Ingestão diária [4]	Ingestão diária total
	mg kg^{-1}		kg	mg kg^{-1} pc dia^{-1}	g dia^{-1}	mg dia^{-1}	mg	%
Cd	0,05	Criança (até 10 anos)	22	0,001	52	0,022	0,003	11,82
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	130	0,072	0,007	9,03
	0,10	Criança (até 10 anos)	22	0,001	52	0,022	0,005	23,64
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	130	0,072	0,013	18,06
	0,30	Criança (até 10 anos)	22	0,001	52	0,022	0,016	70,91
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	130	0,072	0,039	54,17
Pb	0,075	Criança (até 10 anos)	22	0,009	52	0,198	0,004	1,97
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	130	0,072	0,010	13,54
	0,15	Criança (até 10 anos)	22	0,009	52	0,198	0,008	3,94
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	130	0,072	0,020	27,08
	0,30	Criança (até 10 anos)	22	0,009	52	0,198	0,016	7,88
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	130	0,072	0,039	54,17
Cu	2,50	Criança (até 10 anos)	22	0,5	52	11,00	0,130	1,18
		Adulto (> 20 anos)	72	0,5	130	36,00	0,325	0,90
	5,00	Criança (até 10 anos)	22	0,5	52	11,00	0,260	2,36
		Adulto (> 20 anos)	72	0,5	130	36,00	0,650	1,81
	10,00	Criança (até 10 anos)	22	0,5	52	11,00	0,5	4,73
		Adulto (> 20 anos)	72	0,5	130	36,00	1,3	3,61

[1] Peso corporal: (IBGE/SIDRA, 2019).
[2] Ingestão máxima diária permitida. Joint FAO/WHO Expert comimitte on Food Additives (JECFA) (Cd: 2005; Pb: 2011; Cu: 1982).
[3] IDA - Ingestão diária aceitável=PTWI x Peso Corporal.
[4] Ingestão diária = cenário x consumo.

3.6. CONCLUSÕES

- A adubação orgânica e mineral no cultivo da alface, proporcionou considerável aporte dos metais pesados Cu, Ni, Cd, Pb, Cd, Co, Cr e Mn no solo
- Os metais Co, Zn e Cu no solo, possivelmente estão associados as características do material de origem com a presença de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Al, Fe e Mn. A presença de Pb no solo provavelmente está relacionado com o aporte antropogênico, via adubação orgânica. Os metais Cd e Ni estão associados, possivelmente, a uma maior contribuição atropogênica, por meio das adubações minerais.
- Os solos correspondentes ao G1, compreenderam de um modo geral, maior teor de MO, acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais, e em média maior índice de poluição (IP) para Cd e Cr, sendo que para Cd o enriquecimento foi considerado severo, e para Cr houve um empobrecimento, enquadrando-se como não contaminado.
- Os solos relativos ao G2, apresentaram menor teor de MO, acidez (maior pH, menor H+Al e menor Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais, e em média maior índice de poluição (IP) para Cu, Ni, Pb, Co e Zn, sendo que para Cu, ocorreu um enriquecimento considerado severo, e para Ni, Pb e Co, baixo enriquecimento.
- De um modo geral, os atributos que mais influenciaram na transferência de metais do solo para as plantas foram a SB e a biodisponibilidade, demonstrando que a maior disponibilidade dos elementos no solo, favoreceu o acúmulo pelas plantas.
- No G1, os teores médios de Fe, Mg, P e K nas folhas das plantas estão acima dos preconizados como ideais para a alface. No entanto, os teores de Cu, Zn, Mn e Ca enquadraram-se dentro da faixa ideal. No G2, os teores de Cu, Fe, Mg e P estão acima dos estabelecidos, e os teores de Zn, Mn, Ca e K dentro da faixa ideal.
- No G1, 52,78% das plantas de alface apresentaram concentração de Pb acima do limite máximo aceitável pela ANVISA, com valores superiores de até 9 vezes. Para Cd e Cu, todas amostras encontram-se abaixo do limite máximo tolerável.
- No G2, a concentração de Pb acima do limite máximo tolerável compreendeu 25% das plantas de alface, com valores superiores de até 2 vezes. Todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite máximo tolerável para Cd e Cu.
- Considerando a estimativa de consumo de alface, a ingestão díaria de Cd, Pb e Cu estão abaixo dos valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO) para adultos e crianças. No entanto, em um cenário de alta contaminação das plantas por Cd e Pb, a ingestão diária desses metais pelo consumo de alface por adultos ultrapassa a 50% da ingestão diária total, e para crianças ultrapassa a 70% e 7%, respectivamente para Cd e Pb.
- De uma forma geral, entre folhas e raízes, as folhas apresentaram maior extração por hectare de metais pesados em ambos os grupos (G1 e G2). No entanto, a extração pelas folhas e raízes foram muito inferiores as quantidades aportadas ao solo via adubação orgânica e mineral em um ciclo de cultivo.

4. CAPITULO II -

METAIS PESADOS EM SOLOS CULTIVADOS COM SALSA (*Petroselinum crispum* M.) E FATORES DE TRANSFERÊNCIA PARA AS PLANTAS

4.1. RESUMO

O município de nova Friburgo é um dos principais produtores de salsa (*Petroselinum crispum* M.) da região serrana do estado do Rio de Janeiro. O objetivo do presente estudo foi avaliar a contaminação por metais pesados (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co e Zn) em solos cultivados com salsa, identificando quais os fatores mais contribuíram para o enriquecimento desses elementos no solo e suas transferências para as plantas, assim como, a qualidade das plantas com base nos limites toleráveis pela ANVISA. Para isso, foram selecionadas 14 propriedades de produção familiar no município de Nova Friburgo-RJ, sob as quais foram coletadas amostras de solos e plantas em 94 pontos. O solo foi coletado em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm), sendo digerido de acordo com o método 3050B (USEPA, 1996). As plantas coletadas, foram separadas em folhas e raízes, sendo digeridas de acordo com o método 3050 (USEPA, 2008). O teor dos metais Cu, Ni, Co e Zn no solo, estão relacionados ao caráter litogênico do material de origem, assim como a presença de Pb e Cr, e também de Zn, está associada a fontes antropogênicas por meio da adubação mineral, e Pb à adubação mineral e, principalmente orgânica. De uma forma geral, a transferência de metais do solo para as plantas de salsa, foram influenciados pelas bases trocáveis (Ca, Mg e K), P assimilável e biodisponibilidade dos elementos no solo. Os solos localizados em áreas com menor declividade, e elevação, e de modo geral, maior teor de MO, acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais e nutrientes, e em média menor índice de poluição (IP) para os metais Cu, Ni, Cd, Zn e Cu, e maior IP para Pb e Cr. O Cr e Cd apresentaram em média contaminação moderada, Cu, Pb e Zn, baixa contaminação, e Ni, Co e Cr, não contaminado. As plantas cultivadas nesses solos apresentaram maior teor, acúmulo e extração por hectare para a maioria dos metais e nutrientes. 78,33% das plantas cultivadas nesses solos, apresentaram contaminação por Pb, com valores de até 21,7 vezes acima do limite tolerável, como também, 40% das plantas apresentaram contaminação por Cu, com valores de até 2,9 vezes superiores aos aceitáveis. Os solos localizados em áreas com maior declividade, e elevação, menor teor de MO, acidez (maior pH, menor H+Al e menor Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais e nutrientes, e em média menor IP para Pb e Cr. Os metais Cu e Cd demonstraram contaminação moderada, Ni, Zn e Co baixa contaminação, e Cr não contaminado. As plantas cultivadas nesses solos apresentaram de modo geral, menor teor e acúmulo para a maioria dos metais e nutrientes. A contaminação por Pb foi verificada em 41,18% das plantas de salsa, com valores de até 5,5 vezes superiores ao tolerável. Mesmo com uma elevada percentagem de plantas contaminadas com Pb e Cu, a ingestão diária desses metais pelo consumo de salsa não ultrapassa o valor máximo de ingestão diária aceitável, em decorrência do baixo consumo dessa hortaliça. No entanto, o atual modo de produção de salsa pode levar a contaminação tanto do solo quanto das plantas, necessitando de um maior controle do processo produtivo.

Palavras - chave: Elementos tóxicos no solo. Condimento. Contaminação de plantas.

4.2. ABSTRACT

The municipality of Nova Friburgo is one of the main producers of Salsa (*Petroselinum crispum* M.) from the mountain region of the state of Rio de Janeiro. The objective of the present study was to evaluate the contamination by heavy metals (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Zn) in soils cultivated with parsley, identifying which factors contributed most to the enrichment of these elements in the soil and their transfers to the plants, as well as the quality of the plants based on the limits tolerated by ANVISA. For this, 14 with family production properties were selected in the municipality of Nova Friburgo-RJ, under which samples of soils and plants were collected in 94 points. The soil was sampled at two depths (0-20 and 20-40 cm), and digested in the laboratory according to the 3050B method (USEPA, 1996). The plants samples were separated into leaves and roots, and the method 3050 (USEPA, 2008) was used for digestion. The Cu, Ni, Co, and Zn metals in the soil are related to the lithogenic character of the parent material, as well as the presence of Pb and Cr, and also Zn, is associated with anthropogenic sources through mineral fertilization, and Pb to mineral and mainly organic fertilization. In general, the transfer of metals from the soil to the parsley plants were influenced by the exchangeable bases (Ca, Mg and K), P assimilable and bioavailability of the elements in the soil. Acidity (lower pH, higher H+Al and higher Al^{+3}), P assimilable, exchangeable K, bioavailability of metals and nutrients, and on average lower pollution index (IP) for metals Cu, Ni, Cd, Zn and Cu, and higher IP for Pb and Cr. Cr and Cd presented on average moderate contamination, Cu, Pb and Zn, low contamination, and Ni, Co and Cr, uncontaminated. The plants grown in these soils presented higher content, accumulation and extraction per hectare for most metals and nutrients. 78,33% of the plants cultivated in these soils showed contamination by Pb, with values up to 21,7 times the tolerable limit, as well as 40% of the plants presented Cu contamination, with values up to 2,9 times higher than acceptable. Soils located in areas with higher slope, and elevation, lower OM content, acidity (higher pH, lower H+Al and lower Al^{+3}), P assimilable, exchangeable K, bioavailability of metals and nutrients, and on average lower IP for Pb and Cr. The metals Cu and Cd showed moderate contamination, Ni, Zn and Co low contamination, and Cr uncontaminated. The plants cultivated in these soils presented in general, lower content and accumulation for the majority of the metals and nutrients. The Pb contamination was verified in 41,18% of the parsley plants, with values up to 5,5 times higher than tolerable. Even with a high percentage of plants contaminated with Pb and Cu, the daily intake of these metals by the consumption of parsley does not exceed the maximum value of acceptable daily intake, due to the low consumption of this vegetable. However, the current mode of parsley production can lead to contamination of both soil and plants, necessitating greater control of the production process.

Keywords: Toxic elements in soil. Condiment. Contamination of plants.

4.3. INTRODUÇÃO

A região serrana do Rio de Janeiro apresenta características climáticas favoráveis ao cultivo de diversos tipos de hortaliças, liderando a produção no estado. Dentre os municípios que compõe a região serrana, o de Nova Friburgo é um dos principais polos produtores de salsa (*Petroselinum crispum* M.) da agricultura fluminense, que abastece a região metropolitana do estado (EMATER, 2017). No entanto, o processo produtivo dessa cultura tem sido sustentado por um manejo inadequado, onde os solos cultivados, geralmente em áreas impróprias ao cultivo, são preparados por meio de arações profundas com a utilização de tratores no sentido do declive, acelerando os processos de erosão e perda de fertilidade do solo (GRISEL e ASSIS, 2012). Com isso, grandes quantidades de insumos minerais e orgânicos ("cama de aviário") têm sido utilizados, na tentativa de reestabelecer a fertilidade do solo, e obter produções satisfatórias. Entretanto, geralmente são aplicados sem uma prescrição técnica baseada na análise de solo

Diversos estudos apontam que a aplicação contínua de adubos orgânicos que contenham metais pesados, resulta em maior acúmulo desses elementos tóxicos no solo ao longo do tempo (NING et al., 2017; HATTAB et al., 2019). No entanto, ressaltam que o *input* de metais pesados via adubos orgânicos pode variar de acordo com o tipo e origem do produto utilizado.

Por ser uma região caracterizada por intensa agricultura e elevada utilização de fertilizantes, o risco de contaminação ambiental e consequentemente humana é eminente, havendo a necessidade de constante monitoramento, tanto da qualidade do solo, quanto das plantas em decorrência da lixiviação de solutos, especialmente de metais pesados (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014).

Deste modo, o objetivo do presente estudo foi avaliar a contaminação por metais pesados (Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co e Zn) em solos cultivados com salsa (*Petroselinum crispum* M.) no município de Nova Friburgo-RJ, identificando quais os fatores mais contribuíram para o enriquecimento desses elementos no solo e suas transferências para as plantas, assim como a qualidade das plantas com base nos limites toleráveis.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1. Levantamento de Dados das Áreas Produtoras de Salsa

A cultura da salsa (*Petroselinum crispum* M.), possui grande representatividade de produção na região serrana do estado do Rio de Janeiro, sendo a mesma selecionada com base no banco de dados de entrada de produtos hortícolas do CEASA-RJ (2009) e do Censo Agropecuário do IBGE (2006).

Na área de estudo, foram selecionadas 14 propriedades agrícolas de produção familiar, com cultivo de salsa, envolvendo as comunidades de produtores familiares de Serra Nova, Serra Velha, Rio Grande e Florândia da Serra, no município de Nova Friburgo-RJ, de modo a alcançar uma representatividade de produção da cultura na localidade de estudo (Figura 19).

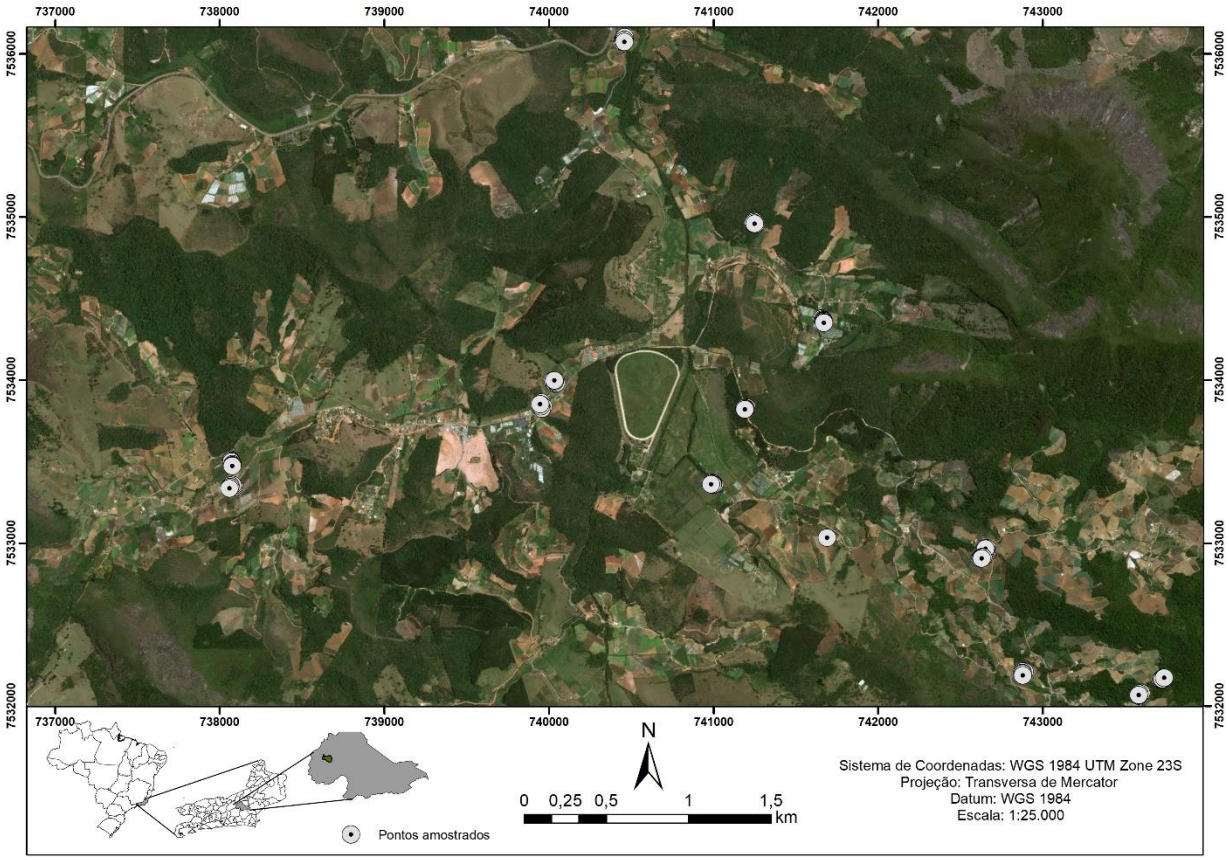


Figura 19 - Localização das propriedades produtoras de salsa (*Petroselinum crispum* M.) avaliadas no município de Nova Friburgo-RJ.

Com uma utilização intensiva, há mais de meio século, os solos da região vêm sendo manejados com práticas que acabam levando a sérios problemas de degradação. A baixa periodicidade de calagem é comum nas áreas cultivadas, assim como, o preparo do solo, com a utilização de arados e "enxadas rotativas", a favor da pendente até mesmo em propriedades localizadas em áreas com maior declividade, promovendo o arraste de solo e insumos para as partes mais baixas do relevo e corpos d'água (Figura 20), conforme verificado por Matos (2016) na cultura de couve-flor e por Sousa (2017) na cultura de tomate na região serrana.

Figura 20 - Preparo do solo a favor da pendente ("morro abaixo"), próximo ao ponto de coleta de água para irrigação em áreas produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ.

Os insumos mais utilizados na produção de salsa foram inventariados com o objetivo de verificar as principais fontes antropogênicas de contaminação por metais pesados, sendo a composição de cada insumo obtida do trabalho realizado por Sousa (2017) na região serrana, e por meio das bulas dos insumos.

Na Tabela 16 está apresentada a composição dos insumos agrícolas utilizados na produção de salsa.

Tabela 16 - Composição dos insumos agrícolas utilizados na produção de salsa (*Petroselinum crispum* M.) no município de Nova Friburgo-RJ.

Insumo	Ni	Co	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
	mg $kg^{-1.pc}$							
Amistar	0,40	ND	ND	ND	1,50	4,18	8,50	13,10
Cama de aviário	2,78	1,72	1,93	0,92	2,65	277,87	324,55	406,11
Cruzate	99,67	47,38	ND	ND	0,56	186,06	24375,99	127400,05
Decis	ND	47	ND	ND	ND	0,21	3,55	1,76
Farinha de ossos	23,62	14,78	37,80	0,03	19,17	168,55	1957,30	807,35
Fórum	4,43	ND	ND	1,53	5,30	16,78	18,92	61,36
Heringer	7,40	ND	9,93	2,30	21,00	186,70	961,09	608,35
Manzate	140,51	88,95	ND	ND	11,23	388,15	50544,12	220919,67
Marisa 12	13,77	5,92	15,30	0,40	17,67	45,70	581,20	338,85
Microplus	18,25	11,45	25,73	1,15	31,67	168,15	2890,50	290,23
Ridomil Gold	558,52	813,58	ND	ND	27,16	42,72	151295,06	730419,14
Superstar	27,78	10,62	27,17	0,10	18,17	52,37	429,07	1597,45
Suprafol	0,62	ND	ND	ND	ND	1,36	ND	ND
Torta de mamona	5,83	ND	ND	ND	3,17	23,45	ND	47,22
Yara Liva™	4,20	ND	4,50	2,70	ND	1,40	23,50	12,14

[pc]: Produto comercial. ND: Não detectado. Fonte: Sousa (2017) e bula dos insumos.

Verificou-se que dentre os insumos utilizados no cultivo de salsa, os que apresentaram a maior diversificação de metais pesados foram, a Cama de aviário, Cruzate, Farinha de ossos, Fórum, Heringer, Marisa 12, Microplus, Ridomil Gold, Superstar, Torta de mamona e Tara Liva™, sendo destes, a Cama de aviário, Farinha de ossos e Torta de mamona, considerados adubos orgânicos, destacando-se a Farinha de ossos por apresentar as maiores concentrações de metais pesados. A adubação mineral solúvel em água compreendeu fertilizantes, geralmente formulados, que são aplicados no plantio, em cobertura ou pulverizados diretamente sobre as plantas, geralmente, sem prescrição técnica baseada na análise de solo e/ou das plantas (Informação pessoal).

Baseado na concentração e na quantidade média de cada produto utilizado em um ciclo da cultura de salsa, foi estimado o aporte médio de metais pesados via insumos minerais e orgânicos por hectare. Para a adubação total (mineral+orgânica), considerou-se a soma das quantidades aportadas de insumos orgânicos e minerais utilizados no cultivo.

4.4.2. Coleta e Preparo das Amostras de Solo para Análise

Assim como no Capítulo I, a quantidade de pontos selecionados foi definido com base na extensão cultivada em cada propriedade, de modo a alcançar uma maior representatividade da cultura no terreno, sendo cada ponto georreferenciado com a utilização de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650.

Nas 14 propriedades familiares produtoras de salsa, foram amostrados um total de 94 pontos (Anexo III), nas profundidades de 0-20 cm representando a região rizosférica das plantas e 20-40 cm representando a região abaixo da rizosfera, totalizando 188 amostras de solo, nas quais foram determinados os atributos químicos e físicos (granulométricos) do solo.

O solo foi seco ao ar, destorroado, peneirado com peneira de malha de 2 mm (nº10 ABNT) e homogeneizado para a determinação de sua fertilidade. As amostras de solo foram maceradas em almofariz de ágata e peneiradas com peneira de malha de 0,150 mm, para a determinação dos teores pseudotais de nutrientes e metais pesados.

4.4.3. Análise Química e Granulométrica do Solo

As análises de pH em água, cátions trocáveis (Ca, Mg, K e Na), fósforo assimilável (P), alumínio trocável (Al), acidez potencial (H+Al), carbono orgânico total (CO), matéria orgânica (MO), soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC) em pH 7,0 e determinação da granulometria foram realizadas de acordo com o Manual de Análise de Solo Embrapa (TEIXEIRA et al., 2017).

A fração biodisponível dos elementos Fe, Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, Ni e Mn foi determinada por meio da extração com o extrator Mehlich I (H_2SO_4 0,025N+HCl 0,05N), na proporção de 1:10.

As amostras de solo macerado, foram pesadas, em triplicata, totalizando 564 amostras, as quais foram digeridas adotando-se o método 3050B descrito pela USEPA (1996) para a determinação dos teores pseudototais dos elementos Ca, Mg, Na, K e P, Mn, Ni, Fe, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Zn e Al. Foram realizados os mesmos procedimentos metodológicos do Capítulo I para a digestão do solo.

Amostras "Branco" (todas as soluções utilizadas) foram empregadas a cada 40 amostras digeridas, quantificando possível contaminação presente nos reagentes. Para o controle de qualidade e avaliação da taxa de recuperação do solo digerido, amostras do material certificado SRM 2709a *San Joaquin Soil, EUA* (NIST, 2003), certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* foram utilizadas. Os teores dos elementos do material de referência são determinados com base em métodos de extração do teor total, com a utilização de ácido fluorídrico ou fluorescência de raios X, método não destrutivo (NIST, 2003). No entanto, segundo Biondi et al. (2011), o cálculo da recuperação de elementos

digeridos por métodos de extração parcial (pseudototal), podem ser realizados com base nos valores médios certificados do lixiviado (*leachable concentrations*).

Como o método empregado no presente estudo foi de extração parcial, utilizando ácido nítrico e clorídrico (USEPA 3050B), o cálculo da recuperação de elementos foi efetuado com base nos valores médios certificados do lixiviado (*leachable concentrations*) e nos valores totais. De acordo com Biondi et al. (2011), essa comparação aponta taxas de recuperação confiáveis.

Foram realizados os mesmos procedimentos metodológicos do Capítulo I para a determinação do teor de P assimilável, Na e K trocáveis nos extratos. Os macronutrientes cálcio e magnésio e metais pesados no extrato, assim como a fração biodisponível dos elementos foram quantificados por espectrometria de absorção atômica em equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Varian SpectrAA 55B.

4.4.4. Obtenção do Índice de Poluição do Solo

A contaminação do solo por metais pesados pode ser avaliada por meio do índice de poluição (IP), indicando o enriquecimento ou empobrecimento do solo em relação à presença de algum contaminante (KHAN et al., 2008). Assim, como no Capítulo I, o IP foi calculado por meio da razão entre a concentração do metal na amostra de solo coletada nas propriedades produtoras de salsa e a concentração de referência do metal pesado estabelecido por Lima et al (2018) para a região serrana do estado do Rio de Janeiro, sendo os resultados obtidos, classificados de acordo com Wu, et al. (2015), nas seguintes categorias: $IP \leq 1$ (não contaminado); $1 < IP \leq 3$ (baixa contaminação); $3 < IP \leq 5$ (moderada contaminação); e $IP > 5$ (severa contaminação).

4.4.5. Coleta e Preparo das Plantas de Salsa para Análise

Foram coletadas 94 plantas de salsa nas 14 propriedades familiares selecionadas, as quais foram separadas em folhas e raízes, totalizando 188 partes (amostras). As plantas foram aparadas rente ao solo, e as raízes retiradas do canteiro, sendo as amostras de planta lavadas em água corrente para remoção da terra. O excesso de umidade foi retirado com papel absorvente, sendo as amostras armazenadas em sacos de papel devidamente identificados.

Para a obtenção da massa fresca, as folhas e raízes foram pesadas, sendo em seguida secas em estufa de circulação forçada a 65°C até atingirem peso constante, para serem, novamente, pesadas para obtenção da massa seca. 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.

4.4.6. Análise Química das Plantas de Salsa

As amostras de folhas e raízes das plantas de salsa foram pesadas em tripilcata, totalizando 564 amostras, as quais foram digeridas adotando-se o método 3050 postulado pela USEPA (2008), para a determinação dos teores totais dos elementos Ca, Mg, Na, K, P, Mn, Ni, Fe, Cd, Co, Cu, Pb e Zn. Foram realizados os mesmos procedimentos metodológicos empregados na abertura das amostras de plantas do Capítulo I.

O P no extrato foi determinado por espectrometria no visível, Na e K por especteofotometria de emissão de chamas, Ca e Mg, e os metais pesados por espectrometria de absorção atômica em equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Varian SpectrAA 55B.

Com base nas concentrações e quantidade de massa seca, foram calculadas as quantidades acumuladas de nutrientes e metais pesados nas folhas e raízes das plantas. A

estimativas das quantidades dos elementos extraídos por hectare durante o ciclo da cultura, foi calculado considerando-se o espaçamento adotado pela maioria dos produtores.

4.4.7. Qualidade das Plantas de Salsa para Consumo

A partir dos teores de metais pesados determinados na massa seca das plantas de salsa, foi calculado o índice de translocação (IT) de Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas, por meio da razão entre a quantidade acumulada nas folhas e a quantidade total acumulada na planta (folha+raiz) (ABICHEQUER e BOHNEN, 1998).

A concentração dos metais pesados Cd, Pb e Cu "*in natura*" nas folhas das plantas de salsa, foi calculada a partir dos teores de metais determinados na massa seca, e a umidade das folhas, sendo os resultados comparados com os limites máximos toleráveis estabelecidos pela ANVISA (1998 e 2013) e União Européia (EUROPEAN COMMISSION - n° 1881/2006). Assim como no Capítulo I, estabeleceu-se, assim quatro classes de contaminação em mg kg^{-1} de massa fresca (baixa, média, alta e muito alta), sendo para Cd: 0,00 - 0,05; 0,06 - 0,09; 0,10 - 0,20 e acima de 0,20. Para Pb: 0,00 - 0,075; 0,076 - 0,14; 0,15 - 0,30 e acima de 0,30. Para o Cu: 0,0 - 2,5; 2,6 - 4,9; 5,0 - 10,0 e acima de 10. Após classificadas as plantas, calculou-se a percentagem correspondente dentro de cada faixa de contaminação.

4.4.8. Estimativa de Ingestão Diária Aceitável de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Salsa

Assim como no Capítulo I, o risco à saúde humana pela ingestão de Cd, Pb e Cu foi avaliado pelo consumo de plantas de salsa, utilizando-se os mesmos cenários de contaminação para os metais. O peso corpóreo adotado foi de 22 kg para crianças de até 10 anos, e 72 kg para adultos maiores de 20 anos, valores referentes à média nacional (IBGE/SIDRA, 2019). Como a salsa é um condimento alimentar, e consequentemente consumido em menor proporção, adotou-se um consumo médio diário de 15g para adultos e 40% deste valor, ou seja, 6g para crianças. Os valores determinados de ingestão diária, foram comparados com os limites máximos aceitáveis de Cd, Pb e Cu sugeridos pela JECFA.

4.4.9. Análises Estatísticas

Foram aplicados os mesmos procedimentos estatísticos de correlação, análise de agrupamento, teste de validação cruzada, análise descritiva e análise de componentes principais empregados no Capítulo I.

4.4.10. Modelos Digitais de Relevo e Drenagem

Foram aplicados os mesmos procedimentos na elaboração dos mapas de litologia, classes de solo, elevação (MDE), declividade e índice de umidade topográfica (TWI) empregados no Capítulo I.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Solo

A taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência, SRM 2709a *San Joaquin Soil, EUA* (NIST, 2003), obtido pelo método USEPA 3050B, relativo às amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ, está apresentada na Tabela 17.

De uma forma geral, foram observadas recuperações superiores a 60% para os elementos analisados quando comparados aos valores de recuperação total, exceto para Ca e Al, que apresentaram 57% e 41%, respectivamente, de recuperação. Recuperação satisfatória, acima de 80% foi verificada quando comparado os elementos analisados com o valor certificado do lixiviado (Tabela 17).

Tabela 17 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência padrão SRM 2709a - *San Joaquin Soil*, obtido pelo método USEPA 3050B, relativo as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado[1]		Taxa de Recuperação[2]		LD[5]
		Total	Lixiviado	Total[3]	Lixiviado[4]	
	---------- mg kg^{-1} ----------			-------- % -------		$mg.L^{-1}$
Cu	38,70	33,9 ± 0,5	27	114	143	0,02
Ni	80,50	85 ± 2	66	95	85	0,05
Cd	0,41	0,371 ± 0,002	0,4	103	103	0,003
Pb	15,30	17,3 ± 0,1	9,2	88	166	0,11
Zn	85,10	103 ± 4	79	83	108	0,05
Co	11,20	12,8 ± 0,2	10	98	112	0,02
Cr	77,00	130 ± 9	53	59	145	0,04
Fe	34532,10	33600 ± 700	24000	103	144	0,57
Mn	417,08	529 ± 18	420	79	99	0,03
Al	29896,30	73700± 1600	16000	41	186	1,21
Ca	10894,72	19100 ± 900	12000	57	91	0,83
Mg	8967,75	14600 ± 200	10000	61	90	0,13

[1] Teores totais e lixiviados certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Tecnology*.
[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).

4.5.2. Aporte de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Salsa

O aporte dos metais Co, Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn e Mn no solo via insumos minerais, orgânicos e total (orgânico+mineral) no cultivo de salsa está apresentado na Figura 21.

Verifica-se que, de uma forma geral, o aporte de metais pesados no cultivo da salsa ocorre em maior parte via adubação orgânica, quando comparado a adubação mineral, representando contribuição percentual para os elementos Co, Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn e Mn na ordem de 91%, 86%, 83%, 77%, 60%, 92%, 78% e 79%, respectivamente (Figura 21).

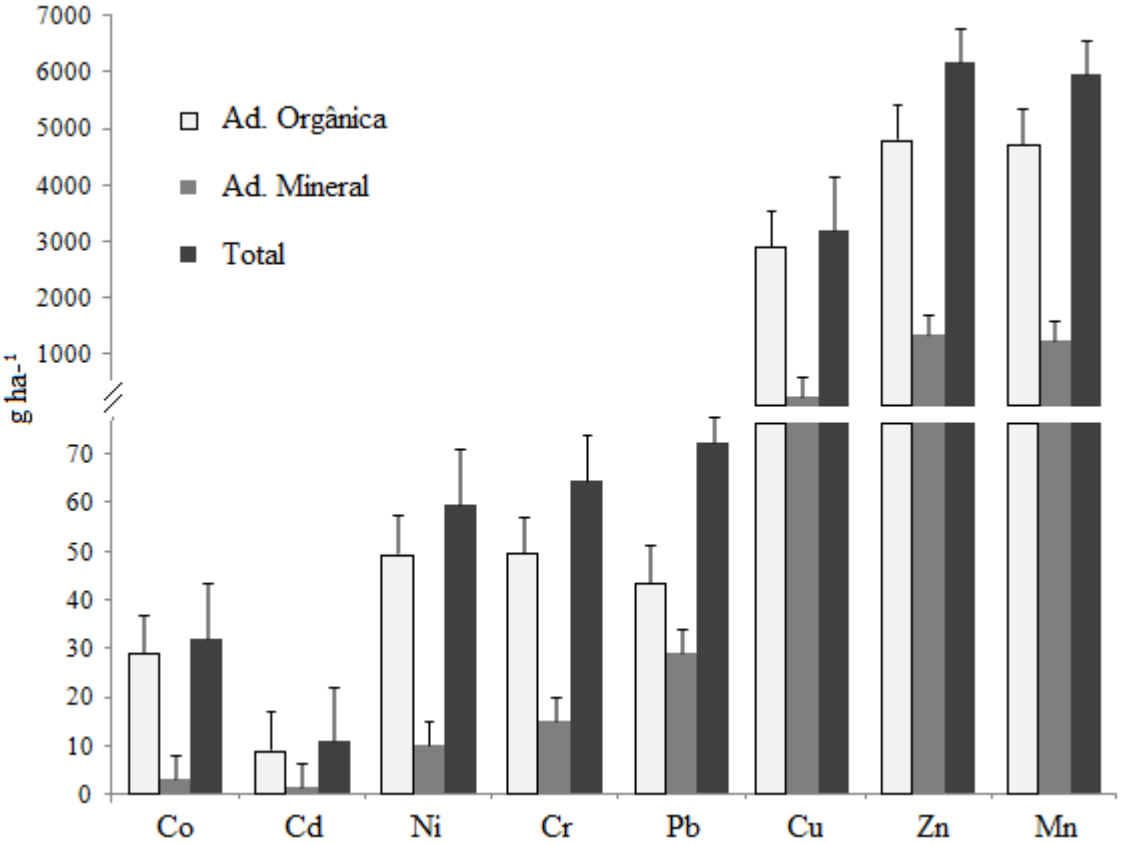


Figura 21 - Aporte de metais pesados (g ha^{-1}) via adubação orgânica, mineral e total (orgânica+mineral) em um ciclo de cultivo de salsa.

A ordem decrescente de metais pesados aportados (g ha^{-1}) via adubação orgânica, foi a seguinte: Zn (4811,34) >Mn (4730,59) >Cu (2925,26) >Ni (49,61) >Cr (49,54) >Pb (43,42) >Co (29,02) >Cd (9,22). Contudo, o *input* de metais pesados no solo pelos adubos orgânicos, pode variar de acordo com o tipo e origem do material utilizado (DELGADO ARROYO et al., 2014; MENG et al., 2016; ABUBAKARI et al., 2017). A adubação mineral apresentou uma ordem similar, exceto para Ni e Cr, no entanto, com menores quantidades, quando comparadas a adubação orgânica (g ha-¹) (Zn (1352,32) >Mn (1247,09) >Cu (262,11) > Cr (14,96) >Ni (10,15) >Pb (28,93) >Co (3,0) >Cd (1,5)) (Figura 21).

As quantidades consideráveis de metais pesados, aportados ao solo pelas adubações orgânicas e minerais, em apenas um ciclo de cultivo de salsa, salientam um forte potencial de contaminação ao longo do tempo, visto que, nas propriedades produtoras de salsa, plantios consecutivos são realizados ao logo do ano. Diversos estudos, tem demonstrado que a aplicação de fertilizantes de forma contínua nos solos agrícolas pode resultar em maior concentração de metais pesados no solo ao longo do tempo (LIU et al., 2005; NING et al., 2017; WANG et al., 2018; MTISI et al., 2019; HATTAB et al., 2019).

4.5.3. Avaliação do Índice de Poluição de Metais Pesados em Áreas Cultivadas com Salsa

A análise descritiva com parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos valores do índice de poluição (IP) geral das amostras de solo para cada elemento avaliado está apresentada na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do índice de poluição (IP) geral das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa em Nova Friburgo-RJ.

Médias estatísticas	Cu IP	Ni IP	Cd IP	Pb IP	Zn IP	Co IP	Cr IP
Média	3,22	0,95	3,61	0,96	1,51	0,83	0,26
Erro padrão	0,18	0,05	0,22	0,03	0,06	0,09	0,02
Mediana	3,03	0,82	3,30	0,92	1,33	0,42	0,20
Desvio padrão	2,52	0,75	2,96	0,38	0,83	1,21	0,27
Mínimo	0,33	0,00	0,00	0,18	0,25	0,01	0,00
Máximo	16,00	3,66	12,43	1,91	3,75	7,73	1,35

Verifica-se, que Cd e Cu foram os metais que apresentaram o maior índice de poluição (IP), alcançando valores médios de 3,22 e 3,61, respectivamente, indicando contaminação moderada, possivelmente, por fontes antropogênicas, como verificado anteriormente (Figura 21). Entretanto, valor máximo de 12,4 para Cd e 16,0 para Cu foram verificados, apontando severa contaminação (IP>5) em 34% das amostras para Cd e 13% das amostras para Cu.

Os valores médios do IP para Ni, Pb, Co e Cr foram de 0,95; 0,96; 0,83 e 0,26; respectivamente, não indicando contaminação. Contudo, o valor máximo de IP para Co (7,73) indicou severa contaminação, para Ni (3,66) contaminação moderada, e para Pb (1,91) e Cr (1,35) baixa contaminação. O IP médio para Zn (1,51) foi classificado com baixa contaminação, atingindo, no entanto, valor máximo de 3,75 (contaminação moderada).

Em decorrência da variação de contaminação verificada pelos metais analisados e objetivando identificar os fatores relacionados à contaminação, realizou-se a análise de correlação e o agrupamento considerando a variabilidade do IP.

4.5.4. Análise de Correlação e de Componentes Principais entre o Índice de Poluição e os Atributos do Solo

Na Tabela 19 estão apresentados os coeficientes de correlação de Pearson entre o índice de poluição (IP) dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr e as variáveis declividade (Decl) e elevação (MDE) do terreno, Na, Ca, Mg e Al trocáveis, acidez potencial (H+Al), pH em água, CTC a pH 7, matéria orgânica (MO), teor total de argila (ArgT), P assimilável, K trocável, ferro (FeT), manganês (MnT) e alumínio (AlT) pseudototais.

O atributo elevação (MDE) apresentou correlações positivas e altamente significativas com CuIP (0,35**), NiIP (0,48**), ZnIP (0,45**) e CoIP (0,60**), indicando que áreas mais elevadas apresentaram maior contaminação por Cu, Ni, Zn e Co.

Correlações negativas foram verificadas entre elevação (MDE) e PbIP (-0,31**), e CrIP (-0,24**), sugerindo menor contaminação por Pb e Cr em áreas mais elevadas. Correlações negativas e significativas foram observadas entre elevação (MDE) e Ca (-0,32**), Mg (-0,24**), Na (-0,29**), P assimilável (-0,34**), MO (-0,22**), CTC (-0,20**) e AlT (-0,28**), assim como, correlações positivas e significativas entre Decl (0,35**) e Al (0,41**), FeT (0,69**), e MnT (0,71**), mostrando que áreas mais elevadas e com maior declividade apresentaram menores teores dos atributos Ca, Mg, P, Na, MO e P assimilável, e maiores teores de FeT e MnT de caráter litogênico.

Tabela 19 - Matriz de correlação de Pearson entre o Índice de Poluição (IP) dos metais (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co) e os atributos do solo (Decl, Na, Ca, Mg, H+Al, Al, CTC, pH, Corg, P, K, ArgT, FeT, MnT e AlT) das propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ.

	Cu IP	**Ni IP**	**Cd IP**	**Pb IP**	**Zn IP**	**Co IP**	**Cr IP**	**MDE**	**Decl**	**Na**	**Ca**	**Mg**	**K**	**H+Al**	**Al**	**CTC**	**pH[1]**	**MO**	**P**	**ArgT**	**FeT**	**MnT**	**AlT**
Cu IP	1																						
Ni IP	**0,72****	1																					
Cd IP	-0,04	**0,17***	1,00																				
Pb IP	-0,08	**-0,16***	**0,14***	1																			
Zn IP	**0,56****	**0,78****	0,03	**-0,49****	1																		
Co IP	**0,77****	**0,77****	-0,12	**-0,22****	**0,54****	1																	
Cr IP	-0,06	0,01	-0,01	**-0,19***	**0,32****	**-0,26****	1																
MDE	**0,35****	**0,48****	-0,01	**-0,31****	**0,45****	**0,60****	**-0,24****	1															
Decl	0,07	0,02	-0,08	**-0,17***	0,06	0,10	**-0,19****	**0,35****	1														
Na	-0,08	0,12	**-0,23****	0,03	0,00	**-0,21****	**0,44****	**-0,38****	**-0,29****	1													
Ca	**-0,16***	**-0,20***	-0,05	0,06	**0,15***	**-0,15***	**0,38****	**-0,32****	**-0,27****	**0,67****	1												
Mg	**-0,20***	**-0,17***	-0,12	0,12	-0,01	**-0,14***	**0,24****	**-0,24****	**-0,21****	**0,60****	**0,80****	1											
K	0,03	0,13	0,08	0,03	**0,16***	0,04	0,14	-0,10	-0,08	**0,50****	**0,57****	**0,52****	1										
H+Al	**-0,20***	**-0,15***	-0,02	0,13	0,02	**-0,15***	**-0,27****	0,03	**-0,28****	-0,06	**-0,24****	-0,14	-0,01	1									
Al	**-0,16***	0,05	-0,09	-0,08	-0,01	0,13	**-0,20****	**0,41****	**0,23****	**-0,22****	**-0,41****	**-0,19****	0,01	**0,45****	1								
CTC	0,01	0,12	-0,06	**0,17***	0,10	-0,02	0,04	**-0,20****	**-0,43****	**0,47****	**0,53****	**0,54****	**0,47****	**0,68****	0,12	1							
pH	0,11	0,09	**0,19***	0,10	**0,19****	-0,14	**0,24****	**-0,22****	0,06	**0,20****	**0,55****	**0,41****	**0,19****	**-0,58****	**-0,69****	-0,11	1						
MO	-0,09	0,04	-0,02	**0,26****	-0,05	-0,10	-0,025	**-0,20****	**-0,39****	**0,24****	**0,27****	**0,24****	**0,14***	**0,58****	0,07	**0,68****	-0,08	1					
P	**-0,17***	**-0,15***	**0,15***	**0,18***	**-0,23****	**-0,27****	**0,20***	**-0,34****	-0,13	**0,31***	**0,48***	**0,37***	**0,26****	**-0,54****	**-0,35****	-0,11	**-0,46***	-0,11	1				
ArgT	-0,06	0,11	**0,17***	**0,59****	**-0,15***	-0,09	**-0,17***	-0,14	0,10	**-0,23****	**-0,16***	**-0,16***	**-0,16***	**0,37****	0,01	**0,17***	-0,02	**0,29****	-0,14	1			
FeT	**0,38****	**0,37****	**-0,24****	**-0,15***	**0,29****	**0,63****	**-0,39****	**0,69****	**0,21****	**-0,38****	**-0,30****	**-0,24****	**-0,19****	**0,25****	**0,29****	-0,01	**-0,22****	0,03	**-0,48****	0,13	1		
MnT	**0,58****	**0,61****	**-0,21****	**-0,26****	**0,50****	**0,87****	**-0,27****	**0,71****	0,07	**-0,16***	-0,12	-0,06	0,01	**0,16***	**0,16***	0,06	-0,11	0,00	**-0,39****	-0,13	**0,79****	1	
AlT	**-0,16***	**-0,19***	**-0,20****	**0,59****	**-0,45****	-0,11	**-0,14***	**-0,28****	-0,13	**0,17***	0,01	0,11	0,07	**0,43****	**0,23****	**0,39****	**-0,30****	**0,45****	-0,09	**0,52****	0,06	-0,08	1

** Significância a 1% de probabilidade; * Significância a 5% de probabilidade; [1]pH em água.

O índice de poluição (IP) para Cu, Ni e Co, apresentaram correlações negativas com Ca (CuIP=-0,16*; NiIP=-0,20*; CoIP=-0,15*), Mg (CuIP=-0,20*; NiIP=-0,17*; CoIP=-0,14*) e P assimilável (CuIP=-0,17; NiIP=-0,15*; CoIP=-0,27**), e correlações positivas e significativas com FeT (CuIP=0,38**; NiIP=0,37**; CoIP=-0,63**) e MnT (CuIP=-0,58**; NiIP=0,61**; CoIP=0,87**), apontando que a presença desses metais (Cu, Ni e Co) não está diretamente associada aos processos antropogênicos, como por exemplo, a utilização de fertilizantes solúveis, e sim aos minerais secundários como óxidos, óxi-hidróxidos de Fe e Mn, demonstrando a maior influência e mesma origem litogênica (INDA et al., 2012; COSTA et al., 2012).

Correlações negativas e significativas foram verificadas entre ZnIP e P assimilável (-0,23**), AlT (-0,45**) e ArgT (-0,15*), assim como, correlações positivas e significativas com Ca (0,15*), K (0,16*), pH (0,19*), FeT (0,29**) e MnT (0,50**), evidenciando que a presença de Zn está associada aos óxi-hidróxidos de Fe e Mn do solo, como também pela ação antrópica, por meio do aporte via insumos (adubos) potássicos enriquecidos com Zn, fertilizantes os quais podem apresentar metais pesados (BIZARRO, et al., 2008). A correlação negativa com o P assimilável, indica que a presença do Zn, não é proveniente dos adubos fosfatados.

O CrIP apresentou correlação negativa e significativa com H+Al (-0,27**), Al (-0,20**), ArT (-0,17*), FeT (-0,39**), MnT (-0,27**) e AlT (-0,14**) e correlações positivas e significativas com Ca (0,38**), Mg (0,24**) e P assimilável (0,20**). A mesma tendência do CrIP, foi verificada para o CdIP, que apresentou correlações positivas e significativas com P assimilável (0,15*) e ArgT (0,17*), e correlações significativas e negativas com os atributos relacionados ao material de origem (FeT=-0,24**; MnT=-0,21** e AlT=-0,20**), indicando que a presença desses metais (Cr e Cd) no solo está, possivelmente, associada aos processos antropogênicos de manejo, com a utilização de fertilizantes, principalmente os fosfatados, que podem conter Cr e Cd em sua composição (HUANG e BEMBENEK, 2003; KAUWENBERGH, 2009).

Para o Pb (PbIP), foram observadas correlações positivas e significativas com a MO (0,26**), ArgT (0,59**), CTC (0,17*), P assimilável (0,18*), e AlT (0,59**), e correlações negativas e significativas com MDE (-0,31**), Decl (-0,17*), FeT (-0,15*) e MnT (-0,26**). Esses resultados, evidenciam que áreas menos elevadas e com menor declividade apresentaram maiores teores de Pb, e que, possivelmente, o Pb está associado as adubações orgânicas e minerais (adubação fosfatada), as quais compreenderam concentrações consideráveis deste metal, conforme discutido anteriormente (Figura 21).

É importante salientar, que correlações positivas e significativas foram verificadas entre o índice de poluição de Cu e Ni, Co e Zn, indicando a mesma fonte de contaminação para esses metais, que como exposto anteriormente, possivelmente estão associados a uma mesma origem e de caráter geoquímico. Entretanto, para Zn houve uma contribuição através das adubações minerais potássicas (fonte antropogênica).

As correlações negativas observadas entre o índice de poluição de Pb e Ni, Zn, Co e Cr, demonstram diferentes fontes de contaminação entre Pb e esses metais, que também como exposto anteriormente, possivelmente, a maior concentração de Pb no solo está relacionado à fontes antropogênicas, por meio das adubações orgânicas e minerais realizadas no cultivo da salsa (Figura 21).

Para melhor fundamentar as interações entre o índice de poluição (IP) dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Mn, e os atributos do solo, também foi realizada Análise de Componentes Principais (ACP), as quais estão apresentadas na Figura 22.

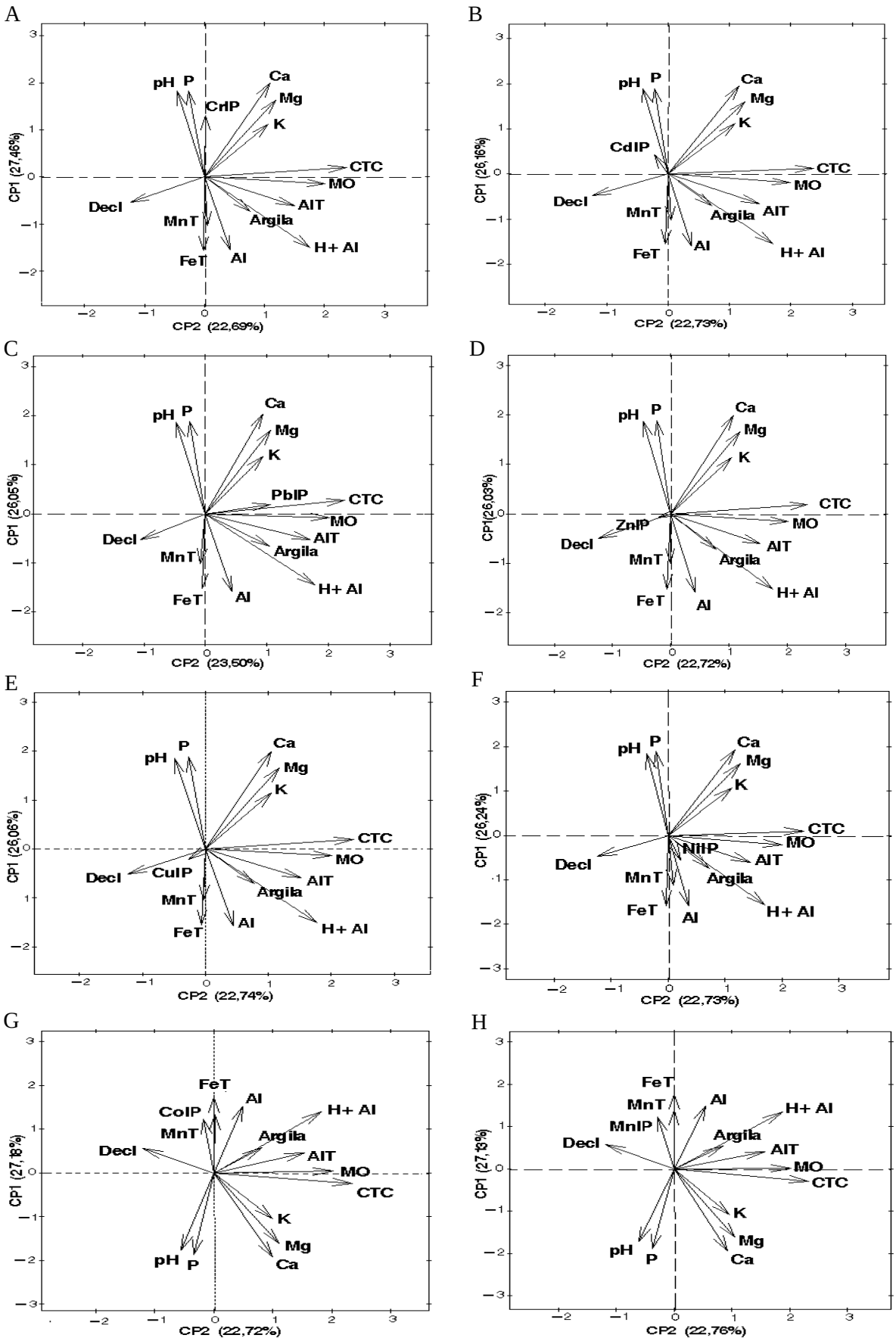


Figura 22 - Análise de componentes principais entre o índice de poluição (IP) dos metais Cr (A), Cd (B), Pb (C), Zn (D), Cu (E), Ni (F), Co (G) e Mn (H), e os atributos do solo.

O IP para Cr (Figura 22A), Cd (Figura 22B) e Pb (Figura 22C) apresentou relação positiva e estreita com pH, P assimilável, e com MO para o Pb. Apresentou ainda, relação positiva, porém menos estreitas de Cr, Cd e Pb com Ca, Mg e K trocáveis, MO e CTC. Relações negativas desses metais, foram verificadas com Al, acidez potencial (H+Al), e teores pseudototais de Fe (FeT), Mn (MnT) e Al (AlT).

O IP para Zn (Figura 22D), Cu (Figura 22E), Ni (Figura 22F), Co (Figura 22G) e Mn (Figura 22H), apontou relação estreita e positiva com os teores pseudototais de Fe (FeT) e Mn (MnT). Assim como, relação menos estreita, porém positivas com Al, acidez potencial (H+Al), e teor pseudototal de Al (AlT). Relações negativas foram verificadas com pH, Ca, Mg e K trocáveis, e P assimilável.

Tais resultados, corroboram os observados através da análise de correlação, mostrando que a presença dos metais Cr, Cd e Pb no solo, estão provavelmente associados a ação antropogênica, por meio da adubação mineral, assim como também a adubação orgânica para o Pb. A presença dos metais Zn, Cu, Ni, Cd e Mn no solo está relacionada possivelmente as características geoquímicas do solo.

Uma relação entre o Zn e as bases trocáveis (Ca, Mg e K) do solo não foram verificadas por meio da ACP, contudo, por meio da análise de correlação, realizada anteriormente, essas interações foram observadas, sugerindo que a presença do Zn nos solos avaliados, está relacionada, principalmente as características litogênicas, assim como também as ações antropogênicas, por meio das adubações minerais potássicas.

4.5.5. Análise de Agrupamento das Amostras de Solo

Visando identificar quais os fatores que mais contribuíram na contaminação, realizou-se a análise de agrupamento com base no índice de poluição (IP) dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr. Para isso, foram utilizados os resultados de 188 amostras de solo das propriedades familiares produtoras de salsa. O número de grupos foi determinado utilizando-se como ponto de corte no dendograma a distância de ligação de 0,032, a qual representa 1,25 vezes o valor do desvio padrão da distância de conexão de todas as observações (MILLIGAN e COOPER, 1985), sugerindo a formação de até dez grupos (Figura 23).

Para avaliar o erro de classificação das amostras entre os grupos sugeridos, os resultados da análise de agrupamento foram submetidos à validação cruzada pela análise discriminante. Verificou-se que a formação de dois ou três grupos apresentava uma taxa de erro inferior a 5%. Assim, foram escolhidos dois grupos (2,79%), os quais foram suficientes para representar a variabilidade das amostras (Tabela 20). Estabelecida a formação dos grupos, o Grupo 1 (G1) constituiu-se de 125 amostras e o Grupo 2 (G2), com 63 amostras, totalizando 188 amostras.

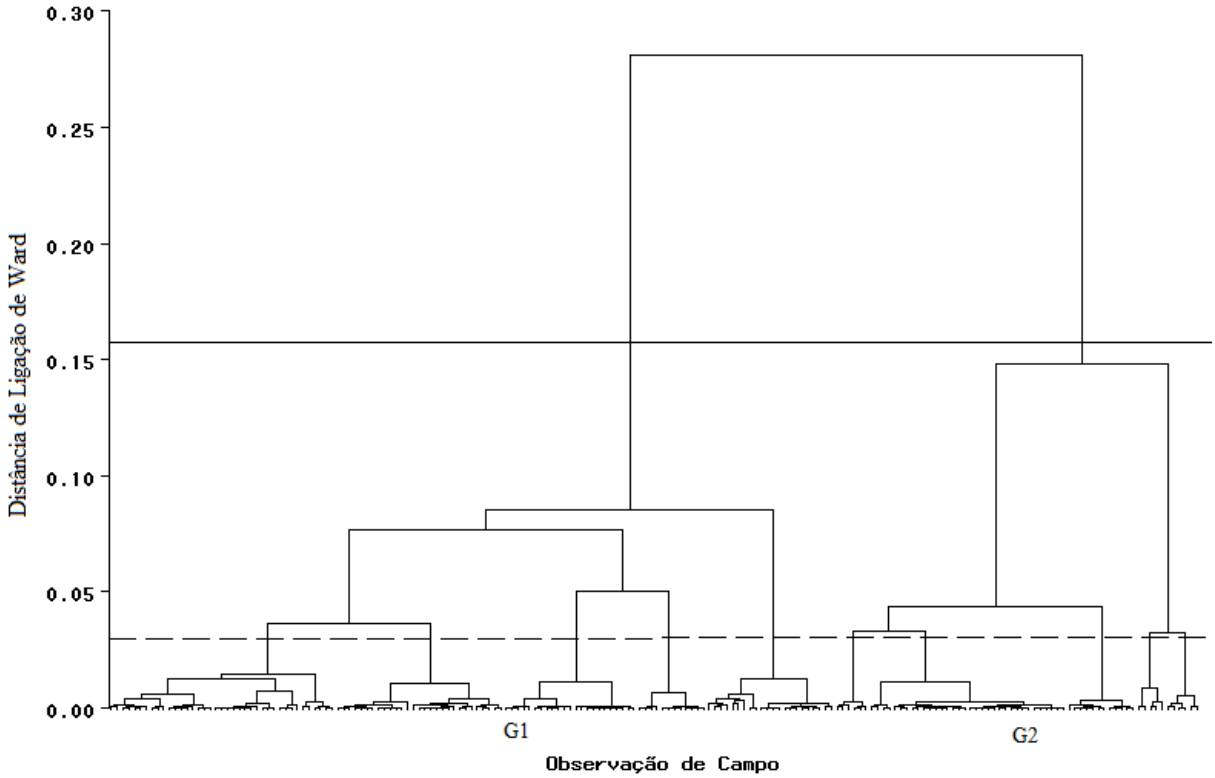


Figura 23 - Dendograma obtido da análise de agrupamento das amostras de solo das propriedades produtoras de salsa, pelo método de Ward e distância euclidiana em função do índice de poluição dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr.

Tabela 20 - Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward para as amostras de solo das propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	125	63	—	—	—	—	—	—	—	—	2,79%
3	103	22	63	—	—	—	—	—	—	—	1,82%
4	103	22	52	11	—	—	—	—	—	—	1,38%
5	68	35	22	52	11	—	—	—	—	—	1,79%
6	68	23	12	22	52	11	—	—	—	—	1,25%
7	68	23	12	22	40	12	11	—	—	—	1,28%
8	39	29	23	12	22	40	12	11	—	—	2,20%
9	39	29	23	12	22	6	34	12	11	—	3,11%
10	39	29	23	12	22	6	34	12	5	6	2,80%

Na Figura 24, estão apresentadas as médias padronizadas (média igual a 0 e variância 1) dos índices de poluição (IP) e atributos do solo nos dois grupos (G1 e G2) formados pela análise de agrupamento.

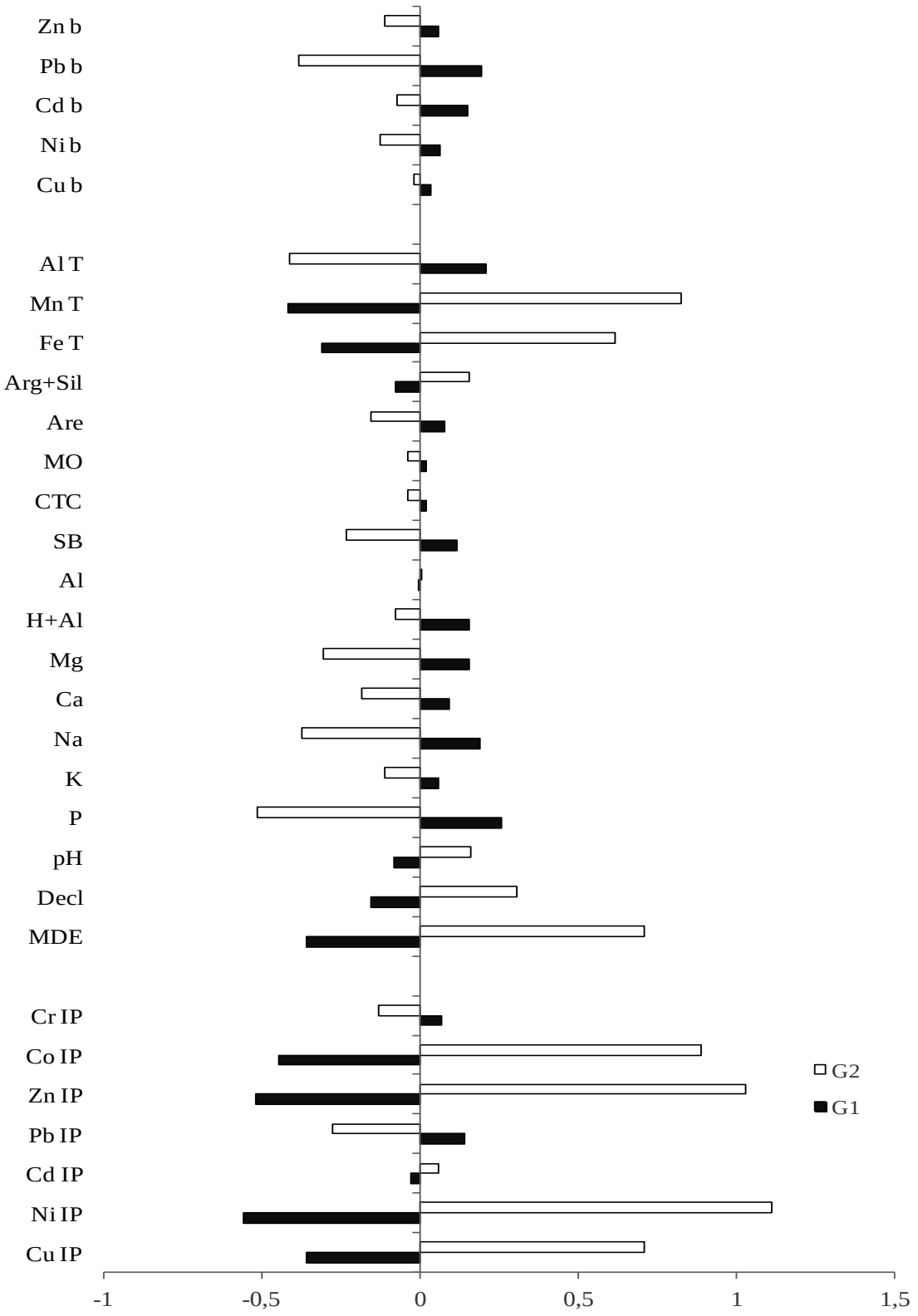


Figura 24 - Concentrações médias padronizadas dos índices de poluição e atributos do solo nos dois grupos (G1 e G2) formados pela análise de agrupamento para as amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município Nova Friburgo-RJ. Legenda: b - biodisponível; T - pseudototal; IP - índice de poluição.

Verificou-se que o G1, apresentou a maior parte das amostras com valores de P assimilável, K, Ca e Mg trocáveis, MO, acidez potencial (H+Al), CTC, teor pseudototal de Al (AlT) e teores biodisponíveis (b) dos metais Cu, Ni, Cd, Pb e Zn acima da média. Valores abaixo da média para a maior parte das amostras no G1, foram verificados para os atributos Arg+Silt, teor pseudototal de Fe (FeT) e Mn (MnT). O IP para os metais Cu, Ni, Zn e Co no G1, apresentou na maioria das amostras valores abaixo da média. Apenas Cr e Pb indicaram valores de IP acima da média na maioria das amostras.

No G2, a maior parte das amostras apresentou valores acima da média para pH, Arg+Silt, e teor pseudototal de Fe (FeT) e Mn (MnT). Os atributos acidez potencial (H+Al), P assimilável, K, Ca, Mg e Na trocáveis, e Al pseudototal (AlT), apresentaram valores abaixo da média na maioria das amostras. No que se refere ao índice de poluição (IP), observou-se que os metais Cu, Ni, Zn e Co demonstraram valores acima da média na maior parte das amostras do G2. Somente Cr e Pb apresentaram valores de IP abaixo da média na maior parte das amostras deste grupo.

De uma forma geral, o G1 compreendeu a localização dos pontos de coleta em áreas menos elevadas, com altitude média de 1.066m; enquanto no G2, os pontos de coleta situaram-se em áreas mais elevadas, com altitude média de 1.163m (Figura 25).

As áreas abrangidas pelo G1, apresentaram declividade média de 15,04%, enquanto as áreas correspondentes ao G2, apresentaram declividade média de 19,47% (Figura 26), indicando apesar de pouca diferença em declividade, uma tendência preferencial de escoamento superficial para as áreas com menor declividade (G1) (Figura 27). Em ambos os grupos as áreas localizaram-se em relevos classificados como ondulado (LEPSCH, et al., 2015).

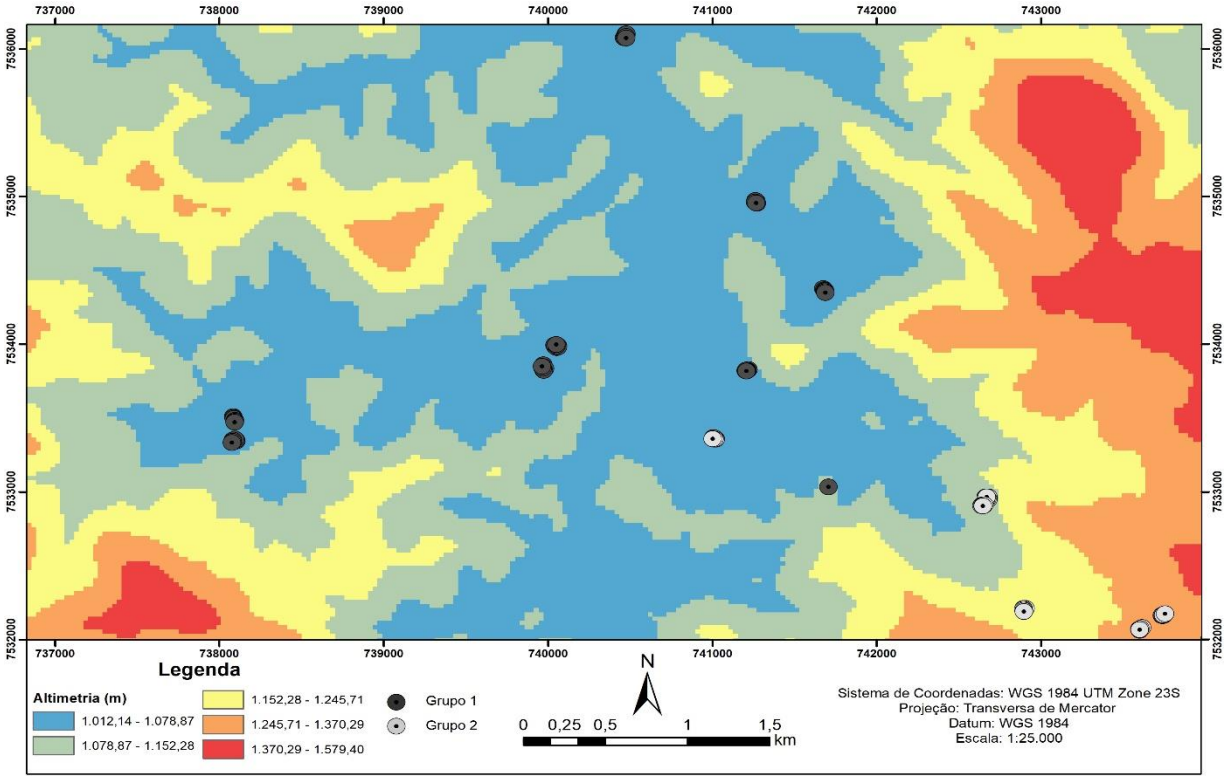


Figura 25 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de altimetria correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

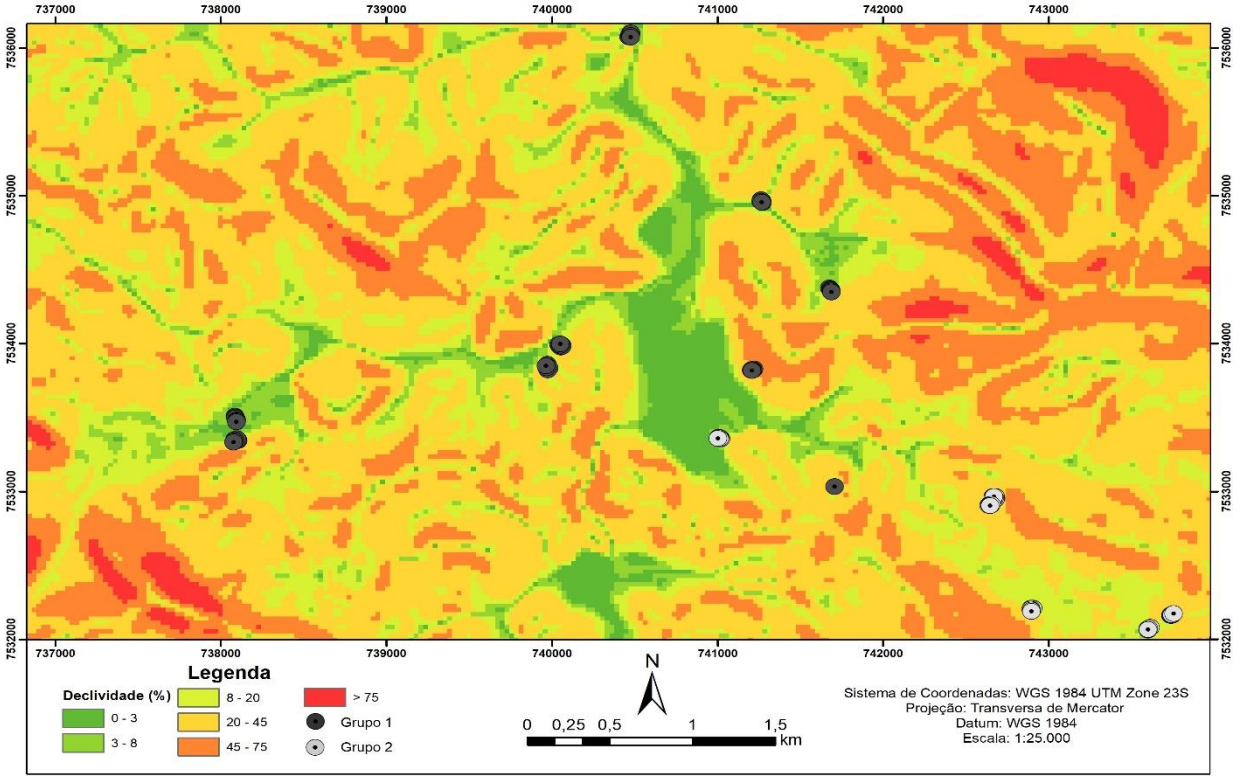


Figura 26 - Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de declividade correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

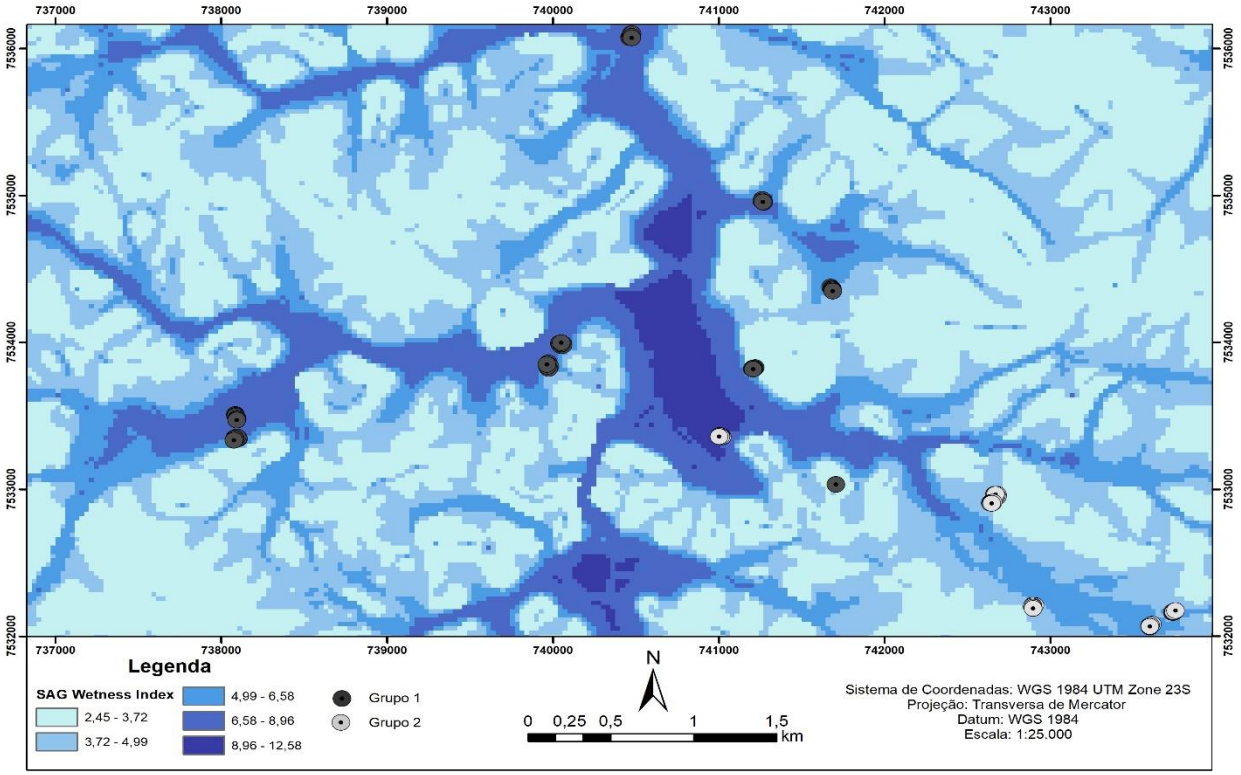


Figura 27 - Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de índice topográfico de umidade SAGA correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

A região possui formação geológica granítica, com rochas altamente resistentes aos processos erosivos, contribuindo para a formação de morros arredondados até áreas mais íngremes (GRISEL e ASSIS, 2012). As amostras correspondentes ao G1 estão localizadas em diferentes litologias, como pode ser verificado na Figura 28, abrangendo principalmente o Complexo Rio Negro e Suíte Cordeiro, enquanto as amostras correspondentes ao G2, estão localizadas na litologia Corpo Granito Nova Friburgo (TUPINANBÁ et al., 2012), onde ocorrem a formação de LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico, LATOSSOLO AMARELO Distrófico típico, ambos com textura argilosa ou muito argilosa, e CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico, com textura argilosa ou média (Figura 29) (CARVALHO FILHO et al., 2003).

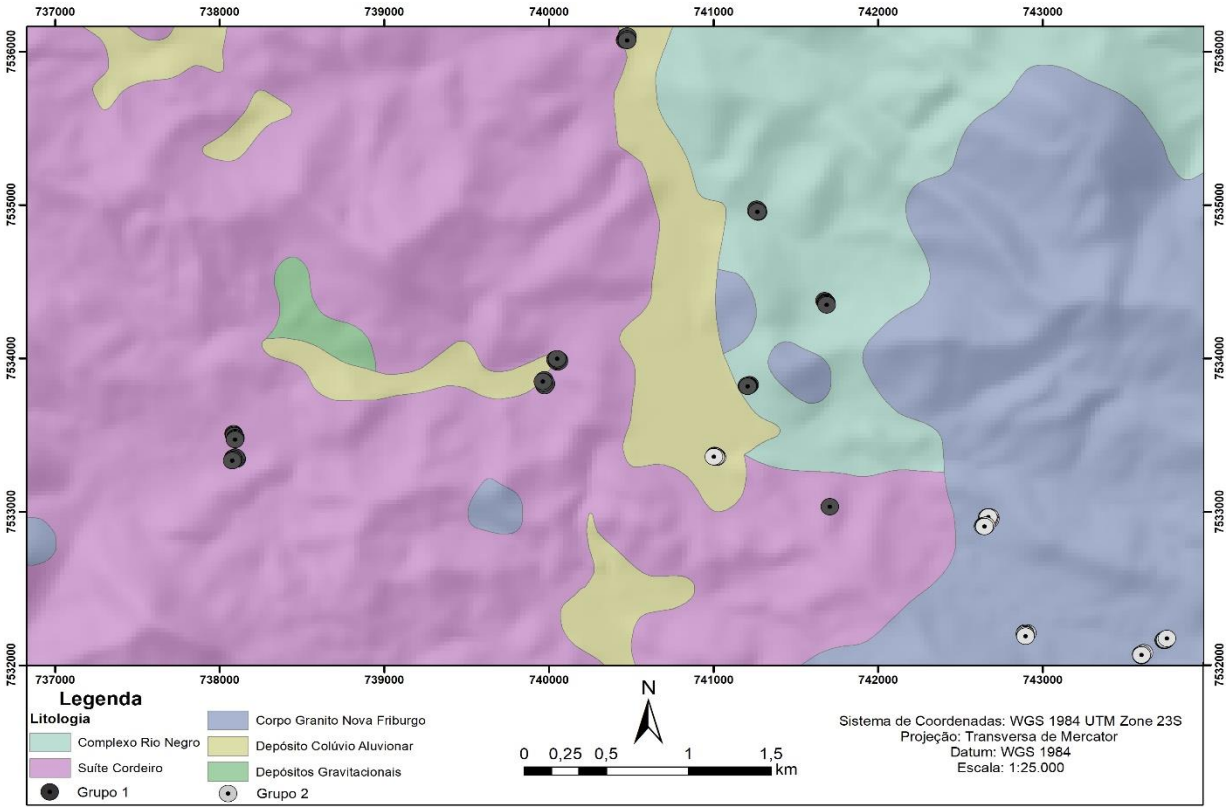


Figura 28 - Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de litologia correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ.

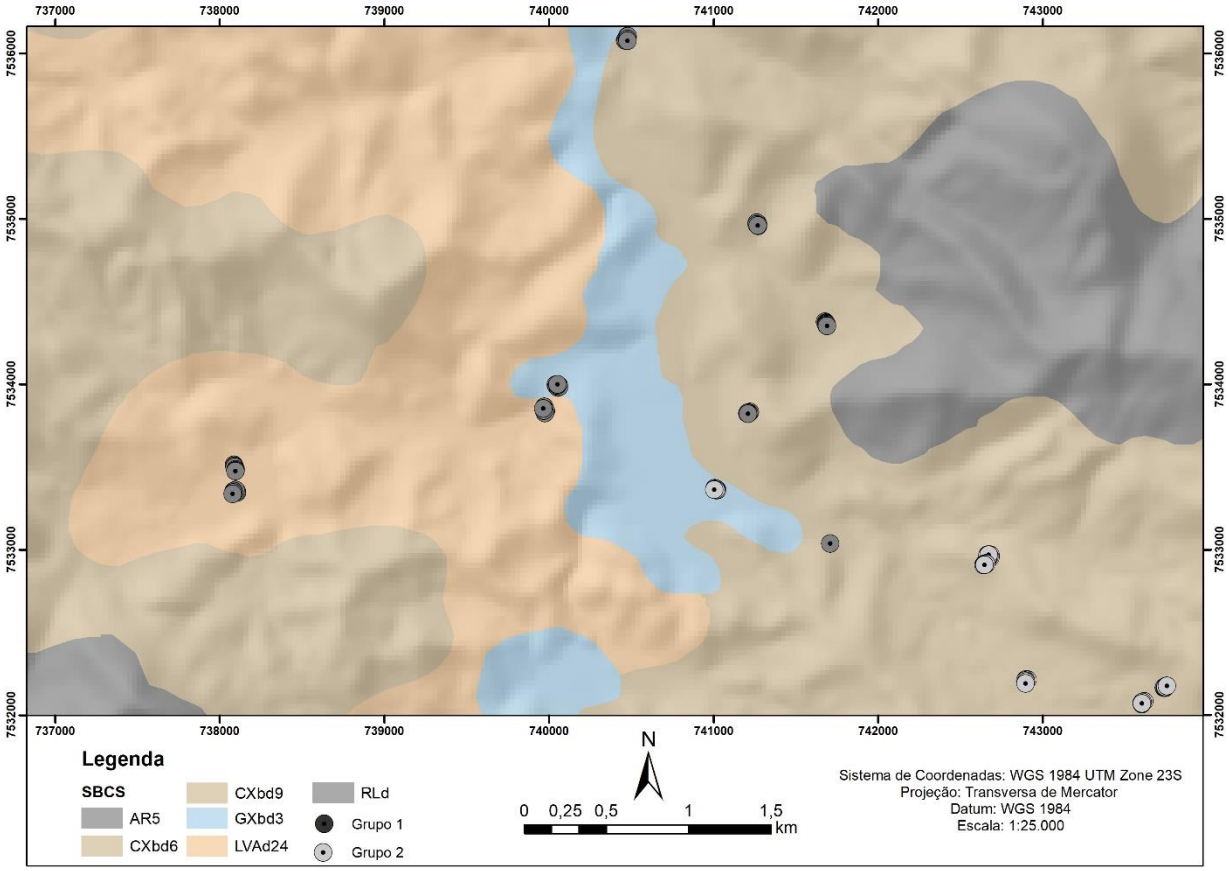


Figura 29 - Localização dos pontos de coleta em função dos grupos formados (G1 e G2) sob o mapa de solos correspondente a área de estudo no município de Nova Friburgo-RJ. Legenda: **AR5**:AFLORAMENTOS DE ROCHA+NEOSSOLO LITÓLICO, relevo escarpado e montanhoso (70-30%). **CXbd6**:CAMBISSOLO HÁPLICO+LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO+LATOSSOLO AMARELO, relevo montanhoso e forte ondulado (50-30-20%). **CXbd9**: CAMBISSOLO HÁPLICO + LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO+LATOSSOLO AMARELO, relevo forte ondulado e montanhoso (60-20-20%). **GXbd3**:GLEISSOLO HÁPLICO+NEOSSOLO FLÚVICO, relevo plano (60-40%). **LVAd24**:LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO+LATOSSOLO AMARELO+CAMBISSOLO HÁPLICO, relevo forte ondulado e ondulado (40-40-20%). **RLd**:NEOSSOLO LITÓLICO+CAMBISSOLO HÁPLICO, relevo escarpado e montanhoso (80-20%).

Nas Tabelas 21 e 22 estão apresentados os teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores mínimos e máximos dos atributos do solo para os grupos 1 (G1) e 2 (G2), respectivamente.

Ambos os grupos (G1 e G2), de uma forma geral, demonstraram forte presença de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro, manganês e alumínio (Tabela 21 e 22). O G1, apresentou em média maior teor de AlT (55270,54 mg kg-¹), enquanto o G2 apresentou em média maiores teores de FeT (64425,23 mg kg-¹) e MnT (569,26 mg kg-¹).

Em média, os índices de poluição (IP) para os metais pesados no G1 foram, de um modo geral, inferiores aos verificados no G2 (Tabela 21).

O IP médio de Ni, Co e Cr no G1, apresentou valores inferiores a 1 (Ni=0,53; Co=0,29 e Cr=0,28), indicando o empobrecimento desses metais nos solos cultivados com salsa. Os metais Cu, Pb e Zn, apresentaram IP médio na ordem de 2,31; 1,01 e 1,08, respectivamente, caracterizando baixa contaminação do solo por esses metais. Entretanto, o valor máximo verificado para Zn (3,32) é classificado como contaminação moderada, e para Cu (6,14) como severa contaminação. O valor máximo para Pb (1,91), continuou sendo classificado como baixa contaminação ($1<IP\leq3$) (Tabela 21).

Tabela 21 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), índice de poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentual (r) de metais pesados no grupo 1 (G1) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ.

GRUPO 1	Cu IP	Ni IP	Cd IP	Pb IP	Zn IP	Co IP	Cr IP	Cu b	Ni b	Cd b	Pb b	Zn b	Fe b	Mn b
								---------- mg.kg^{-1} ----------						
Média	2,31	0,53	3,52	1,01	1,08	0,29	0,28	8,99	0,57	0,04	1,44	15,79	118,04	47,77
Erro padrão	0,14	0,03	0,29	0,04	0,05	0,03	0,03	0,57	0,09	0,00	0,12	1,38	7,66	3,00
Mediana	1,81	0,46	2,48	0,99	0,97	0,23	0,20	7,62	0,28	0,03	0,82	10,74	89,46	40,61
Desvio padrão	1,53	0,36	3,25	0,41	0,56	0,30	0,30	6,38	0,99	0,02	1,38	15,39	85,66	33,51
Mínimo	0,33	0,00	0,00	0,18	0,25	0,01	0,00	0,80	0,00	0,00	0,22	2,49	29,13	5,21
Máximo	6,14	1,95	12,43	1,91	3,32	1,16	1,35	37,75	6,59	0,10	5,82	103,52	454,07	156,11
	Cu T	**Ni T**	**Cd T**	**Pb T**	**Zn T**	**Co T**	**Cr T**	**Fe T**	**Mn T**	**Al T**	**Cu r**	**Ni r**	**Cd r**	**Pb r**
	---------- mg.kg^{-1} ----------										---------- % ----------			
Média	34,32	7,71	0,14	28,31	49,52	2,27	10,16	40881,45	162,46	55270,54	26,91	8,80	20,91	5,27
Erro padrão	1,74	0,51	0,01	1,00	2,76	0,23	1,01	2023,78	13,33	1279,59	1,08	0,87	2,26	0,37
Mediana	31,31	7,22	0,10	27,52	45,47	1,63	8,31	35028,75	130,09	55247,52	30,25	5,06	21,55	3,96
Desvio padrão	19,46	5,72	0,13	11,18	30,82	2,59	11,27	22626,59	149,01	14306,29	12,04	9,72	17,91	4,14
Mínimo	5,59	0,00	0,00	4,87	13,45	0,00	0,00	11073,24	23,34	21374,25	4,90	0,00	0,00	0,70
Máximo	113,35	32,10	0,50	52,45	210,57	17,05	54,45	92356,60	589,08	96252,71	51,31	41,60	60,22	18,51
	pH água	**Ca**	**Mg**	**H+Al**	**Al**	**SB**	**CTC**	**Corg**	**MO**	**P**	**K**	**Decl**	**AreT**	**Arg+Sil**
		---------- cmolc.dm^{-3} ----------						%	g.kg^{-1}	------- mg.kg^{-1} ------		%	---------- % ----------	
Média	5,39	4,70	1,68	11,21	0,25	7,13	17,29	2,11	36,29	311,70	247,36	15,04	50,65	49,37
Erro padrão	0,05	0,31	0,12	0,60	0,03	0,44	0,49	0,09	1,54	25,18	15,17	0,92	1,14	1,14
Mediana	5,30	4,30	1,30	9,90	0,10	6,13	16,55	1,93	33,27	173,00	201,00	14,99	52,03	47,97
Desvio padrão	0,58	3,45	1,33	4,73	0,36	4,95	5,46	1,00	17,22	281,57	169,63	10,25	12,74	12,73
Mínimo	4,40	0,90	0,30	5,20	0,00	2,14	7,16	0,07	1,21	13,00	10,00	0,00	7,39	23,06
Máximo	6,80	22,80	9,60	27,70	1,40	34,67	38,77	6,70	115,51	1031,00	1256,00	39,00	76,94	92,61

O Cd apresentou valor de IP 3,52 vezes superior ao valor de referência estabelecido por Lima et al.(2018) para a região serrana do estado do Rio de Janeiro, evidenciando contaminação moderada do solo cultivado com salsa. Contudo, o valor máximo (6,14) encontrado de Cd pode ser classificado, como contaminação severa do solo (IP>5) (Tabela 21).

Avaliando o IP de solos cultivados com tomate em áreas menos declivosas na microbacia de Barracão dos Mendes na região serrana do estado do Rio de Janeiro, Sousa (2017) verificou maiores valores de IP para os metais Cu, Ni, Pb, Zn e Cr (4,39; 2,78; 1,78; 3,61 e 0,67; respectivamente) que os constatados no presente estudo. Entretanto, os IP para Cd (0,08) e Co (0,08) observados pelo autor foram inferiores, indicando um enriquecimento desses metais (Cd e Co) nos solos cultivados com salsa, quando comparados aos solos cultivados com tomate nessa região.

De uma forma geral, os resultados observados através do IP no G1, reinteram os resultados obtidos na correlação de Pearson, em que o IP de Pb correlacionou-se negativamente com a elevação (MDE), declividade (Decl), Al trocável, FeT e MnT, e positivamente com a MO do solo (Tabela 19), evidenciando que nos solos correspondentes ao G1, localizados em áreas menos elevadas e com menor declividade o maior teor de Pb está, possivelmente, relacionado ao aporte antropogênico através dos adubos orgânicos e minerais, os quais apresentaram concentração considerável desse metal em sua constituição (Tabela 16 e Figura 21).

De um modo geral, o G2 apresentou maior IP para os metais pesados analisados, quando comparado com o G1 (Tabela 22).

Dentre os metais analisados, o Cu e Cd apontaram em média, o maior IP no G2, com valores superiores de 5,0 vezes para Cu e de 3,7 vezes para Cd aos limites estabelecidos para a região serrana do estado do Rio de Janeiro (LIMA et al., 2018), sendo classificados como moderada contaminação ($3<IP\leq5$). Contudo, o IP máximo observado para Cu (16,0) e Cd (8,27) indicou severa contaminação (IP>5) para ambos os metais.

Os metais pesados Ni, Zn e Co apresentaram IP médio na ordem de 1,78; 2,36 e 1,91, respectivamente, valores que indicam baixo potencial de contaminação ($1<IP\leq3$). Entretanto, os valores máximos observados para Ni (3,66) e Zn (3,75) enquadram-se como contaminação moderada, e para Co (7,73) com contaminação severa (Tabela 22).

O IP médio de Cr e Pb (0,22 e 0,85, respectivamente) demonstraram empobrecimento do solo para esses metais. No entanto, o IP máximo de Pb (1,61), correspondeu a baixa contaminação, enquanto o IP máximo de Cr (0,83) continuou apontando empobrecimento do solo para esse metal.

O menor IP de Pb verificado no G2, está relacionado ao menor teor de MO apresentado neste grupo, visto que, possivelmente, a presença de Pb no solo está associada as adubações orgânicas realizadas no cultivo da salsa, como discutido anteriormente. Contudo, o menor CrIP observado, provavelmente, está relacionado com os menores teores atributos Ca e Mg trocáveis, e P assimilável verificados no G2, visto que possivelmente o Cr no solo está relacionado diretamente a esses atributos, como também evidenciado anteriormente pela correlação de Pearson (Tabela 19).

O G1, apresentou em média menor percentagem de Argila+Silt (49,37%), e maior percentagem de areia (50,56%), enquanto no G2 observou-se maior percentagem de Argila+Silt (52,46%) e menor percentagem de areia (47,54%), predominando, no entanto, em ambos os grupos a classe textural Franco-argiloarenosa (SANTOS et al., 2015).

Em média, o teor de MO nos solos correspondentes ao G1 apresentaram maior teor de MO (Tabela 21), quando comparados ao G2. O teor médio e máximo de MO no G1 foi de 36,29 g kg^{-1} e 115,51 g kg^{-1}, respectivamente, apresentando a maior parte das amostras valores acima da média, como verificado anteriormente.

Tabela 22 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) dos atributos do solo (químicos e granulométricos), Índice de Poluição (IP), teores biodisponíveis (b), totais (T) e relativo-percentuais (r) de metais pesados no grupo 2 (G2) das amostras de solo coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ.

GRUPO 2	Cu IP	Ni IP	Cd IP	Pb IP	Zn IP	Co IP	Cr IP	Cu b	Ni b	Cd b	Pb b	Zn b	Fe b	Mn b
								---------- mg.kg^{-1} ----------						
Média	5,01	1,78	3,78	0,85	2,36	1,91	0,22	9,29	0,41	0,03	0,76	13,62	68,61	121,91
Erro padrão	0,39	0,08	0,29	0,04	0,07	0,20	0,03	0,50	0,03	0,00	0,03	0,59	7,10	4,45
Mediana	4,07	1,61	3,31	0,87	2,17	1,33	0,19	9,21	0,34	0,05	0,72	12,64	47,09	129,31
Desvio padrão	3,10	0,61	2,31	0,30	0,57	1,57	0,21	3,96	0,21	0,02	0,22	4,71	56,32	35,32
Mínimo	2,71	0,93	0,00	0,47	1,53	0,65	0,00	1,88	0,18	0,00	0,32	4,89	21,77	47,04
Máximo	16,00	3,66	8,27	1,61	3,75	7,73	0,83	24,01	1,03	0,07	1,42	24,94	274,69	198,00
	Cu T	**Ni T**	**Cd T**	**Pb T**	**Zn T**	**Co T**	**Cr T**	**Fe T**	**Mn T**	**Al T**	**Cu r**	**Ni r**	**Cd r**	**Pb r**
	---------- mg.kg^{-1} ----------										---------- % ----------			
Média	43,22	13,59	0,15	23,34	75,18	7,28	5,69	64425,23	569,26	45845,70	23,59	3,18	11,88	3,44
Erro padrão	3,36	0,58	0,01	1,03	2,27	0,75	0,68	2936,35	51,37	1888,69	1,04	0,17	1,42	0,11
Mediana	35,12	12,30	0,13	23,75	69,09	5,08	4,89	56616,13	391,45	42766,99	26,47	2,86	4,30	3,35
Desvio padrão	26,69	4,63	0,09	8,19	17,98	5,99	5,43	23306,58	407,76	14991,00	8,24	1,36	15,84	0,85
Mínimo	23,37	7,10	0,00	12,84	48,64	2,49	0,00	39711,49	246,89	24596,80	5,64	1,14	0,00	1,50
Máximo	137,96	27,96	0,33	44,03	119,36	29,52	21,24	147076,11	1791,15	92591,36	35,79	6,92	60,36	5,31
	pH água	**Ca**	**Mg**	**H+Al**	**Al**	**SB**	**CTC**	**Corg**	**MO**	**P**	**K**	**Decl**	**AreT**	**Arg+Sil**
		---------- cmolc.dm^{-3} ----------						%	g.kg^{-1}	------- mg.kg^{-1} ------		%	----------% ----------	
Média	5,52	3,88	1,15	10,17	0,24	5,67	16,95	2,04	35,10	119,35	219,83	19,47	47,54	52,46
Erro padrão	0,06	0,16	0,06	0,42	0,04	0,22	0,76	0,20	3,38	5,95	18,39	0,97	1,80	1,80
Mediana	5,60	3,80	1,10	10,90	0,00	5,36	15,36	1,69	29,14	123,00	161,00	21,12	48,82	51,18
Desvio padrão	0,48	1,26	0,49	4,73	0,33	1,73	6,05	1,56	26,83	47,27	145,96	7,69	14,26	14,26
Mínimo	4,70	1,40	0,40	0,90	0,00	2,20	8,64	0,12	2,07	38,00	15,00	0,00	7,61	21,88
Máximo	6,30	8,80	2,60	25,10	1,30	11,38	36,13	7,62	131,37	311,00	645,00	28,85	78,12	92,39

No entanto, no G2, o teor médio e máximo foi de 35,10 e 131,57 g kg^{-1}, respectivamente (Tabela 22), com valor abaixo da média para a maior parte das amostras. Em amos os grupos (G1 e G2), os teores médios observados são classificados como muito elevados (>34,48 g kg^{-1}) (FREIRE et al., 2013).

Os maiores teores de MO verificados no G1, favoreceram a maior acidez verificada neste grupo, o qual apresentou em média maior teor de H+Al (11,28 cmolc dm^{-3}) e Al trocável (0,25 cmolc dm^{-3}) quando comparados ao G2 (Al trocável=0,24 cmolc dm^{-3} e H+Al=10,17 cmolc dm^{-3}). Entretanto, em ambos os grupos (G1 e G2) o teor de Al trocável está abaixo do valor considerado tóxico às plantas (>0,30 cmolc dm^{-3}) (FREIRE et al., 2013).

O maior teor de MO no G1, contribuiu ainda, para um maior valor de CTC neste grupo, com valor de 17,29 cmolc dm^{-3}, enquanto o G2 apresentou valor de 16,95 cmol dm^{-3}.

A maior acidez verificada no G1, contribuiu ainda para um menor valor de pH neste grupo (5,39) quando comparado ao G2 (5,52), entretanto ambos os valores são classificados como moderadamente ácidos (FREIRE et al., 2013).

Em média, o G1 apresentou os maiores valores de P assimilável e K trocável, na comparação com o G2. No G1, o P assimilável apresentou teor médio de 311,7 mg kg^{-1}, correspondendo a 10,4 vezes mais elevado ao valor considerado como muito alto (P>30 mg kg^{-1}) para o estado do Rio de Janeiro (FREIRE et al., 2013). A mesma tendência de teor elevado, entretanto, em menor proporção, foi verificada para o K trocável, o qual apresentou teor médio de 247,3 mg kg^{-1}, valor que representa 1,8 vezes o considerado como muito alto (K>135 mg kg^{-1}) (FREIRE et al., 2013).

No G2, os teores médios de P assimilável e K trocável foram de 119,35 mg kg^{-1} e 219,83 mg kg^{-1}, respectivamente, que mesmo sendo inferiores aos verificados no G1, correspondem a 3,9 vezes e 1,6 vezes mais elevados aos considerados como muito alto (FREIRE et al., 2013).

Para Ca e Mg trocáveis no solo, o G1 apresentou em média valores superiores aos verificados no G2. Os valores no G1 foram de 4,70 cmolc dm^{-3} para Ca e de 1,68 cmolcdm^{-3} para Mg (Tabela 21), enquanto o G2 apresentou valores de Ca e Mg na ordem de 3,88 cmolc dm^{-3} e 1,15 cmolc dm^{-3}, respectivamente (Tabela 22).

Os menores teores de MO, P assimilável, Ca, Mg e K trocáveis verificados no G2, reinteram os resultados verificados anteriormente pela análise de correlação, a qual apresentou relação negativa entre elevação (MDE), declividade (Decl) e tais atributos do solo (Tabela 19), apontando que áreas mais elevadas e com maior declividade (G2) apresentaram de forma geral menores teores desses atributos (MO, P, Ca, Mg e K).

A maior biodisponibilidade de metais pesados, de uma maneira geral, foi constatada no G1, quando comparado ao G2. Os teores médios (mg kg^{-1}) apresentados no G1 foram de: Cu=8,99; Ni=0,57; Cd=0,04; Pb=1,44; Zn=15,79; Fe=118,04 e Mn=47,77 (Tabela 21). Dentre os metais, o Cu, Zn, Fe e Mn apresentaram a maior variabilidade entre os valores (mg kg^{-1}) mínimos (Cu=0,80; Zn=2,49; Fe=29,13 e Mn=5,21) e máximos (Cu=37,75; Zn=103,52; Fe=454,07 e Mn=156,11). O valor percentual médio do teor biodisponível em relação ao teor pseudototal no G1, apresentou a seguinte ordem decrescente: Zn (72,76%) > Mn (29,91%) > Cu (26,91%) > Cd (20,91%) > Ni (8,80%) > Pb (5,27%) > Fe (0,42%). Esta maior biodisponibilidade, possivelmente, está associada a maior acidez e solubilidade nas amostras do G1.

No G2, os teores (mg kg^{-1}) médios biodisponíveis foram de Cu=9,29; Ni=0,41; Cd=0,03; Pb=0,76; Zn=13,62; Fe=68,61 e Mn=121,91 (Tabela 22). O valor percentual médio de biodisponibilidade em relação ao teor pseudototal obedeceu a seguinte ordem decrescente: Mn (27,86%) > Cu (23,59%) > Zn (18,84%) > Cd (11,89%) > Pb (3,44%) > Ni (3,44%) > Fe (0,11%). Em ambos os grupos não foram verificados teores biodisponíveis de Cr.

De uma forma geral, o G1 apresentou em média menores IP e maior biodisponibilidade de metais pesados, estando a maior biodisponibilidade relacionada à acidez (menor pH, maior Al^{+3} e maior H+Al), ou seja, a maior acidez verificada nos solos correspondentes ao G1. Entretanto, a menor biodisponibilidade dos metais no G2, possivelmente, está associada a menor acidez (maior pH, menor H+Al e menor Al^{+3}) decorrentes dos menores teores de MO verificada nesse grupo. O pH é um dos fatores que influenciam fortemente a biodisponibilidade e o transporte de metais pesados no solo (CHAOUA et al. 2018; MARTÍNEZ-CORTIJO e RUIZ-CANALES, 2018), sendo que o aumento de uma unidade de pH pode reduzir até 10 vezes a solubilidade de metais divalentes (SPOSITO 2016). Os maiores teores de FeT e MnT apresentadas no G2, possivelmente também contribuíram para a menor biodisponibilidade de metais nesse grupo, visto que de acordo com Frierdich et al. (2011) e Costa et al. (2012), os óxidos de Fe e Mn podem promover a precipitação dos metais.

Comparando os teores pseudototais médios dos metais analisados com os valores orientadores de prevenção e investigação de metais pesados no solo estabelecidos pela Resolução nº 420/2009 do CONAMA (2009), verificou-se que 100% das amostras em ambos os grupos (G1 e G2) apresentaram teores abaixo dos valores de investigação. No G1, apenas 6% das amostras apresentaram teor de Cu acima do valor de prevenção preconizado pelo CONAMA. Entretanto, no G2, 11% das amostras para Cu, 6% para Ni e 3% para Co apresentaram teores acima dos valores de prevenção (mg kg^{-1}) estabelecidos pelo CONAMA (Cu=60; Ni=30; Cd=1,3; Pb=72; Zn=300; Co=25 e Cr=75).

De uma forma geral, os IP encontrados apontam em média, propriedades produtoras de salsa com ausência, ou até moderada contaminação do solo.

As amostras correspondentes ao G1, estão localizadas em áreas menos elevadas com menor declividade, maior IP para Pb, maior teor de MO, maior acidez, valor de bases trocáveis, P assimilável e CTC, e com menores teores de FeT e MnT (Tabela 21), apontando que a maior presença de Pb nessas áreas está mais relacionada a utilização de adubos orgânicos e minerais, evidenciado pela relação positiva com a MO e o P assimilável, como já discutido.

As amostras correspondentes ao G2, estão situadas em áreas mais elevadas com maior declividade, maior teor de FeT e MnT, maiores IP para os metais Co, Zn, Ni e Cu, e com menores valores de P assimilável e bases trocáveis, indicando que esses metais (Cu, Ni, Co e Zn) pesados no solo estão relacionados aos óxidos de Fe e Mn, caracterizando uma origem litogênica.

4.5.6. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Plantas

A taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, relativo às amostras de plantas coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ está apresentada na Tabela 23.

De um modo geral, verificaram-se taxas de recuperação satisfatórias, acima de 70%, exceto para Fe que apresentou recuperação de 62% (Tabela 23).

Tabela 23 - Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, relativo as amostras de plantas coletadas nas propriedades produtoras de salsa no município de Nova Friburgo-RJ.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado[1]	Taxa de Recuperação[2]	LD[4]
		Total	Total[3]	
	---------- mg kg^{-1} ----------		-------- % -------	$mg.L^{-1}$
Cu	4,41	4,7 ± 0,14	94	0,03
Ni	1,38	1,59 ± 0,07	87	0,02
Cd	1,4	1,52 ± 0,04	92	0,002
Pb	4,8	6,3 ±0,3	76	0,11
Zn	34,9	30,09 ± 0,7	116	0,02
Co	0,53	0,57 ± 0,02	93	0,009
Fe	229,6	368 ± 7	62	0,08
Mn	183	246 ± 8	74	0,006
K	22669,3	27000 ± 500	84	0,29
Ca	5006,4	5050 ± 900	99	0,94
Mg	94137,8	ND[5]	-	0,20

[1] Teores totais certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Tecnology.*
[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).
[5] Não determinado (ND).

4.5.7. Análise de Componentes Principais entre os Elementos Acumulados nas Plantas de Salsa e os Atributos do Solo

A análise de componentes principais do total acumulado dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Co, Zn e Mn nas plantas de salsa e os atributos do solo (P, K, Ca, Mg, H+Al, CTC, MO, Argila, teores pseudototais de Fe (FePST), Al (AlPST) e Mn (MnPST), e teor biodisponível (Bio) dos metais) está apresentada na Figura 30.

O NiAT (Figura 30A) e ZnAT (Figura 30B) nas plantas de salsa, apresentaram comportamento semelhante, com relações estreitas e positivas com a biodisponibilidade, P assimilável, e Ca, Mg e K trocáveis. Relações menos intensas, também positivas, foram verificadas com MO, CTC e Al pseudototal (PST) do solo. A CP1 representou 27,17% e 26,65% da variação acumulada para o NiAT e ZnAT, respectivamente. Contudo, relações negativas foram constatadas com argila, FePST, MnPST e declividade (Decl).

Estes resultados demonstram que áreas com menor declividade e com maior biodisponibilidade de Ni e Zn, favoreceram o acúmulo total destes metais pelas plantas, assim como, provavelmente, também a ação antropogênica principalmente através do uso de fertilizantes minerais solúveis fosfatados e potássicos, e adubos orgânicos, que apresentaram quantidades consideráveis de Ni e Zn em suas composições, como apresentado anteriormente (Tabela 16).

Relações estreitas e positivas ocorreram entre CuAT e a biodisponibilidade de Cu (CuBio) e P assimilável. Também foram verificadas relações positivas, no entanto, em menor intensidade com as bases trocáveis do solo (Ca, Mg e K) (Figura 30C), representando a CP1 26,21% da variação acumulada.

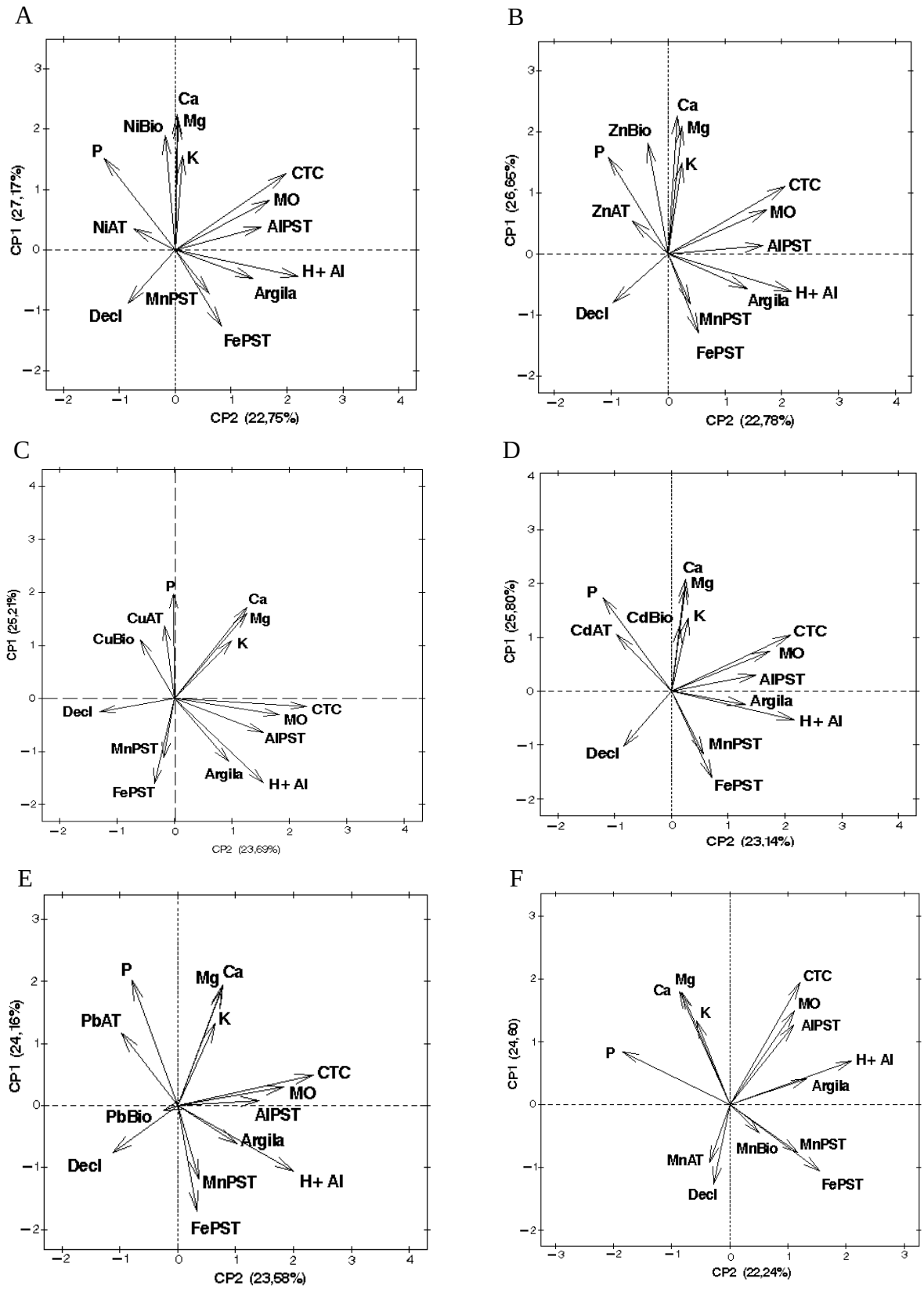


Figura 30 - Análise de componentes principais entre o acumulado total (folha + raiz) (AT) nas plantas de salsa e os atributos do solo. NiAT (A), ZnAT (B), CuAT (C), CdAT (D), PbAT (E) e MnAT (F).

Para os atributos Argila, MO, e teores pseudototais de Fe, Mn e Al, relações negativas com o CuAT foram observadas, sugerindo que, possivelmente, o acúmulo de Cu nas plantas de salsa está associado ao aporte antropogênico através das adubações minerais de maior solubilidade, e não a litologia, evidenciado pelas relações positivas com as bases trocáveis (Ca, Mg e K) e P assimilável, e negativas com os óxidos de Fe, Mn e Al.

O acumulado total de Cd (CdAT) (Figura 30D) e Pb (PbAT) (Figura 30E) nas plantas de salsa apresentaram comportamento similar, apontando relações estreitas e positivas com P assimilável, Ca, Mg e K trocáveis no solo. Relações com menor intensidade, também foram verificadas com MO, CTC e AlPST. A CP1 representou 26,80% e 24,16% da variação acumulada para o CdAT e PbAT, respectivamente. Entretanto, relações negativas foram verificadas com argila, óxidos de Fe e Mn, e declividade (Decl).

Estes resultados demonstram que áreas menos declivosas, com menor teor de argila favoreceram o acúmulo de Cd nas plantas de salsa, e que, possivelmente, ocorreu uma maior contribuição antropogênica para o acúmulo desses metais, principalmente via adubações minerais, como também via adubações orgânicas.

Para o acumulado total de Mn (MnAT) nas plantas, verificou-se relação estreita e positiva com Mn biodisponível, Fe e Mn pseudototais (Figura 30F). Para os atributos P assimilável, bases trocáveis (Ca, Mg e K), MO e CTC relações negativas foram observadas, apontando a menor relação desses atributos para o acúmulo de Mn, representando a CP1+CP2 46,84% da variação acumulada. Provavelmente, as características litogênicas do solo contribuíram para o acúmulo de Mn, o que é evidenciado pelas relações positivas com os óxidos de Fe e Mn.

De um modo geral, as relações negativas verificadas para a maioria dos metais acumulados nas plantas de salsa com os atributos do solo Fe, Mn e Al pseudototais, e relações positivas com, P assimilável, bases trocáveis (Ca, Mg e K) e a biodisponibilidade, indicam uma maior contribuição antropogênica, possivelmente pela adubação mineral, que apresenta elevada solubilidade, proporcionando maior disponibilidade dos metais pesados a curto prazo (BALDANTONI, et al., 2016).

Outras relações positivas, porém com menor intensidade entre metais, como por exemplo, Ni, Pb, Cd e Zn acumulados e MO, indicam ainda uma possível contribuição, entretanto, em menor proporção da adubação orgânica no acúmulo desses elementos pelas plantas, visto que os insumos utilizados na adubação orgânica também apresentam metais em sua composição. As relações negativas com P assimilável e bases trocáveis (Ca, Mg e K), e positivas com os teores pseudototais de Fe, Mn e Al, sugerem a maior contribuição geoquímica, e uma menor contribuição antropogênica no acúmulo, por exemplo, de Mn pelas plantas. Para todos os metais acumulados nas plantas, exceto Mn, a relação positiva com a biodisponibilidade e negativa com a declividade demonstraram que em áreas com menor declividade (G1), ocorreu a tendência de maior teor biodisponível de metais, como apresentado anteriormente, e consequentemente maior absorção e acúmulo total pelas plantas de salsa.

4.5.8. Teor, Acúmulo e Ciclagem de Metais Pesados e Nutrientes nas Plantas de Salsa

As amostras de plantas (folha e raiz) foram classificadas seguindo o mesmo agrupamento realizado para o solo, ou seja, formando dois grupos (G1 e G2), para que se pudesse relacionar as características das plantas de cada grupo aos atributos dos respectivos grupos de solo. Deste modo, o G1 compreendeu 60 amostras, e o G2, 34 amostras, para folhas e raízes, totalizando as 94 amostras (plantas) coletadas.

Na Figura 31 estão apresentadas as médias padronizadas, e na Tabela 24 a análise descritiva das massas fresca e seca das folhas e raízes das plantas de salsa correspondentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2).

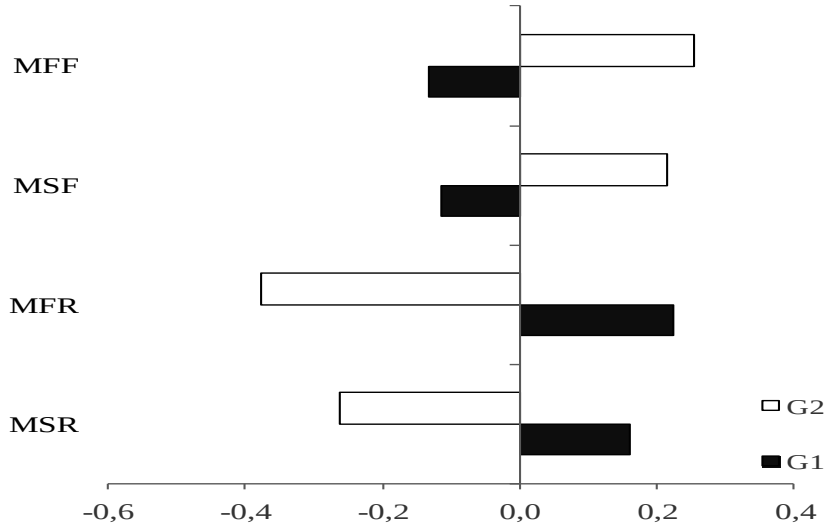


Figura 31 - Médias padronizadas da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de salsa nos grupos G1 e G2.

Tabela 24 - Análise descritiva da massa fresca das folhas (MFF), massa seca das folhas (MSF), massa fresca das raízes (MFR) e massa seca das raízes (MSR) das plantas de salsa nos grupos G1 e G2.

	---------- GRUPO 1 ----------				**---------- GRUPO 2 ----------**			
	MFF	**MSF**	**MFR**	**MSR**	**MFF**	**MSF**	**MFR**	**MSR**
	---------- g ----------				---------- g ----------			
Média	121,76	13,53	49,74	8,31	143,16	16,11	28,88	5,68
Erro padrão	7,03	0,76	5,12	0,90	13,43	1,32	2,74	0,67
Mediana	111,25	12,55	34,34	5,62	130,72	14,50	25,83	4,13
Desvio padrão	54,49	5,90	39,69	7,00	78,31	7,70	15,97	3,93
Mínimo	30,42	3,18	6,27	0,80	45,63	4,65	4,97	0,45
Máximo	340,26	32,35	161,44	28,14	404,46	36,28	69,70	16,56

No G1, a maior parte das plantas de salsa, apresentou massa fresca e seca das folhas abaixo da média. No entanto, com relação às raízes, a maior parte das plantas indicou massa fresca e seca acima da média (Figura 31). A massa fresca e seca das folhas na maior parte das plantas no G2 ficou acima da média, e a massa fresca e seca das raízes abaixo da média.

A massa fresca e seca média das folhas de salsa no G1, foram de 121,76g e 13,53g respectivamente, atingindo valores máximos de 340,26g de massa fresca e 32,35g de massa seca. As raízes indicaram massa fresca e seca média de 49,74g e 8,31g respectivamente, com valores máximos de 161,44g de massa fresca e 28,14g de massa seca (Tabela 24).

No G2, a massa fresca média para as folhas foi de 143,16g e a massa seca de 16,11g, com valores máximos de massa fresca e seca de 404,46g e 36,28g respectivamente. As raízes apresentaram massa fresca média de 28,88g e seca 5,68g, com valores máximos de massa fresca e seca na ordem de 69,70g e 16,56g respectivamente (Tabela 24). A percentagem média de água nas folhas e raízes das plantas de salsa foi de aproximadamente 89% e 83% respectivamente, em ambos os grupos (G1 e G2).

De um modo geral, ambos os grupos (G1 e G2) apresentaram uma considerável variação entre valores mínimos e máximos dos teores nas folhas e raízes das plantas de salsa para a maioria dos elementos analisados (Tabela 25 e 26).

Tabela 25 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de salsa do grupo 1 (G1).

GRUPO 1	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	P	Na	K
	---------- mg kg^{-1} ----------												
	---------- **Teor na Folha** ----------												
Média	77,607	0,992	0,459	14,657	69,065	0,619	444,82	78,73	11383,57	5571,30	22099,19	1110,58	59901,89
Erro padrão	8,091	0,214	0,046	1,856	2,573	0,170	33,72	3,39	592,75	173,25	607,67	93,11	2488,63
Mediana	78,124	0,000	0,397	12,911	65,851	0,000	385,07	78,32	12092,68	5258,15	22309,92	981,43	59441,63
Desvio padrão	62,674	1,661	0,359	14,374	19,930	1,315	261,21	26,23	4591,42	1342,01	4707,00	721,26	19276,82
Mínimo	8,083	0,000	0,000	0,000	41,735	0,000	13,81	34,37	3166,13	3051,71	12213,97	21,99	15120,75
Máximo	297,670	5,245	1,266	54,237	132,369	4,221	1201,89	163,62	20593,98	8738,28	33140,09	2873,64	95438,91
	---------- **Teor na Raiz** ----------												
Média	25,439	5,721	0,622	8,791	40,767	9,423	970,89	51,71	6759,55	4551,37	15590,63	473,98	3449,23
Erro padrão	1,594	0,592	0,098	1,083	3,081	1,001	70,78	3,05	384,90	232,34	452,99	40,45	238,62
Mediana	23,358	4,308	0,400	7,333	32,088	9,915	823,23	44,64	6330,23	4157,15	14867,52	440,06	2777,72
Desvio padrão	12,350	4,308	0,691	7,661	23,868	7,216	548,28	23,60	2981,39	1799,68	3508,81	313,29	1848,38
Mínimo	6,124	0,174	0,100	1,000	16,421	0,115	334,89	20,35	2602,42	1461,21	8490,33	36,38	1222,57
Máximo	56,524	15,374	2,433	29,000	117,268	20,948	2934,43	127,99	17115,02	9593,34	23699,53	1225,76	8457,08

Tabela 26 - Parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do teor dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Mg, P, Na e K na folha e raiz com base na massa seca das plantas de salsa do grupo 1 (G1).

GRUPO 2	**Cu**	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**Zn**	**Co**	**Fe**	**Mn**	**Ca**	**Mg**	**P**	**Na**	**K**
	---------- mg kg^{-1} ----------												
	---------- **Teor na Folha** ----------												
Média	9,094	0,429	0,250	4,290	68,817	0,685	642,88	93,02	14766,95	4866,47	18219,71	839,92	61046,16
Erro padrão	0,863	0,101	0,027	0,799	2,746	0,192	73,26	4,43	485,45	138,48	608,27	93,17	2285,72
Mediana	9,004	0,189	0,165	1,298	67,824	0,000	454,03	87,21	14277,43	4928,50	17627,05	679,56	59741,72
Desvio padrão	5,029	0,590	0,157	4,659	16,013	1,122	427,18	25,82	2830,61	807,48	3546,81	543,26	13327,89
Mínimo	3,199	0,000	0,065	0,000	41,028	0,000	146,79	63,71	9191,95	3665,07	9492,88	135,58	26826,03
Máximo	35,590	2,650	0,558	12,798	121,759	3,909	2051,03	169,67	19750,45	6931,19	25641,22	2323,56	92785,99
	---------- **Teor na Raiz** ----------												
Média	12,385	4,953	0,163	6,714	28,557	5,939	1724,34	59,52	5565,80	3398,74	16242,29	273,05	3101,50
Erro padrão	0,882	1,148	0,030	0,765	1,817	1,087	260,38	6,08	340,84	252,04	1096,84	45,82	169,06
Mediana	10,237	2,058	0,150	7,167	26,559	1,615	1141,14	49,05	5274,52	2808,28	14378,49	188,90	3098,90
Desvio padrão	5,145	6,693	0,084	2,864	10,593	5,854	1518,24	35,45	1987,41	1469,62	6395,62	267,17	985,78
Mínimo	6,358	0,141	0,067	1,000	10,431	0,148	522,63	28,42	2451,05	1686,38	7218,40	27,13	1436,61
Máximo	25,724	35,474	0,333	11,333	57,818	16,548	7011,33	195,95	12065,92	7661,95	37978,80	1038,10	4520,41

Entre folhas e raízes das plantas de salsa correspondentes ao G1, as folhas compreenderam em média, os maiores teores de Cu, Pb, Zn, Mn, Ca, Mg, P, Na e K (Tabela 25). Entretanto, as raízes compreenderam os maiores teores (médios) de Ni, Cd, Co e Fe.

No G2, as folhas compreenderam em média os maiores teores de Cd, Zn, Mn, Ca, Mg, P, Na e K, e as raízes os maiores teores de Cu, Pb, Co e Fe (Tabela 26).

Quando comparados os teores médios (mg kg-¹) de Zn (69,07), Mn (78,73) e Ca (11383,57) encontrados nas folhas das plantas do G1 (Tabela 25), com os valores considerados ideais para as folhas de salsa, verifica-se que estes apresentaram teores (mg kg^{-1}) dentro da faixa recomendada (Zn=25 à 100; Mn=25 à 250; Ca=7000 à 20000). Entretanto, os teores (mg kg^{-1}) médios de Cu (77,61), Fe (444,82), Mg (5571,30), P (22099,19) e K (599901,89) nas folhas, estão acima dos valores (mg kg^{-1}) adequados (Cu=5 à 15, Fe=50 à 300, Mg=2000 à 5000, P=4000 à 7000, K=25000 à 40000) (TRANI et al, 2011b).

Abubakari et al. (2017), no cultivo de vegetais folhosos com diferentes tipos de adubos orgânicos, verificaram em média teores (mg kg^{-1}) de Zn, Cu, Cd e Pb (18,6; 11,4; 0,6 e 4,9) inferiores aos observados no presente estudo, exceto para Cd.

Avaliando o teor de metais pesados em diversos vegetais cultivados em área rural de mineração na Romênia, Roba et al. (2016) observaram que plantas de salsa apresentaram, em média, teores (mg kg^{-1}) de Zn, Cu, Pb e Cd na ordem de 141,7; 15,0; 7,5 e 1,1; respectivamente, valores os quais são inferiores aos constatados no presente estudo, exceto para Zn e Cd.

No G2 (Tabela 26), os teores (mg kg^{-1}) médios de Fe (642,88), P (18219,71) e K (61046,16) nas folhas das plantas estão acima dos valores (mg kg^{-1}) preconizados como adequados para as folhas de salsa (Fe=50 à 300, P=4000 à 7000, K=35000 à 40000). Contudo, os teores (mg kg^{-1}) médios de Cu (9,09), Zn (68,82), Mn (93,02), Ca (14766,95) e Mg (4866,47) nas folhas encontram-se dentro da faixa considerada ideal (Cu=5 à 15, Zn=25 à 100, Mn=25 à 250, Ca=7000 à 20000, Mg=2000 à 5000) (TRANI et al, 2011b).

Com relação ao acúmulo nas folhas e raízes das plantas de salsa referentes ao G1 (Tabela 27), verificou-se que as folhas compreenderam maiores valores (mg tecido $vegetal^{-1}$) para Cu (1,071), Pb (0,204), Zn (0,937), Mn (1,093), Ca (157,678), Mg (77,945), P (296,835), Na (14,721) e K (804,004), representando a maior percentagem do valor acumulado total nas plantas de salsa (Cu=83%, Pb=75%, Zn=76%, Mn=75%, Ca=76%, Mg=69%, P=70%, Na=81% e K=97%). Contudo, os menores valores acumulados nas folhas (mg tecido $vegetal^{-1}$), quando comparado às raízes foram de Ni (0,016), Co (0,0068) e Fe (5,66). Apenas Cd apresentou o valor médio acumulado muito próximo nas folhas e raízes (~0,006 mg tecido $vegetal^{-1}$).

Á respeito ao acúmulo (mg tecido $vegetal^{-1}$) de nutrientes e metais pesados nas plantas correspondentes ao G2 (Tabela 28), observou-se que as folhas em relação as raízes, compreenderam os maiores valores de Cu (0,143), Cd (0,004), Pb (0,072), Zn (1,068), Fe (10,063), Mn (1,490), Ca (238,898), Mg (77,925), P (287,906), Na (13,546) e K (982,744), representando a maior percentagem do valor acumulado total nas planta de salsa (Cu=69%, Cd=98%, Pb=88%, Zn=88%, Fe=52%, Mn=83%, Ca=89%, Mg=81%, P=76%, Na=90% e K=98%). Menor acúmulo nas folhas foi verificado apenas para Ni (0,006) e Co (0,008), correspondendo a 26% e 31% respectivamente, do acumulado total nas plantas.

Balkhair e Ashrad (2016), avaliando metais pesados em hortaliças cultivadas em solos tratados com água de esgoto no Oeste da Arábia Saudita, também verificaram maiores concentrações de metais nas folhas das plantas, quando comparadas as raízes. No entanto, esses autores constataram teores de Zn, Ni, Cd, Pb e Cu nas folhas, inferiores aos verificados neste estudo. Na avaliação de hortaliças irrigadas com água residuária no Sul da Nigéria, Tijani (2009) observou maiores teores e acúmulos de Cu, Zn e Cd e menores teores de Pb, Co e Ni em comparação aos valores verificados no presente estudo.

Tabela 27 - Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de salsa do grupo 1 (G1).

GRUPO 1	**Cu**	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**Zn**	**Co**	**Fe**	**Mn**	**Ca**	**Mg**	**P**	**Na**	**K**
	---------- mg tecido vegetal^{-1} ----------												
	---------- **Acúmulo na Folha** ----------												
Média	1,0713	0,0162	0,0062	0,2046	0,9375	0,0068	5,662	1,093	157,678	77,945	296,835	14,721	804,004
Erro padrão	0,1308	0,0041	0,0006	0,0265	0,0667	0,0020	0,502	0,094	12,391	5,589	18,295	1,483	56,443
Mediana	0,6908	0,0000	0,0052	0,1340	0,7888	0,0000	5,040	0,838	139,004	63,386	265,957	12,103	689,202
Desvio padrão	1,0128	0,0316	0,0050	0,2052	0,5169	0,0153	3,886	0,727	95,978	43,291	141,711	11,488	437,204
Mínimo	0,0431	0,0000	0,0000	0,0000	0,2571	0,0000	0,101	0,124	10,562	11,420	78,193	0,307	141,530
Máximo	4,4567	0,1157	0,0196	0,7842	2,5607	0,0771	22,881	4,042	445,615	235,692	811,209	47,769	2196,906
	---------- **Acúmulo na Raiz** ----------												
Média	0,2148	0,0425	0,0057	0,0678	0,2908	0,0514	7,127	0,362	49,292	35,759	129,166	3,371	22,573
Erro padrão	0,0290	0,0064	0,0014	0,0148	0,0295	0,0072	0,762	0,036	5,017	4,145	14,734	0,391	2,090
Mediana	0,1220	0,0276	0,0017	0,0295	0,2283	0,0307	5,530	0,258	38,985	27,716	92,978	2,310	18,305
Desvio padrão	0,2244	0,0497	0,0106	0,1145	0,2288	0,0554	5,900	0,282	38,862	32,105	114,126	3,030	16,189
Mínimo	0,0079	0,0000	0,0000	0,0000	0,0159	0,0000	0,497	0,025	2,584	2,715	7,227	0,062	2,107
Máximo	1,0109	0,2479	0,0554	0,5223	0,9911	0,2266	24,090	1,146	157,938	116,503	424,043	12,504	77,769
	---------- **Acúmulo Total na Planta** ----------												
Média	1,2861	0,0587	0,0119	0,2723	1,2282	0,0582	12,79	1,46	206,97	113,70	426,00	18,09	826,58
Erro padrão	0,1502	0,0079	0,0016	0,0339	0,0860	0,0078	1,00	0,12	14,81	8,71	29,33	1,72	57,77
Mediana	1,0175	0,0365	0,0092	0,1799	1,0524	0,0480	10,75	1,09	184,61	103,19	384,23	14,70	711,11
Desvio padrão	1,1635	0,0615	0,0121	0,2625	0,6665	0,0604	7,77	0,93	114,74	67,49	227,21	13,34	447,50
Mínimo	0,0726	0,0000	0,0002	0,0000	0,3756	0,0000	1,73	0,20	36,17	21,69	114,63	1,14	147,03
Máximo	5,1862	0,2479	0,0624	0,9514	2,9003	0,2657	38,06	5,09	499,69	300,67	1029,81	54,69	2241,53

Tabela 28- Análise Descritiva dos parâmetros de posição (média, mediana) e amplitude (valores mínimos, máximos, erro e desvio padrão) do acumulado dos elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co, Fe, Mn Ca, Mg, P, Na e K na folha, raiz e total nas plantas de salsa do grupo 2 (G2).

GRUPO 2	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	P	Na	K
	mg tecido vegetal^{-1}												
	Acúmulo na Folha												
Média	0,1434	0,0068	0,0040	0,0726	1,0688	0,0089	10,063	1,491	238,899	77,926	287,906	13,546	982,744
Erro padrão	0,0159	0,0016	0,0005	0,0166	0,0890	0,0025	1,437	0,146	20,747	6,576	23,539	1,786	85,005
Mediana	0,1160	0,0040	0,0030	0,0250	0,9690	0,0000	6,597	1,167	216,598	67,805	259,616	9,610	893,980
Desvio padrão	0,0929	0,0095	0,0031	0,0971	0,5190	0,0144	8,379	0,849	120,977	38,344	137,256	10,414	495,660
Mínimo	0,0381	0,0000	0,0006	0,0000	0,3539	0,0000	2,426	0,417	42,743	24,465	89,742	1,387	181,881
Máximo	0,4459	0,0404	0,0144	0,3817	2,7304	0,0619	40,200	3,500	540,416	158,820	601,054	41,594	2015,523
	Acúmulo na Raiz												
Média	0,0645	0,0191	0,0001	0,0100	0,1516	0,0200	9,115	0,298	30,685	18,338	90,990	1,510	15,804
Erro padrão	0,0070	0,0033	0,0000	0,0029	0,0168	0,0044	1,605	0,034	3,373	2,251	10,841	0,240	1,559
Mediana	0,0620	0,0130	0,0000	0,0000	0,1230	0,0110	5,956	0,257	26,447	13,916	78,252	1,648	13,558
Desvio padrão	0,0408	0,0191	0,0002	0,0167	0,0981	0,0257	9,360	0,200	19,666	13,126	63,216	1,401	9,091
Mínimo	0,0045	0,0006	0,0000	0,0000	0,0117	0,0000	0,354	0,024	1,103	0,992	3,248	0,030	1,082
Máximo	0,1727	0,0688	0,0008	0,0675	0,3926	0,1116	48,448	0,939	72,914	55,336	230,342	5,081	36,421
	Acúmulo Total na Planta												
Média	0,2079	0,0259	0,0041	0,0826	1,2204	0,0289	19,178	1,788	269,584	96,264	378,896	15,056	998,548
Erro padrão	0,0208	0,0031	0,0005	0,0185	0,0996	0,0058	2,520	0,166	23,278	8,166	31,329	1,960	85,986
Mediana	0,0620	0,0130	0,0000	0,0000	0,1230	0,0110	5,956	0,257	26,447	13,916	356,583	10,569	902,328
Desvio padrão	0,1210	0,0179	0,0031	0,1081	0,5810	0,0339	14,696	0,968	135,733	47,618	182,680	11,429	501,379
Mínimo	0,0527	0,0038	0,0007	0,0000	0,3656	0,0000	3,319	0,441	43,846	25,456	92,991	1,441	186,463
Máximo	0,5648	0,0703	0,0144	0,3983	3,0576	0,1231	72,533	4,162	609,539	194,268	828,291	45,374	2044,355

Na Figura 32 está apresentada as médias padronizadas dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Co e Zn acumulados totais (folha+raiz) nas plantas referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2), e na Figura 33 a quantidade extraída por hectare (g ha^{-1}) de metais pesados através das folhas e raízes das plantas de salsa, considerando-se uma população média de 250.000 plantas ha^{-1}.

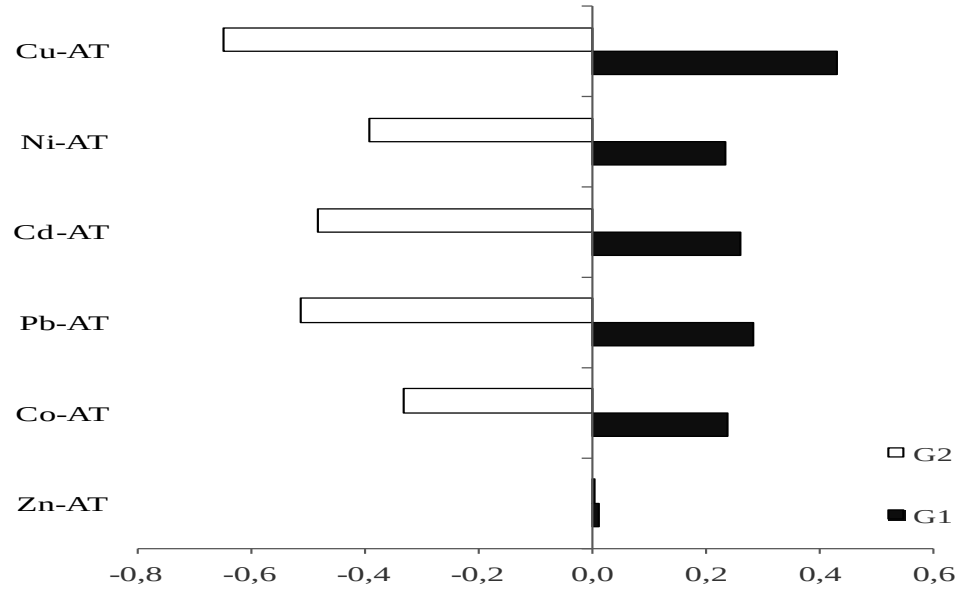


Figura 32 - Médias padronizadas dos metais Cu, Ni, Cd, Pb, Co e Zn acumulados totais (AT) (folha+raiz) nas plantas de salsa referentes aos grupos G1 e G2.

Comparando os grupos G1 e G2 com relação ao total acumulado (folha+raiz), verificou-se que as plantas correspondentes ao G1 apresentaram acúmulo total para os metais Cu, Ni, Cd, Pb e Co acima da média para a maior parte das amostras (Figura 32), com valores (mg tecido $vegetal^{-1}$) de: Cu=1,286; Ni=0,059; Cd=0,012; Pb=0,272 e Co=0,058 (Tabela 27).

Segundo Balkhair e Ashrad (2016), os metais pesados que possuem elevado fator de transferência, tendem a translocar mais facilmente nas plantas, do que aqueles, com menor fator de transferência, razão pela qual, possivelmente, alguns metais demonstraram maiores valores acumulados. No entanto, a maior absorção de metais pelas plantas do G1, possivelmente, pode ter levado, a uma menor produção de biomassa foliar, como retratado anteriormente, visto que alguns elementos tóxicos podem alterar o metabolismo e crescimento das plantas (TIJANI, 2009).

No G2, ao contrário do G1, a maior parte das plantas apresentaram valores (mg tecido $vegetal^{-1}$) de acúmulo total abaixo da média para os metais Ni, Cd, Pb e Co para a maioria das amostras (Cu=0,207; Ni=0,025; Cd=0,004; Pb=0,082 e Co=0,0289). Entretanto, em ambos os grupos (G1 e G2), as amostras compreenderam valores do total acumulado (mg tecido $vegetal^{-1}$) de Zn próximos a média (G1=1,228 e G2=1,220) (Tabela 27 e 28).

Em média, entre os grupos (G1 e G2), o G1 apresentou maior extração de metais por hectare, tanto pelas folhas, quanto pelas raízes, no entanto, as raízes apresentaram menores extrações comparadas às folhas em ambos os grupos (Figura33A e B). As folhas das plantas correspondentes ao G1 demonstram valores (g ha^{-1}) de extração, na ordem de: Cu=267,83; Ni=4,04; Cd=1,55; Pb=51,14; Zn=234,36 e Co=1,71. Com relação às raízes, que ficam no solo, e acabam contribuindo com a ciclagem dos metais pesados, nelas contidos, a extração (g ha^{-1}) no G1, foi de: Cu=53,73; Ni=10,63; Cd=1,43; Pb=16,94; Zn=72,69 e Co=12,85; correspondendo a 77%, 69%. 98%, 87%, 66% e 72%, respectivamente, da extração total (G1+G2) via raízes.

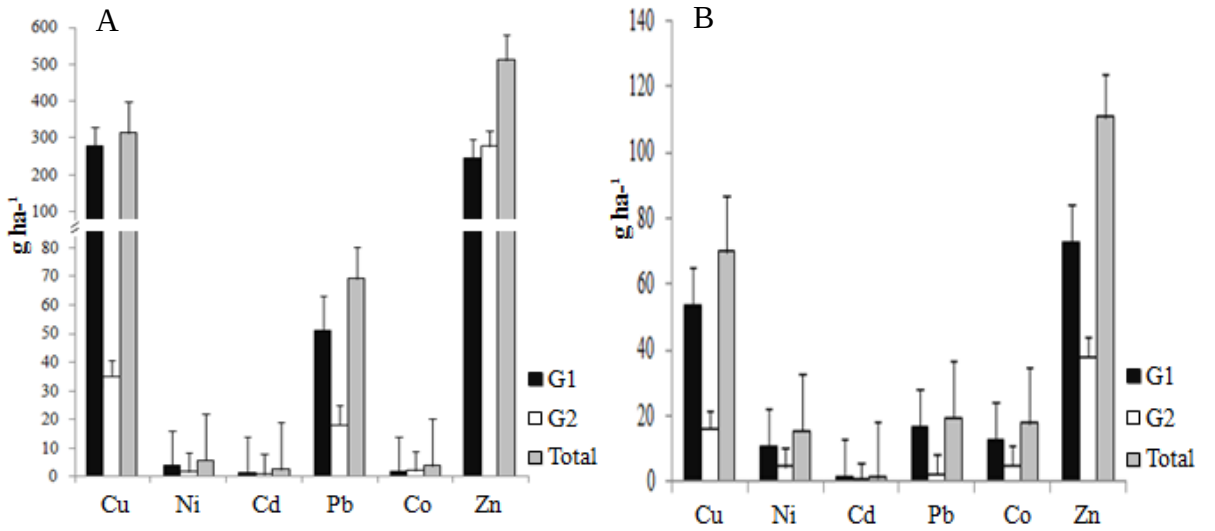


Figura 33 - Extração em g ha^{-1} de Cu, Ni, Cd, Pb, Co e Zn através das folhas (A) e raízes (B) das plantas de salsa referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2).

O G2 apesar de apresentar a menor extração pelas folhas e raízes, demonstrou valores (g ha^{-1}) de metais extraídos pelas folhas na ordem de: Cu=35,85; Ni=1,70; Cd=0,99; Pb=18,14; Co=2,22 e Zn=267,21 (Figura 33A e Anexo IV), enquanto nas raízes, os valores extraídos foram de: Cu=16,12; Ni=4,76; Cd=0,02; Pb=2,40; Co=5,01 e Zn=37,91 (Figura 33B e Anexo IV).

De um modo geral, o maior acúmulo total e extração de metais por hectare observado nas plantas do G1, é compreensível em decorrência dos solos do G1 terem apresentado maior acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}) e consequentemente maior biodisponibilidade de metais, favorecendo a maior absorção, acúmulo e extração por hectare (BALKHAIR e ASHRAD, 2016). O menor teor de argila, Fe e Mn pseudototal nos solos do G1, possivelmente proporcionaram uma menor adsorção dos metais aos óxidos de Fe e Mn presentes na fração argila, que associado ao menor pH verificado, contribuíram para a maior biodisponibilidade dos metais no solo. Como evidenciado, anteriormente, pela análise de componente principal, o total acumulado dos metais pesados nas plantas apresentou relações estreitas e positivas com a biodisponibilidade dos elementos no solo, indicando ainda, em grande parte, possivelmente, uma contribuição antropogênica através principalmente das adubações minerais.

Os menores acúmulos totais e extração de metais pelas plantas de salsa no G2, estão relacionados à menor biodisponibilidade observada no solo correspondente a este grupo. Apesar dos solos do G2 terem apresentado de modo geral, maiores índices de poluição (IP) para a maioria dos metais, a biodisponibilidade foi menor, sugerindo que, provavelmente, os metais estão precipitados ou adsorvidos a carbonatos ou óxidos de Fe e Mn amorfos, visto que este grupo (G2) apresentou os maiores teores pseudototais de Fe e Mn. O maior teor de argila verificado, também pode ter contribuído para a maior adsorção dos metais (COSTA et al., 2012; MANTOVANI et al., 2003), assim como o pH mais elevado, visto que o aumento de uma unidade de pH pode reduzir até 100 vezes a solubilidade de metais divalentes (SPOSITO, 2016).

Como exposto anteriormente, é relevante o aporte de metais pesados pelas adubações minerais e orgânicas no cultivo da salsa (Figura 21). Do total aportado pela adubação (mineral+orgânica), apenas uma pequena percentagem de metais, exceto para Pb, foi extraída pelas folhas, tanto no G1 quanto no G2 (Figura 34A e B, e Anexo IV).

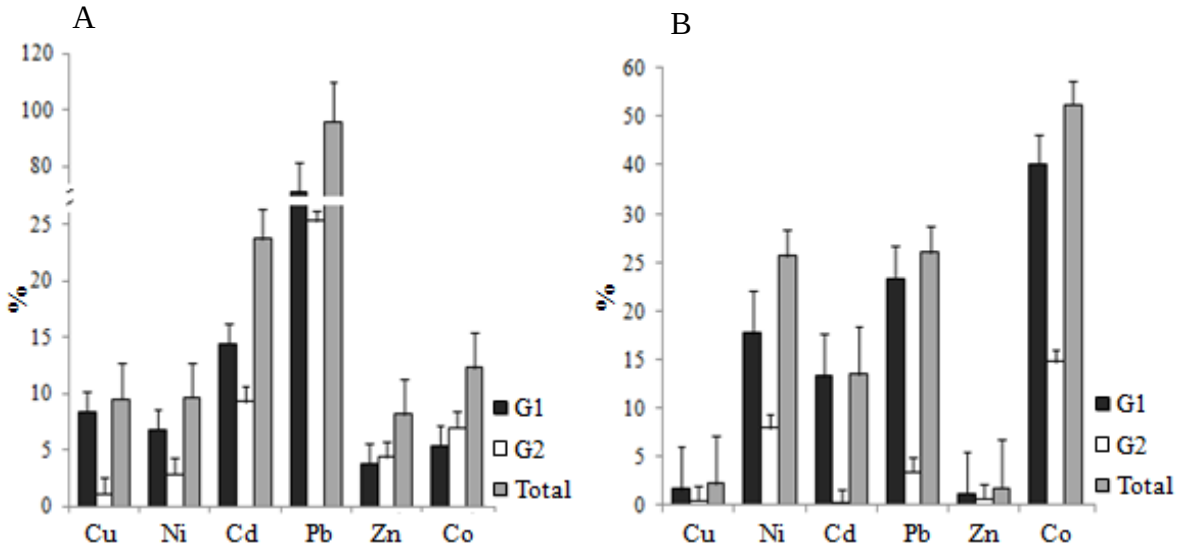


Figura 34 - Percentagem de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co extraídos por hectare pelas folhas (A) e raízes (B) das plantas de salsa referentes aos grupos 1 e 2, e o total (G1+G2).

As plantas correspondentes ao G1, extraíram através das folhas percentagens de Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co na ordem de: 8,40%; 6,78%; 14,44%; 70,68%, 3,80% e 5,35%; respectivamente. No G2, a percentagem do total aportado, extraída pelas folhas foi de 1,12%; 2,85%; 9,26%; 25,07%; 4,34% e 6,92% para Cu, Ni, Cd, Pb, Zn e Co, respectivamente (Figura 34A).

Apenas Pb, dentre os metais, apresentou uma maior quantidade extraída, tanto no G1 (70,68%) quanto no G2 (25,07%). Conforme verificado por Matos (2016), Sousa (2017) e Barbosa (2019), a aplicação de doses elevadas de cama de aviário em vários ciclos de produção de hortaliças por ano, acarreta, através da mineralização e humificação, a formação de ácidos orgânicos mais solúveis (e.g ácido fúlvico) que, em função da sua alta afinidade com esse metal, forma complexos estáveis em solução, favorecendo sua biodisponibilidade, absorção e translocação para a parte aérea das plantas.

Com relação às raízes, as maiores percentagens retornadas ao solo pela ciclagem, ocorreu para Co, Pb e Ni tanto no G1 (Co=40,12%; Pb=23,42%; Ni=17,79%) quanto no G2 (Co=15,63%; Pb=3,45%; Ni=7,97%). Os demais metais apresentaram menor retorno ao solo em ambos os grupos, representando no G1 percentagens na ordem de 1,68%; 13,31% e 1,18% para Cu, Cd e Zn, respectivamente. No G2 a percentagem para Cu, Cd e Zn foi de 0,51%; 0,20% e 0,61%, respectivamente (Figura 34B).

De um modo geral, as quantidades extraídas e/ou cicladas de metais pesados são bem inferiores às quantidades aportadas via adubação mineral e orgânica no cultivo da salsa, podendo ao longo do tempo através dos sucessivos cultivos proporcionar um enriquecimento de metais tóxicos no solo.

4.5.9. Qualidade das Plantas de Salsa

O índice de translocação (IT) dos metais pesados Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas das plantas de salsa e a percentagem de plantas nos grupos 1 e 2 (G1 e G2) com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas com base nos limites máximos permitidos no Brasil pela ANVISA, estão apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

O G1 apresentou maior IT dos metais Cd, Pb e Cu, com respectivamente 79%, 92% e 78% de translocação das raízes paras as folhas de salsa. No G2 a translocação foi de 75%, 62% e 68% para Cd, Pb e Cu, respectivamente (Figura 35).

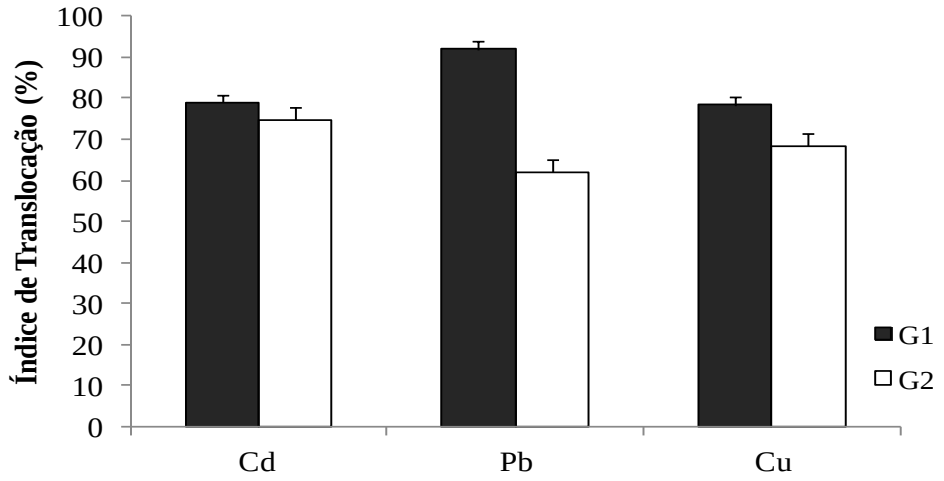


Figura 35 - Índice de translocação dos metais pesados Cd, Pb e Cu das raízes para as folhas das plantas de salsa referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2).

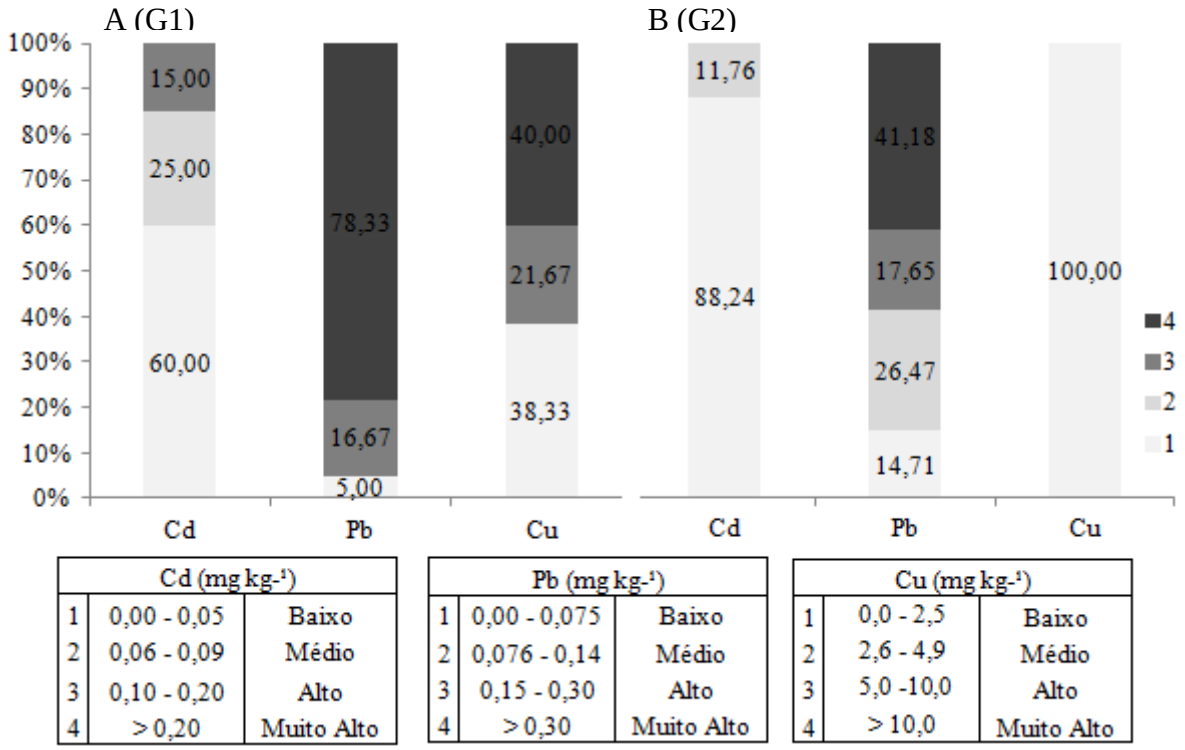
Dentre as hortaliças, as folhosas geralmente são conhecidas pela elevada capacidade de acumular metais pesados, apresentando um elevado risco quando consumidas pelos seres humanos (KARMAN et al., 2013; WAMALWA et al., 2015; ABUBAKARI et al., 2017). Contudo, a absorção e translocação dos metais nas plantas pode variar em função do pH do solo, acidez e matéria orgânica (ANTONIADIS e ALLOWAY, 2001; KACHENKO e SINGH, 2006; ABUBAKARI et al., 2017).

A salsa é classificada como erva aromática de acordo com a Portaria SVS nº 685/1998 e Resolução RDC nº 42/2013 da ANVISA, tendo como limites máximos aceitáveis de 0,20 mg kg^{-1}; 0,30 mg kg^{-1} e 10,0 mg kg^{-1} para Cd, Pb e Cu, respectivamente. Salienta-se, que o limite máximo adotado para Cd em ervas aromáticas pela ANVISA (Cd=0,20 mg kg^{-1}) é o mesmo preconizado pela União Européia (Resolução CE nº 1881/2006 - UE), não sendo ainda especificado o limite máximo tolerável para o Cu. Entretanto, o limite máximo aceitável de Pb pela ANVISA para ervas aromáticas (0,30 mg kg^{-1}), é o triplo do preconizado pela União Européia (0,10 mg kg^{-1}).

Verificou-se, que no G1, 60% das plantas de salsa apresentaram contaminação por Cd classificada como baixa, 25% como média e 15% com alta contaminação. No G2, a maior parte das plantas (88,24%) indicaram baixa contaminação e 11,76% contaminação classificada como média (Figura 36A e B).

Contudo, para o Pb no G1, 78,33% das plantas de salsa compreenderam concentração acima do limite tolerável de 0,30 mg kg^{-1}, com valores superiores de até 21,7 vezes ao máximo permitido. 16,67% das plantas apontaram alta contaminação por Pb, e 5% baixa contaminação (Figura 36A). No G2, 14,71% e 26,47% das plantas apresentaram contaminação classificada como baixa e média, respectivamente. No entanto, 17,65% compreenderam contaminação classificada como alta, e 41,18% muito alta, atingindo valores superiores de até 5,5 vezes o limite máximo tolerável.

A contaminação por Cu em 38,33% das plantas de salsa no G1 foi considerada baixa, e em 21,67% como alta contaminação. 40% das plantas apresentaram contaminação por Cu acima do limite, com valores de até 2,9 vezes superiores aos aceitáveis. Contudo, no G2, 100% das plantas apresentaram baixa contaminação por Cu (Figura 36A e B).



Cd (mg kg-¹)		
1	0,00 - 0,05	Baixo
2	0,06 - 0,09	Médio
3	0,10 - 0,20	Alto
4	> 0,20	Muito Alto

Pb (mg kg-¹)		
1	0,00 - 0,075	Baixo
2	0,076 - 0,14	Médio
3	0,15 - 0,30	Alto
4	> 0,30	Muito Alto

Cu (mg kg-¹)		
1	0,0 - 2,5	Baixo
2	2,6 - 4,9	Médio
3	5,0 -10,0	Alto
4	> 10,0	Muito Alto

Figura 36 - Percentagem de plantas de salsa com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas nas diferentes faixas de concentração no G1 (A) e no G2 (B).

Levando em conta, o limite mais restritivo de Pb (0,10 mg kg^{-1}) adotado pela União Européia para plantas aromáticas (Resolução CE nº 1881/2006 - UE), uma maior percentagem de plantas de salsa estariam contaminadas, correspondendo a aproximadamente 96,7% das plantas referentes ao G1 e 85,3% das plantas correspondentes ao G2.

Avaliando a concentração de metais pesados em vegetais folhosos cultivados com diferentes tipos de compostos orgânicos, em Nyankpala na região Norte de Gana, Abubakari et al. (2017), verificaram que as plantas apresentaram concentrações de Cd e Pb acima do limite máximo permitido pela União Européia. Segundo esses autores, a maior absorção e contaminação das plantas foi decorrente a maior biodisponibilidade dos metais no solo, favorecida pelo menor pH verificado. Malan et al. (2015), analisando metais pesados em vegetais produzidos em Philippi na África do Sul, verificaram concentrações de Pb e Cd superiores aos valores máximos preconizados pela União Européia.

De uma forma geral, as plantas correspondentes ao G1, apresentaram maior contaminação por Cd, Pb e Cu, quando comparadas as plantas do G2, o que é compreensível, pelo fato dos solos correspondentes ao G1 terem apresentado maior acidez e consequentemente maior biodisponibilidade desses elementos, favorecendo a maior absorção pelas plantas de salsa deste grupo. Apesar das plantas do G1 não terem apresentado conteúdos de Cd superiores aos limites toleráveis, valores muito próximos foram verificados.

As elevadas percentagens de plantas contaminadas por Pb e Cu, e os conteúdos de Cd próximos do limite máximo aceitável, principalmente nas plantas de salsa cultivadas em solos do G1, ressaltam a necessidade e um controle efetivo com relação a estes metais no processo produtivo da salsa. Apesar da salsa ser um condimento e utilizada, geralmente, em pequenas quantidades na alimentação humana, a presença de metais pesados acima do limite aceitável, torna-se preocupante em decorrência da possível ingestão conjunta de salsa a outros alimentos, que também possam apresentar-se contaminados, potencializando os efeitos maléficos dos metais pesados no organismo humano (MELCHIORI et al., 2010; AKESSON et al., 2014).

4.5.10. Estimativa de Ingestão Diária de Cd, Pb e Cu pelo Consumo de Salsa

Na Tabela 29 está apresentada a estimativa de ingestão diária de Cd, Pb e Cu pelo consumo de salsa, com base nos valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO) considerando diferentes cenários de contaminação.

Considerando que a salsa é utilizada na culinária como um condimento e consumida em menor proporção quando comparada a outras hortaliças, um adulto com peso médio de 72 kg e uma criança com peso médio de 22 kg, que consumem 15g dia^{-1} e 6g dia^{-1}, respectivamente, em uma situação de alta (0,30 mg kg^{-1}) contaminação por Cd, como verificado anteriormente em 25% das plantas correspondentes ao G1 (Figura 36A), o adulto e a criança irão ingerir 0,0045 mg e 0,0018 mg, o que representa respectivamente 6,25% e 8,18% do valor máximo que poderia ser ingerido (Tabela 29). Ressalta-se, que 15% das plantas de salsa no G1 apresentaram contaminação acima de 0,30 mg kg^{-1} (Figura 36A), o que consequentemente, aumentaria a percentagem de Cd ingerida em ambas as categorias (adulto e criança). Em uma situação de média (0,10 mg kg^{-1}) contaminação, a ingestão de Cd por um adulto seria de 2,08% e por uma criança de 2,75% do permitido ao dia. No caso de baixa contaminação das plantas, um adulto e uma criança irá ingerir 0,0008 mg e 0,0003 mg de Cd, respectivamente, o que corresponde a 1,04% e 1,36% do máximo que poderia ser consumido (Tabela 29).

Em um cenário de alta (0,30 mg kg^{-1}) contaminação por Pb, como constatado anteriormente em 16,67% das plantas do G1 e 17,60% das plantas do G2 (Figura 36A e B), a ingestão desse metal por um adulto e por uma criança seria de 0,0045 mg, e 0,0018 mg, representando 6,25% e 0,91%, respectivamente (Tabela 29). Salienta-se, que a maior parte das plantas de salsa tanto do G1 (78,33%) quanto do G2 (41,18%) apresentaram contaminação por Pb acima de 0,30 mg kg^{-1} (Figura 36A e B), aumentado a possibilidade de ingestão diária desse metal por adultos e crianças que venham a consumir tais plantas. Na situação de média (0,15 mg kg^{-1}) contaminação das plantas de salsa, a ingestão diária de Pb por um adulto seria de 3,13%, enquanto a ingestão por uma criança seria de 0,45% do valor máximo que poderia ser consumido. Já, em um cenário de baixa (0,075 mg kg^{-1}) contaminação das plantas, a ingestão diária de Pb por um adulto e uma criança seria respectivamente de 1,56% e 0,23% (Tabela 29).

Para o Cu, um cenário de alta (10,0 mg kg^{-1}) contaminação das plantas de salsa, como verificado em 21,67% das plantas do G1 (Figura 36A), proporcionaria a ingestão de 0,1500 mg por um adulto e 0,0600 mg por uma criança, ou 0,42% e 0,55% respectivamente (Tabela 29). Destaca-se, que 40% das plantas do G1 apresentaram contaminação por Cu acima de 10 mg kg^{-1}, o que possivelmente aumentaria a ingestão desse metal pelo consumo de tais plantas. Em uma situação de média (5,0 mg kg^{-1}) contaminação, a ingestão de Cu por adultos e crianças seria de 0,21% e 0,27% do máximo permitido, sendo menor ainda essa percentagem em um cenário de baixa (2,5 mg kg^{-1}) contaminação por esse metal, representando 0,10% do consumo máximo para adultos e 0,10% para crianças (Tabela 29).

De uma maneira geral, plantas de salsa em um cenário de alta contaminação por Cd e Pb apresentaram baixa contribuição para a ingestão desses metais tanto por adultos, quanto por crianças, visto que a salsa é um condimento, ocorrendo um baixo consumo dessa erva aromática. No entanto, como uma percentagem considerável de plantas de salsa apresentaram contaminação acima do considerado como alta, principalmente para Cd e Pb, o cuidado na produção e no consumo de tais plantas não deve ser menosprezado, visto a possibilidade do aumento da ingestão desses metais, que associados ao consumo de outros alimentos contaminados podem vir a causar sérios problemas de saúde.

Tabela 29 - Estimativa de ingestão diária para Cd, Pb e Cu pelo consumo de salsa, com base nos valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO).

Elemento	Cenário	População	Peso corporal [1]	Ingestão diária máxima permitida [2]	Consumo de Salsa	IDA [3]	Ingestão diária [4]	Ingestão diária total
	mg kg^{-1}		kg	mg kg^{-1} pc dia^{-1}	g dia^{-1}	mg dia^{-1}	mg	%
Cd	0,05	Criança (até 10 anos)	22	0,001	6	0,022	0,0003	1,36
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	15	0,072	0,0008	1,04
	0,10	Criança (até 10 anos)	22	0,001	6	0,022	0,0006	2,73
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	15	0,072	0,0015	2,08
	0,30	Criança (até 10 anos)	22	0,001	6	0,022	0,0018	8,18
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	15	0,072	0,0045	6,25
Pb	0,075	Criança (até 10 anos)	22	0,009	6	0,198	0,0005	0,23
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	15	0,072	0,0011	1,56
	0,15	Criança (até 10 anos)	22	0,009	6	0,198	0,0009	0,45
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	15	0,072	0,0023	3,13
	0,30	Criança (até 10 anos)	22	0,009	6	0,198	0,0018	0,91
		Adulto (> 20 anos)	72	0,001	15	0,072	0,0045	6,25
Cu	2,50	Criança (até 10 anos)	22	0,5	6	11,00	0,0150	0,14
		Adulto (> 20 anos)	72	0,5	15	36,00	0,0375	0,10
	5,00	Criança (até 10 anos)	22	0,5	6	11,00	0,0300	0,27
		Adulto (> 20 anos)	72	0,5	15	36,00	0,0750	0,21
	10,00	Criança (até 10 anos)	22	0,5	6	11,00	0,0600	0,55
		Adulto (> 20 anos)	72	0,5	15	36,00	0,1500	0,42

[1] Peso corporal: (IBGE/SIDRA, 2019).
[2] Ingestão máxima diária permitida. Joint FAO/WHO Expert comimitte on Food Additives (JECFA) (Cd: 2005; Pb: 2011; Cu: 1982).
[3] IDA - Ingestão diária aceitável=PTWI x Peso Corporal.
[4] Ingestão diária = cenário x consumo.

4.6. CONCLUSÕES

- A adubação orgânica e mineral no cultivo da salsa, proporcionou considerável aporte dos metais pesados Cu, Ni, Cd, Pb, Cd, Co, Cr e Mn no solo
- Os metais Cu, Ni, Co, Pb e Zn no solo, provavelmente estão associados ao caráter geoquímico do material de origem, assim como a presença de Zn, também está associado a fontes antropogênicas, possivelmente por meio da adubação mineral, e Pb, à adubação mineral e orgânica. Os metais Cd e Cr, possivelmente, estão relacionados à fonte antropogênica, provavelmente por meio da adubação mineral.
- Os solos correspondentes ao grupo 1 (G1), apresentaram de modo geral, maior teor de MO, acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais e nutrientes, e em média menor índice de poluição (IP) para os metais Cu, Ni, Cd, Zn e Cu, e maior IP para Pb e Cr. O Cr apresentou em média, contaminação moderada, Cu, Pb e Zn, baixa contaminação, e Ni, Co e Cr, não contaminado, com empobrecimento do solo.
- Os solos correspondentes ao grupo 2 (G2), compreenderam menor teor de MO, acidez (maior pH, menor H+Al e menor Al^{+3}), P assimilável, K trocável, biodisponibilidade de metais e nutrientes, e em média menor índice de poluição (IP) para Pb e Cr. Os metais Cu e Cd demonstraram em média, contaminação moderada, Ni, Zn e Co baixa contaminação, e Cr não contaminado.
- De uma forma geral, a transferência de metais do solo para as plantas de salsa foram influenciados pelo P assimilável e biodisponibilidade dos metais tóxicos no solo, demonstrando que, com a maior disponibilidade dos elementos, maior é a tendência de acúmulo de metais pelas plantas.
- As plantas correspondentes ao G1, apresentaram teores de Zn, Mn e Ca, dentro da faixa considerada adequada para as plantas de salsa. Entretanto, Cu, Mg, P e K apontaram valores acima dos ideais. As plantas correspondentes ao G2, demonstraram teores de Cu, Zn, Mn, Ca e Mg dentro dos preconizados como ideais. Fe, P e K apontaram teores acima dos adequados para plantas de salsa.
- A maior parte das plantas (78,33%) correspondentes ao G1, apresentaram contaminação por Pb, com valores de até 21,7 vezes acima do limite tolerável pela ANVISA. 40% das plantas apresentaram contaminação por Cu, com valores de até 2,9 vezes superiores aos permitidos. As plantas de salsa não apresentaram contaminação por Cd, no entanto os valores verificados estão muito próximos ao limite máximo tolerável.
- No G2, 41,18% das plantas apresentaram contaminação por Pb, com valores de até 5,5 vezes superior ao permitido. 11,76% das plantas mostraram concentração muito próxima ao limite máximo tolerável de Cd. Para Cu, os valores verificados não excederam os limites aceitáveis.
- Apesar, da elevada percentagem de plantas contaminadas com Pb e Cu, a estimativa de ingestão desses metais por adultos e crianças não ultrapassam os valores máximos estabelecidos pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - FAO/WHO), em decorrência do baixo consumo salsa.
- Em geral, a extração de metais pesados pelas folhas e raízes das plantas de salsa foi inferior as quantidades aportadas em um ciclo de cultivo pela adubação orgânica e mineral.

5. CONCLUSÕES GERAIS

- Os adubos minerais e orgânicos utilizados nos cultivos da alface e da salsa, aportaram ao solo quantidades consideráveis de Cu, Ni, Cd, Pb, Cd, Co, Cr e Mn.
- De uma forma geral, a presença dos metais Cu, Co e Zn no solo, estão associados a uma maior contribuição geoquímica, enquanto o Pb, Cd, Cr e Ni apresentaram associação ao aporte antropogênico, sendo Pb possivelmente via adubações orgânicas, e Cd, Cr e Ni provavelmente via adubações minerais.
- As propriedades produtoras de alface apresentaram, desde ausência de contaminação até contaminação severa do solo, e as propriedades produtoras de salsa, desde ausência até moderada contaminação do solo.
- A maior biodisponibilidade dos metais, tanto nas propriedades produtoras de alface, quanto nas propriedades produtoras de salsa, ocorreu em solos com maior teor de matéria orgânica e acidez (menor pH, maior H+Al e maior Al^{+3}), favorecendo a maior biodisponibilidade, absorção, translocação e o maior acúmulo de metais, e consequentemente, afetando a qualidade das plantas de alface e salsa.
- Cerca de 50% das plantas de alface e 80% das plantas de salsa cultivadas em solos mais ácidos, apresentaram concentração de Pb acima dos limites máximos preconizados pela ANVISA. Cerca de 40% das plantas de salsa, cultivadas em solos mais ácidos, apontaram também, contaminação por Cu.
- A probabilidade de maior ingestão dos metais Cd, Pb e Cu tanto por adultos, quanto por crianças em ambos os cenários de contaminação avaliados, ocorre por meio do consumo de alface, quando comparado a salsa, visto que a alface é consumida em maiores quantidades.
- A extração de metais pesados pelas folhas, e a ciclagem pelas raízes das plantas de salsa por hectare, foram superiores à extração pelas folhas, e a ciclagem pelas raízes das plantas de alface. No entanto, em ambas as culturas, a quantidade (g ha^{-1}) de metais extraída pelas plantas, foram muito inferiores as quantidades aportadas ao solo, por meio das adubações minerais e orgânicas, podendo enriquecer os solos cultivados com alface e salsa com esses metais tóxicos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revolução verde ocorrida nas últimas décadas, aliado a intensificação do uso do solo, no cultivo de hortaliças na região serrana do estado do Rio de Janeiro, tem acarretado sérios problemas de degradação.

O uso intensivo de fertilizantes minerais e orgânicos, com quantidades consideráveis de metais pesados, tem evidenciado o potencial de contaminação tanto do solo, quanto das plantas neles cultivadas, como verificado no presente estudo nas propriedades familiares produtoras de alface e salsa, nas comunidadesde de Serra Nova, Serra Velha, Rio Grande e Florândia da Serra no município de Nova Friburgo-RJ.

Isto reforça, a necessidade da adoção de práticas de manejo mais sustentáveis, assim como, um monitoramento dos solos cultivados com essas hortaliças.

A adoção de práticas simples de manejo, poderiam reduzir o risco de contaminação do solo e das plantas. A realização periódica, de análises de solo, por exemplo, possibilitaria a recomendação de corretivos e fertilizantes em quantidades adequadas ao cultivo. A correção adequada dos solos antes dos plantios, promoveria a redução da acidez (maior pH, menor H+Al, menor Al^{+3}) e uma menor disponibilidade dos metais pesados no solo, e consequentemente uma menor absorção e acúmulo destes pelas plantas.

Uma aplicação mais racionalizada de fertilizantes orgânicos e minerais nos cultivos de alface e salsa, possibilitariam ainda, redução no custo de produção dessas hortaliças, aumentando a rentabilidade dos produtores.

A baixa frequência de calagem realizada pelos produtores, associada as características geoquímicas dos solos da região, favorecem o aumento da biodisponibilidade de metais tóxicos. Um programa de análise de solo e recomendação de calagem, reduziriam os riscos de introdução desses elementos nas hortaliças produzidas na região.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICHEQUER, A. D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.22, p.21-26. 1998.

ABUBAKARI, M.; MOOMIN, A.; NYARKO, G.; DAWUDA, M. M. Heavy metals concentrations and risk assessment of roselle and jute mallow cultivated with three compost types. Annals of Agricultural Sciences, v.62, n.2, p.145-150. 2017.

AKESSON, A.; BARREGARD, L.; BERGDAHL, I. A.; NORDBERG, G. F.; NORDBERG, M.; SKERFVING, S. Non-renal effects and the risk assessment of environmental cadmium exposure. Environmental health perspectives, v.122, n.5, p.431. 2014.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. 2ª ed. Glasgow: Blackie Academic, 364p. 1995.

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.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.21, p.9-16. 1997.

ANTONIADIS, V.; ALLOWAY, B. J. Availability of Cd, Ni and Zn to ryegrass in sewage sludge-treated soils at different temperatures. Water, Air, and Soil Pollution, v.132, n.3-4, p.201-214. 2001.

ANTUNES, M. M. L.; SICHIERI, R.; SALLES-COSTA, R. Consumo alimentar de crianças menores de três anos residentes em área de alta prevalência de insegurança alimentar domiciliar. Cadernos de Saúde Pública, v.26, p.1642-1650. 2010.

ANUÁRIO HORTIFRUTI. Campo & Negócio. AgroComunicação, Uberlândia, MG. 2018.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de Agosto de 1998. Referente ao Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". Diário Oficial da União, Brasília, DF, Seção 1, 4p. 1998.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2016. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2013 e 2015.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2014. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas em 2012.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC N° 42, de 29 de Agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico do MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF. 2013.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2016. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2013 e 2015.

ARAÚJO, F. V.; VIEIRA, L.; JAYME, M. M. A.; NUNES, M. C.; CORTÊS, M. Avaliação da qualidade da água utilizada para irrigação na Bacia do Córrego Sujo, Teresópolis, RJ. Cd. Saúde Colet. Rio de Janeiro, v.23, p.380-385. 2015.

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, A.C.; PEDRON, F. A.; SARTOR, L. R; CASARINI, P. G. Filossilicatos 2:1 com hidróxidos entre camadas em solos: estado atual do conhecimento e das perspectivas de pesquisa. Revista de Ciências Agrárias, v.55. 2012.

BALDANTONI, D.; MORRA, L.; ZACCARDELLI, M.; ALFANI, A. Cadmium accumulation in leaves of leafy vegetables. Ecotoxicology and environmental safety, v.123, p.89-94. 2016.

BALKHAIR, K. S.; ASHRAF, M. A. Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. Saudi Journal of Biological Sciences, v.23, n.1, p.32-44. 2016.

BARBOSA, D. R. Alterações no Solo Provocadas pela Produção Intensiva de Hortaliças na Microbacia Hidrográfica de Barracão dos Mendes - Nova Friburgo, RJ. Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo da UFRRJ. 2019.

BATISTA, I. F.; ZIMBACK, C. R. L. Análise espacial de nutrientes e produção de alface cultivada em ambiente protegido. Irriga, Botucatu, v.15, n.4, p.401-413. 2010.

BELL, P, F; JAMES, B, R; CHANEY, R, L. Heavy-metal extractability in long-term sewagesludge and metal salt-amended soils. Journal of Environmental Quality, Madison, v.20, p.481- 486. 1991.

BEVEN, K. J.; KIRKBY, Michael J. A physically based, variable contributing area model of basin hydrology/Un modèle à base physique de zone d'appel variable de hydrologie du bassin versant. Hydrological Sciences Journal, v.24, p.43-69. 1979.

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, v35, p.1.057-1.066. 2011.

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

BOHNER, J.; MCCLOY, K. R.; STROBL, J. SAGA - analysis and modelling applications. Gottinger Geographische Abhandlungen, v.115, p.130-135. 2006.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, LOTUFO, J. G.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo, 305p. 2002.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução n° 460. Altera a Resolução CONAMA nº 420/2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. Brasília, DF. 2013.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução n° 375. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 32p. 2006.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução n° 420. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias

químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, 20p. 2009.

BRASIL. Decreto 4.954 de 14 de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Brasília, DF. 2004.

BRASIL. Lei 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura, e dá outras providências. Brasília, DF, 3p. 1980.

BRASIL. Instrução Normativa SDA nº 23 de 08 de setembro de 2005. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Brasília, DF. 2005.

BURROUGH, P. A. Principles of geographical information systems for land resources assessment. Oxford University Press Inc. New York. 194p. 1986.

BUYANOVSKY, G. A.; ASLAM, M.; WAGNER, G. H. Carbon turnover in soil physical fractions. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 58, p. 1167-1173. 1994.

CAMARGO, L. S. As hortaliças e seu cultivo. 3. ed. Campinas: Fundação Cargill, 252p. 1992.

CANELLA, D. S.; COSTA LOUZADA, M. L.; 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, p.50-50. 2018.

CANELLAS, L. P.; BERNER, P. G.; SILVA, M. B.; SANTOS, G. A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma topossequência no estado do Rio de Janeiro. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.35, p.133-143. 2000.

CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS. J. F,; WITTERN. K. P.; LEMOS, A. L.; SANTOS, R. D.; CALDERANO FILHO. B.; MOTHCI, E. P.; ITURRI LARACH, J. O.; CONCEIÇÃO, M.; TAVARES. N. P,; SANTOS, H. G.; GOMES. J. B. V.; CALDERANO, S. B.; GONÇALVES, A. O.; MARTORANO, L. G.; SANTOS, L. C. O; BARRETO, W. O.; CLAESSEN, M. E. C.; PAULA, J. L.; SOUZA, J. L. R.; LIMA, T. C.; ANTONELLO, L. L.; LIMA, P. C.; OLIVEIRA, R. P.; AGLIO, M. L. D. Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Embrapa Solos (Rio de Janeiro, RJ). 2003. Contém texto e mapa colorido. Escala 1:250.000. (Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. 32). 2003.

CHAOUA, S.; BOUSSAA, S.; EL GHARMALI, A. E.; BOUMEZZOUGH, A. Impact of irrigation with wastewater on accumulation of heavy metals in soil and crops in the region of Marrakech in Morocco. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences. 2018.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Codex alimentarius: fats, oils and related products. Food & Agriculture Org., 2001.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento - Boletim Hortigranjeiro - Programa Brasileiro de Modernização do Mercado Hortigranjeiro – Prohort. V.4, n.3, Brasília. 2018. Disponível em: www.conab.gov.br

CONCEIÇÃO, P. C.; AMADO, T. J. C.; MIELNICZUK, J.; SPAGNOLLO, E. Qualidade do solo em sistemas de manejo avaliada pela dinâmica da matéria orgânica e atributos relacionados. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.29, p.777-788. 2005.

COSTA, C, N; MEURER, E, J; BISSANI, C, A; SELBACH, P, A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo 5ª Ed., Porto Alegre: Evangraf, 275p. 2012.

COSTA, C. P.; SALA, F. C. A evolução da alfacicultura brasileira. Horticultura Brasileira, v23, n.1, p.118-120. 2005.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.18, p.1296-1301. 2014.

DELGADO ARROYO, M. D. M.; HORNEDO, R. I.; ALONSO PERALTA, F.; RODRIGUEZ ALMESTRE, C.; MARTIN SANCHEZ, J. V. Heavy metals concentration in soil, plant, earthworm and leachate from poultry manure applied to agricultural land. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, v.30, n.1. 2014.

ECHER, R.; LOVATTO, P. B.; TRECHA, C. O.; SCHIEDECK, G. Alface à mesa: implicações socioeconômicas e ambientais da semente ao prato. Ciências Agrárias, Revista Thema, v.13, n.3, p.17-29. 2016.

EMATER-RJ. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado do Rio de Janeiro. Secretaria de Agricultura e Pecuária do Estado do Rio de Janeiro. ASPA - Acompanhamento Sistemático da Produção Agrícola. 2017. Disponível em: http://www.emater.rj.gov.br/tecnica.asp

ESCOBAR, A. C. N.; NASCIMENTO, A. L.; GOMES, J. G.; BORBA, R. V.; ALVES, C. C.; COSTA, C. A. Avaliação da produtividade de três cultivares de salsa em função de diferentes substratos. Horticultura Brasileira, v.28, n.2, p.2671-2676. 2010.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (CE) n° 1881/2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Brussels. Official Journal of the European Union, 2006.

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/>

FAO/WHO. 1982. Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-683 JECFA 26/31, 1982).

FAO/WHO. 2005. Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS 930-JECFA 64/26, 2005).

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

FILGUEIRA, F. A. R. Novo Manual de Olericultura – Agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. 3. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 2013.

FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. C.; ZONTA, E.; ANJOS, L. H. C. dos; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; GUERRA, J. G. M; FERREIRA, M. B. C. Manual de calagem e adubação do estado do Rio de Janeiro. Brasília, DF: Embrapa; Seropédica, RJ: Ed Universidade rural. 2013.

FRIERDICH, A. J.; HASENMULLER, E. A.; CATALANO, J. G. Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: implications for trace element mobility in karts systems. Chemical Geologiy, 284. 2011.

GUARESCHI, R. F.; PERIN, A.; ROCHA, A, C.; ANDRADE, D. N. Fertilization with poultry litter and cattle manure on yield of azuki beans (Vigna angularis). Revista Agrarian, Dourados, v.6, n.19, p.29-35. 2013.

GRISEL, P. N.; ASSIS, R. L. Adoção de práticas agrícolas sustentáveis: estudo de caso de um sistema de produção hortícola familiar em ambiente de montanha. Cadernos de Ciência & Tecnologia, Brasília, v.29, n.1, p.133-158. 2012.

GUILHERME, L, R, G.; MARGUES, J, J.; PIERANGELE, M, A, P.; ZULIANI, D, Q, M, L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. IN: TORRADO, P, V. Tópicos em Ciência do Solo. 4ªed. Minas Gerais – Viçosa. P.345-390. 2005.

HATTAB, S.; BOUGATTASS, I.; HASSINE, R.; DRIDI-AL-MOHANDES, B. Metals and micronutrients in some edible crops and their cultivation soils in eastern-central region of Tunisia: A comparison between organic and conventional farming. Food chemistry, v.270, p.293-298. 2019.

HENZ, G. P.; SUINAGA, F. Tipos de Alface Cultivados no Brasil. Brasília, DF: Comunicado Técnico, Embrapa Hortaliças, 757p. 2009.

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. Coordenação de Trabalho e Rendimento. Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009: Análise do consumo alimentar pessoal no Brasil. Rio de Janeiro. 150 p. 2011. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 09 dez. 2018.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa de Orçamentos Familiares. Sistema de Recuperação Automática - SIDRA. 2019. Disponível em: < https://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 05 jan. 2019.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal (PAM), Rio de Janeiro, IBGE. 2006. Disponível em: www.sidra.ibge.gov.br. Acesso em: 05 jan. 2019.

INDA JR, A. V.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, E. P. C. Composição da faze sólida mineral do solo. In: MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo 5ª Ed., Porto Alegre: Evangraf, 275p. 2012.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia Balanço hídrico climático. Disponível em: http://wwwinmetgovbr/portal/indexphp?r=agrometeorologia/balancoHidricoClimatico. Acesso em: 05 jan. 2019.

IRSHAD, M.; MALIK, A. H.; SHAUKAT, S.; MUSHTAQ, S.; ASHRAF, M. Characterization of Heavy Metals in Livestock Manures. Polish Journal of Environmental Studies, v.22, n.4. 2013.

KACHENKO, A. G.; SINGH, B. Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia. Water, Air, and Soil Pollution, v.169, n.1-4, p.101-123. 2006.

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, p.686-692. 2008.

KALAVROUZIOTIS, I. K.; KOUKOULAKIS, P. H.; ROBOLAS, P.; PAPADOPOULOS, A. H.; PANTAZIS, V. Interrelationships of heavy metals macro and micronutrients, and properties of a soil cultivated with Brassica oleracea var. italica (Broccoli), under the effect of treated municipal wastewater. Water, air, and soil pollution, v.190, n.1-4, p.309-321. 2008.

KARMAN, G; KUNCEVIC, L. The European Tributary States of the Ottoman Empire in the Sixteenth and Seventeenth Centuries. Brill, 2013.

KARMAN, S.; ALI, S; HAMEED, S.; AFZAL, F.; SAMAR, M. B.; SHAKOOR, S. A.; BHARWANA, H. U. M. Tauqeer Greener J. Environ. Manage. Public Saf., v.2, n.4, p.172-179. 2013.

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

KIANOUSH, S.; SADEGHI, M.; BALALI-MOOD, M. Recent Advances in the Clinical Management of Lead Poisoning. Acta Medica Iranica, v.53, n.6, p.327-336. 2015.

KORENTAJER, L. A review of the agricultural use of sewage sludge: benefits and potential hazards. Water S.A., v.17, n.3, p.189-196. 1991.

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

LAMHAMDI, M.; EL GALIOU, O.; BAKRIM, A.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTEVEZ, M.; AARAB, A.; LAFONT, R. Effect of lead stress on mineral content and growth of wheat (Triticum aestivum) and spinach (Spinacia oleracea) seedlings. Saudi journal of biological sciences, v.20, n.1, p.29-36. 2013.

LANA, R, M, Q.; SILVA, A, A.; LANA, A, M, Q.; ASSIS, D, F. Atributos químicos do solo após aplicação de cama de frango. I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais - Uso dos Resíduos da Produção Animal como Fertilizante - Florianópolis, SC. 2009.

LEPSCH, I. F.; ESPINDOLA, C. R; FILHO, O. J. V; HERNANI, L. C.; SIQUEIRA, D. S. Manual para levantamento utilitário e classificação de terras no sistema de capacidade de uso. Viçosa, MG: SBCS, 170p. 2015.

LIMA, E. S. A.; MATOS, T. S.; PINHEIRO, H. S. K.; GUIMARÃES, L. D. D.; 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.364. 2018.

LIU, W. H.; ZHAO, J. Z. , QUYANG, Z. Y. , SÖDERLUND L. , LIU G. H. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. V. 31, P. 805-812. 2005.

MACÊDO, E. M. C.; AMORIM, M. A. F.; SILVA, A. C. S.; CASTRO, C. M. M. Efeitos da deficiência de cobre, zinco e magnésio sobre o sistema imune de crianças com desnutrição grave. Revista Paulista de Pediatria, v.28, n.3, p.329-336. 2010.

MACHADO, S. S.; BUENO, P. R. M.; OLIVEIRA, M. B.; MOURA, C. J. Concentração de chumbo em alface cultivada com diferentes adubos orgânicos. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.10, n.1, p.63-70. 2008.

MALAN, M.; MÜLLER, F.; RAITT, L.; AALBERS, J.; CYSTER, L.; BRENDONCK, L. Farmyard manures: the major agronomic sources of heavy metals in the Philippi Horticultural Area in the Western Cape Province of South Africa. Environmental monitoring and assessment, v.187, n.11, p.708. 2015.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos; Produ. Química; São Paulo. 1994.

MALDONADE, I. R.; MATTOS, L. M.; MORETTI, C. L. Manual de boas práticas na produção de Alface. Brasília, DF: Documentos, 141. Embrapa Hortaliças, 44 p. 2014.

MARQUES, M, O; MELO, W, J; MARQUES, T, A. Metais pesados e o uso de biossólido na agricultura. In: TSUTIYA, M, T; COMPARINI, J, B; ALÉM SOBRINHO, P; HESPANHOL, I; CARVALHO, P, C, T; MELFI, A, J; MELO, W, J; MARQUES, M, O. Biossólidos na agricultura. 2.ed. São Paulo: ABES/SP,. p.365-403. 2002.

MANTOVANI, J. R.; FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; CHIBA, M. K.; BRAZ, L. T. Calagem e adubação com vermicomposto de lixo urbano na produção e nos teores de metais pesados em alface. Horticultura Brasileira, Brasília, v.21, n.3, p.494-500. 2003.

MARTÍNEZ-CORTIJO, J.; RUIZ-CANALES, A. Effect of heavy metals on rice irrigated fields with waste water in high pH Mediterranean soils: The particular case of the Valencia area in Spain. Agricultural Water Management, v.210, p.108-123. 2018.

MATOS, T. S. Fatores de transferência de elementos-traço do solo para plantas de couve flor (*Brassica oleracea var. botrytis*) cultivadas no município de Nova Friburgo – RJ. Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo da UFRRJ. 2016.

MELCHIORI, L. E.; KUSUMI, P.; RODRIGUES, O. M. P. R.; VALLE, T. G.; CAPELLINI, V. L. M. F.; NEME, C. M. B. Percepção de risco de pessoas envolvidas com intoxicação por chumbo. Pardeia, v.20, n.45, p.63-72. 2010.

MELO, M. S.; FERNANDES, M. R. Adubação Orgânica e Adubação Verde. Informação Tecnológica. 2000.

MENCH, M; VANGRONSVELD, J; LEPP, N, W; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGRONSVELD, J; CUNNINGHAM, S, D. (Ed.). Metal contaminated soils. Berlin: Spring, p.151-182. 1999.

MENG, W.; WANG, Z.; HU, B.; WANG, Z.; LI, H.; GOODMAN, R. C. Heavy metals in soil and plants after long-term sewage irrigation at Tianjin China: A case study assessment. v.171, p.153-161. 2016.

MIYASAKA S; NAKAMURA Y; OKAMOTO H. Agricultura natural. (Coleção agroindústria). 2.ed. Cuiabá: SEBRAE/MT, 73p. 1997.

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.

MTISI, M.; GWENZI, W. Evaluation of the phytotoxicity of coal ash on lettuce (*Lactuca sativa* L.) germination, growth and metal uptake. Ecotoxicology and environmental safety, v.170, p.750-762. 2019.

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.

NAN, Z.; LI, J.; ZHANG, J.; CHENG, G. Interações de cádmio e zinco e sua transferência no sistema solo-cultura sob condições reais de campo. Ciência do Meio Ambiente Total , v.285, n.1-3, p.187-195. 2002.

NAGATA, C., NAGAO, Y., NAKAMURA, K., WADA, K., TAMAI, Y., TSUJI, M., KASHIKI, Y. Cadmium exposure and the risk of breast cancer in Japanese women. Breast cancer research and treatment, v.138, n.1, p.235-239. 2013.

NING, C. C.; GAO, P. D.; WANG, B. Q.; LIN, W. P.; JIANG, N. H.; CAI, K. Z.. Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content. Journal of Integrative Agriculture, v.16, n.8, p.1819-1831. 2017.

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

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

OMUTO, C.; NACHTERGAELE, F.; ROJAS, R.V. State of the Art Report on Global and regional Soil Information: Where are we? Where to go? Rome: FAO. 2013.

O'NEILL, P. Environmental chemistry. 2.ed., London: Chapman & Hall. 267p. 1993.

PALMEIRA, P. D. A.; SANTOS, S. M. C. D.; VIANNA, R. P. D. T. Feeding practice among children under 24 months in the semi-arid area of Paraíba, Brazil. Revista de Nutrição, v.24, n.4, p.553-563. 2011.

PEREIRA, M. P.; PREIRA, F. J.; RODRIGUES, L. C. A.; BARBOSA, S.; CASTRO, E. M. Fitotoxicidade do chumbo na germinação e crescimento inicial de alface em função da anatomia radicular e ciclo celular. Revista Agroambiente, v.7, n.1, p.36-43. 2013a.

PEREIRA, R. B.; PINHEIRO, J. B.; CARVALHO, A. D. F. Diagnose e controle alternativo de doenças em alface, alho, cebola e brássicas. Brasília, DF: Circular Técnica, 120. Embrapa Hortaliças, 16 p. 2013b.

PIRES, A. A.; MONNERAT, P. H.; MARCIANO, C. R.; PINHO, L. G. R.; ZAMPIROLLI, P. D.; ROSA, R. C. C.; MUNIZ, R. A. Efeito da adubação alternativa do maracujazeiro amarelo nas características químicas e físicas do solo. R. Bras. Ci. Solo, v.32, p.1997-2005. 2008.

PUNZ, W. F.; SIEGHARDT, H. The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals. Environmental and Experimental Botany, Elmsford, v.44, n.1, p.85-98. 1993.

RAIJ, B. V., CANTARELLA, H., QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo. Campinas: Instituto Agronômico & Fundação IAC, 285p. Boletim técnico, v.100. 1996.

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

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. R. Floresta e Ambiente. v.8, n.1, p.120-129. 2001.

RAMOS, S. J.; FAQUIN, V.; RODRIGUES, C. R.; SILVA, C. A. Efeito residual das aplicações de fontes de fósforo em gramíneas forrageiras sobre o cultivo sucessivo da soja em vasos. Bragantia, v.69, p.149-155. 2010.

RIZWAN, M.; ALI, S. ADREES; M.; IBRAHIM, M.; TSANG, D. C.; ZIA-UR-REHMAN, M.; OK, Y. S. A critical review on effects, tolerance mechanisms and management of cadmium in vegetables. Chemosphere, v.182, p.90-105. 2017.

ROBA, C.; ROȘU, C.; PIȘTEA, I.; OZUNU, A.; BACIU, C. Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. Environmental Science and Pollution Research, v.23, n.7, p.6062-6073. 2016.

RODRIGUES, A. P. D. C.; LAURA, V. A; CHERMOUTH, K. S.; GADUM, J. Absorção de água por semente de salsa, em duas temperaturas. Revista Brasileira de Sementes, Brasília, v.30, n.1, p.49-54. 2008.

SALA, F. C.; COSTA, C. P. Retrospectiva e tendência da alfacicultura brasileira. Horticultura Brasileira, Brasília, v.30, p.187-194. 2012.

SANTOS, G. D.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P. L.; CAMARGO, F. A. O. Fundamentos da matéria orgânica do solo. Ecossistemas tropicais e subtropicais. 654p. 2008.

SANTOS, L. L.; SEABRA JUNIOR, S.; NUNES, M. C. M. Luminosidade, temperatura do ar e do solo em ambientes de cultivo protegido. Alta Floresta, Revista de Ciências Agro-Ambientais, v.8, n.1, p83-93. 2010.

SANTOS, R. D.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 7 ed. Viçosa, MG, sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 110p. 2015.

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

SILVA, E.; SANTOS, P. S.; GUILHERME, M. F.S. Lead in plants: a brief review of its effects, mechanisms toxicological and remediation. Agrarian Academy, Goiânia, v.2, n.3, p.1-20. 2015.

SILVA, L, S.; CAMARGO, F. A. O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo In: MEURER, E, J. (Ed) Fundamentos de química do solo. 5ª Ed., Porto Alegre: Evangraf, 275p. 2012.

SILVA, M. M. C.; COELHO, A. B. Demanda por frutas e hortaliças no Brasil: uma análise da influência dos hábitos de vida, localização e composição domiciliar. Pesquisa e Planejamento Econômico. v.44, n.3. 2014.

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.

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

TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos - Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação - NEPA. UNICAMP. 4 ed. Campinas, SP. 161p. 2011.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MOLLER, I.; MURPHY, A. Fisiologia e desenvolvimento vegetal. 6.ed. Porto Alegre: Artmed. 888p. 2017.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. Manual de Métodos de Análise de Solo. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Solos. 3ª Ed. Brasília, DF: Embrapa. 574 p. 2017.

TIJANI, M. N. Contamination of shallow groundwater system and soil–plant transfer of trace metals under amended irrigated fields. agricultural water management, v.96, n.3, p.437-444. 2009.

TRANI, E. P.; PASSOS, F. A.; MELO, A. M. T.M; SCIVITARO, W. B.; NAGAI, H. Hortaliças. In: RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo. Boletim Técnico 100. 2011b.

TRANI, P, E.; TERRA, M. M.; TECCHIO, M. A.; TEIXEIRA, L. A. J.; HANASIRO, J. Adubação Orgânica de hortaliças e frutíferas. Instituto Agronômico de Campinas - IAC. 2013.

TRANI, P. E.; TRANI, A. L. Fertilizantes: Cálculo de fórmulas comerciais. Instituto Agronômico de Campinas - IAC. 29p (Boletim técnico IAC, 208). 2011a.

TUPINAMBÁ, M. Geologia e recursos minerais da folha Nova Friburgo SF.23-Z-B-II, estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000. Organizador Luiz Carlos da Silva. Belo Horizonte: CPRM, 2012. 136p.; Mapa Geológico, escala 1:100.000 (série Geologia do Brasil), versão digital em CD-ROM, textos e mapas.

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.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. EPA method 3050B. 12p. 1996.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Acid extraction of sediments, sludges, and soils. EPA method 3050. 14p. 2008.

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

WAMALWA, K., W.; LUSWETI, J.; LUTTA, S.; ANDITI, B. C.; IMBILA, O. M.; MUTHOKA, T. M. Variation of pollutant leves in vegetables: a case study of kitale municipality, trans-nzoia County, Kenya. African Journal of Education, Science and technology, v.2, n.2, p.146-160. 2015.

WANG, G.; ZHANG, S; ZHONG, Q.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; VIJVER, M. G. Feasibility of Chinese cabbage (*Brassica bara*) and lettuce (*Lactuca sativa* L.) cultivation in heavily metals−contaminated soil after washing with biodegradable chelators. Jounal of Cleaner Production.v.1, p.479-490. 2018.

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.

ZÁRATE, N. A. H.; VIEIRA, M. C; WEISMANN, M.; LOURENÇÃO, A. L. F. Produção e renda bruta de cebolinha e de salsa em cultivo solteiro e consorciado. Horticultura Brasileira, Brasília. v.21, n.3, p.574-477. 2003.

8. ANEXOS

Anexo I - Coordenadas geográficas das amostras de solo e plantas de alface coletadas no município de Nova Friburgo-RJ.

Ponto	Grupo	Latitude	Longitude	Altitude	Declividade
1	1	7533585,430	741758,043	1024,30	13,37
2	1	7533591,625	741772,883	1026,18	14,34
3	1	7533590,328	741785,028	1029,91	14,83
4	1	7533592,675	741790,838	1031,21	15,50
5	1	7533601,078	741784,783	1032,68	15,52
6	1	7533601,976	741769,745	1032,14	14,86
7	1	7533605,718	741764,235	1034,29	14,86
8	1	7533609,525	741761,614	1034,83	14,93
9	1	7533609,010	741780,473	1037,83	15,72
10	1	7533613,900	741786,632	1039,44	16,54
11	1	7533617,110	741772,557	1039,20	15,65
12	1	7533623,479	741761,934	1039,92	15,40
13	2	7533669,196	741528,918	1016,61	0,46
14	2	7533674,864	741534,882	1016,34	0,67
15	2	7533677,599	741537,090	1018,28	1,02
16	2	7533685,320	741539,272	1017,43	2,17
17	2	7533691,532	741538,749	1018,03	3,22
18	2	7533696,248	741541,813	1019,12	4,03
19	2	7533692,930	741534,338	1018,69	3,82
20	2	7533686,955	741526,719	1018,65	3,30
21	1	7533643,626	741399,028	1022,12	5,46
22	1	7533645,026	741401,627	1023,05	4,95
23	1	7533643,333	741403,663	1023,35	5,21
24	1	7533642,378	741408,081	1023,04	5,10
25	1	7533644,332	741410,689	1023,42	4,51
26	1	7533563,366	741009,514	1024,93	0,00
27	1	7533194,587	741736,608	1100,05	14,69
28	1	7533198,398	741740,894	1099,28	12,94
29	1	7533203,890	741751,083	1097,80	12,17
30	1	7533210,279	741760,564	1095,86	11,66
31	1	7533217,307	741757,374	1096,25	11,53
32	1	7532522,371	743517,706	1250,41	12,36
33	1	7532533,047	743515,090	1249,74	12,30
34	1	7532543,421	743517,624	1247,35	13,73
35	1	7532552,799	743513,028	1245,03	15,00
36	2	7532560,358	743511,394	1245,03	15,73
37	2	7533321,000	742717,000	1133,42	12,19
38	1	7533317,980	742712,593	1156,99	13,47

Continuação Anexo I

Ponto	Grupo	Latitude	Longitude	Altitude	Declividade
39	1	7533308,830	742709,667	1159,06	17,07
40	1	7533301,337	742714,189	1161,00	19,64
41	1	7533309,859	742714,734	1158,68	14,81
42	1	7533316,829	742715,359	1159,45	12,83
43	1	7533315,284	742743,377	1159,00	6,40
44	1	7533306,298	742744,165	1159,21	8,84
45	1	7536300,284	740333,068	1043,03	14,12
46	1	7536314,751	740328,857	1032,73	15,34
47	1	7536325,010	740331,696	1029,62	15,97
48	1	7536333,983	740331,732	1025,83	16,33
49	1	7536295,345	740330,105	1039,63	13,80
50	1	7536297,290	740326,113	1038,05	14,10
51	1	7536310,179	740323,631	1035,98	15,05
52	1	7536318,846	740321,908	1034,08	15,59
53	1	7536399,554	740418,640	1021,44	5,28
54	1	7536408,896	740423,424	1020,07	4,72
55	1	7536425,733	740423,581	1019,92	5,09
56	1	7536414,726	740418,977	1020,64	4,45
57	1	7536420,803	740419,999	1020,33	4,95
58	1	7536409,886	740416,737	1020,18	4,35
59	2	7534650,187	740634,340	1039,28	9,49
60	2	7534645,302	740634,986	1021,01	8,04
61	2	7534639,965	740636,244	1021,66	6,37
62	2	7534639,820	740631,293	1021,03	7,44
63	2	7534640,666	740626,769	1022,00	8,72
64	2	7534633,733	740630,889	1021,69	5,79
65	1	7533739,181	737667,836	1019,34	13,95
66	1	7533751,604	737659,572	1078,53	15,44
67	1	7533767,813	737650,025	1084,12	17,23
68	1	7533776,320	737651,496	1084,13	17,72
69	1	7533763,941	737656,874	1083,94	16,49
70	1	7533753,863	737663,937	1081,19	15,41
71	1	7533772,607	737655,253	1084,46	17,21
72	1	7533771,829	737662,665	1084,34	16,67
73	1	7533761,278	737664,462	1081,86	15,89
74	1	7533755,960	737664,484	1080,20	15,53
75	1	7533751,242	737668,742	1079,12	15,00
76	1	7533744,308	737673,069	1078,35	14,25
77	1	7533747,533	737679,511	1077,88	14,28
78	1	7533756,535	737677,586	1077,74	15,02
79	1	7533764,780	737674,516	1078,22	15,72
80	1	7533769,187	737668,810	1080,38	16,25

Continuação Anexo I

Ponto	Grupo	Latitude	Longitude	Altitude	Declividade
81	1	7533775,323	737666,017	1081,38	16,97
82	1	7533782,074	737666,429	1082,06	17,90
83	1	7533695,669	737629,954	1070,56	12,16
84	1	7533689,855	737633,473	1068,67	12,06
85	1	7533684,351	737638,441	1067,21	11,95
86	1	7533681,157	737644,475	1066,15	11,79
87	1	7533687,056	737642,606	1067,24	12,26
88	1	7533695,768	737637,997	1069,67	12,55
89	1	7533626,035	737438,266	1079,24	7,01
90	1	7533633,725	737442,507	1074,44	6,59
91	1	7533640,027	737450,541	1072,77	5,80
92	1	7533631,537	737447,938	1073,53	6,04
93	1	7533627,330	737447,770	1073,52	6,23
94	1	7533630,803	737452,463	1073,93	5,59
95	1	7533613,893	737370,037	1078,05	11,62
96	1	7533606,222	737364,559	1080,26	12,05
97	1	7533605,421	737358,980	1081,43	12,41
98	1	7533600,535	737352,513	1082,50	12,92
99	1	7533595,601	737349,139	1083,99	13,13
100	1	7533592,992	737345,903	1084,77	13,28
101	1	7533297,956	737282,432	1093,87	11,57
102	1	7533307,317	737293,297	1094,95	12,04
103	1	7533314,578	737303,923	1093,75	12,19
104	1	7533315,631	737314,764	1093,13	11,76
105	1	7533306,672	737306,586	1094,24	12,23
106	1	7533297,892	737293,875	1095,22	12,07
107	1	7533293,429	737245,146	1104,01	11,72
108	1	7533280,413	737241,443	1104,56	12,12
109	1	7533266,260	737232,464	1106,13	13,45
110	1	7533266,962	737230,000	1106,57	13,20
111	1	7533279,674	737231,844	1105,27	11,81
112	1	7533290,520	737232,525	1103,59	11,29
113	1	7533600,974	737047,563	1073,24	15,59
114	1	7533608,466	737035,719	1073,79	17,49
115	1	7533613,995	737029,102	1107,15	18,54
116	1	7533627,654	737026,938	1106,54	19,65
117	1	7533633,965	737034,458	1105,36	19,17
118	1	7533641,151	737042,712	1104,42	18,77
119	1	7533666,222	737054,950	1098,67	17,43
120	1	7533664,628	737065,029	1093,42	14,85
121	1	7533673,042	737072,683	1093,57	13,17
122	1	7533674,873	737068,793	1092,61	14,12
123	1	7533679,570	737073,195	1092,10	13,36
124	1	7533686,191	737067,625	1092,28	15,02

Anexo II -Análise descritiva da quantidade média de nutrientes e metais pesados extraídos pelas folhas e raízes das plantas de alface referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2).

	Folha						
	Cu	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**Zn**	**Co**	**Mn**
	g ha^{-1}						
G1	13,95	0,73	0,56	19,77	105,38	0,46	107,57
G2	27,50	0,01	0,17	5,25	93,46	1,61	94,74
Total	41,45	0,74	0,73	25,02	198,85	2,07	202,31
Média	20,73	0,37	0,36	12,51	99,42	1,03	101,16
	Fe	**Ca**	**Mg**	**P**	**Na**	**K**	
	g ha^{-1}						
G1	531,46	16642,81	14385,59	26877,03	1211,91	112199,11	
G2	448,41	17462,93	12279,00	26216,39	2117,86	117711,41	
Total	979,87	34105,74	26664,59	53093,43	3329,77	229910,51	
Média	489,93	17052,87	13332,30	26546,71	1664,88	114955,3	
	Raiz						
	Cu	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**Zn**	**Co**	**Mn**
	g ha^{-1}						
G1	2,85	1,90	0,06	1,50	5,66	0,61	6,85
G2	2,24	0,27	0,09	0,46	4,18	1,30	4,30
Total	5,09	2,16	0,15	1,95	9,84	1,91	11,15
Média	2,55	1,08	0,07	0,98	4,92	0,96	5,58
	Fe	**Ca**	**Mg**	**P**	**Na**	**K**	
	g ha^{-1}						
G1	540,76	759,65	310,52	1798,66	24,49	481,05	
G2	51,46	768,35	200,94	1371,55	18,09	646,49	
Total	592,22	1528,00	511,45	3170,21	42,58	1127,54	
Média	296,11	764,00	255,73	1585,11	21,29	563,7705	

Anexo III - Coordenadas geográficas das amostras de solo e plantas de salsa coletadas no município de Nova Friburgo-RJ.

Ponto	Grupo	Latitude	Longitude	Altitude	Declividade
1	1	7534047,112	741240,944	1052,57	39,00
2	1	7534040,884	741235,383	1054,27	36,86
3	1	7534039,423	741229,586	1057,84	35,18
4	1	7534037,543	741229,351	1051,00	34,89
5	1	7534038,610	741224,831	1052,01	33,83
6	1	7534043,238	741226,449	1053,32	34,83
7	1	7534035,901	741228,088	1051,06	34,35
8	2	7533556,870	741035,497	1029,04	0,49
9	2	7533562,420	741027,644	1025,50	0,14
10	1	7533567,768	741018,551	1024,52	0,00
11	2	7533562,887	741026,105	1023,81	0,10

Continuação Anexo III

Ponto	Grupo	Latitude	Longitude	Altitude	Declividade
12	2	7533556,795	741026,011	1024,62	0,16
13	2	7533558,620	741015,523	1024,65	0,00
14	1	7533218,993	741748,740	1094,88	11,36
15	1	7532313,107	743856,489	1273,94	23,33
16	1	7532314,871	743857,033	1288,99	23,60
17	2	7532313,101	743863,912	1290,08	23,83
18	1	7532314,927	743867,549	1292,84	24,06
19	1	7532324,829	743871,931	1296,19	24,79
20	2	7532321,679	743867,964	1295,66	24,66
21	2	7532316,944	743866,137	1294,18	24,24
22	2	7532325,424	743876,373	1296,75	24,65
23	2	7532228,756	743732,075	1269,87	14,80
24	2	7532219,672	743717,912	1267,25	14,41
25	2	7532217,728	743714,686	1265,60	14,15
26	2	7532223,155	743721,884	1265,69	14,70
27	2	7532215,038	743716,705	1266,72	14,55
28	1	7532209,705	743717,653	1268,32	14,47
29	2	7532363,931	742994,815	1193,70	16,66
30	2	7532364,458	742982,349	1192,24	17,44
31	2	7532356,737	742980,167	1191,28	18,30
32	2	7532350,596	742983,267	1191,45	18,62
33	1	7532346,035	742984,433	1193,68	19,01
34	2	7532340,847	742983,218	1191,14	19,72
35	2	7533149,673	742742,649	1145,36	27,31
36	2	7533149,305	742759,138	1124,20	28,83
37	1	7533141,173	742762,001	1123,43	28,85
38	2	7533131,783	742760,308	1122,65	28,24
39	2	7533135,560	742752,532	1121,69	27,03
40	2	7533134,998	742745,925	1119,27	25,80
41	2	7533142,164	742741,088	1121,20	26,03
42	2	7533148,684	742749,231	1122,35	27,82
43	2	7533089,352	742731,913	1116,54	22,34
44	2	7533088,213	742726,843	1114,54	21,68
45	2	7533086,489	742716,610	1113,16	20,91
46	2	7533091,200	742719,983	1113,71	20,67
47	2	7533091,905	742724,530	1113,79	21,12
48	2	7533094,918	742730,247	1114,54	21,86
49	2	7533093,219	742732,592	1115,15	22,24
50	2	7533086,049	742723,511	1114,23	21,32
51	1	7536382,627	740453,025	1023,52	6,79
52	1	7536389,429	740457,358	1022,39	6,25
53	1	7536398,980	740462,971	1021,08	5,63
54	1	7536408,913	740465,393	1020,43	5,37

Continuação Anexo III

Ponto	Grupo	Latitude	Longitude	Altitude	Declividade
55	1	7536410,408	740469,025	1021,44	5,69
56	1	7536391,833	740466,676	1022,11	6,02
57	1	7536380,642	740466,812	1023,32	6,32
58	1	7534218,410	740014,870	1006,77	11,40
59	1	7534209,377	740017,882	1023,67	13,16
60	1	7534201,356	740027,965	1028,68	15,38
61	1	7534214,320	740034,970	1025,94	14,33
62	1	7534204,553	740036,160	1029,68	15,66
63	1	7534213,791	740026,198	1025,73	13,57
64	1	7534221,669	740025,392	1025,23	12,55
65	1	7534080,590	739942,694	1017,38	17,96
66	1	7534065,611	739944,216	1031,66	17,73
67	1	7534054,164	739953,731	1038,82	17,92
68	1	7534040,866	739946,824	1044,65	19,25
69	1	7534056,281	739938,608	1040,21	18,21
70	1	7534069,508	739935,718	1036,64	18,70
71	1	7533541,890	738000,605	1059,03	21,35
72	1	7533549,436	737999,792	1053,76	18,72
73	1	7533555,756	737992,157	1053,08	16,30
74	1	7533550,626	737979,913	1053,82	17,74
75	1	7533541,696	737977,096	1054,40	20,75
76	1	7533532,342	737973,035	1055,40	24,06
77	1	7533715,451	737980,991	1063,39	4,19
78	1	7533708,884	737982,952	1043,44	4,44
79	1	7533701,738	737986,658	1043,83	4,31
80	1	7533687,032	737992,103	1044,58	3,60
81	1	7533680,616	737991,489	1044,97	3,45
82	1	7533675,652	737990,073	1046,35	3,37
83	1	7535216,829	741293,409	1028,33	2,88
84	1	7535225,708	741292,310	1026,67	4,15
85	1	7535231,026	741292,289	1026,23	4,89
86	1	7535236,462	741284,640	1026,32	6,46
87	1	7535226,734	741283,355	1027,45	4,88
88	1	7535219,432	741289,841	1026,81	3,42
89	1	7534615,486	741715,586	1049,15	10,59
90	1	7534608,077	741721,863	1047,90	12,89
91	1	7534603,159	741724,674	1047,94	14,99
92	1	7534600,374	741725,662	1047,63	16,15
93	1	7534593,852	741724,736	1048,82	18,52
94	1	7534587,932	741727,840	1049,50	20,11

Anexo IV - Análise descritiva da quantidade média de nutrientes e metais pesados extraídos pelas folhas e raízes das plantas de salsa, referentes aos grupos 1 e 2 (G1 e G2).

	Folha						
	Cu	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**Zn**	**Co**	**Mn**
	g ha^{-1}						
G1	267,83	4,05	1,55	51,14	234,36	1,71	273,33
G2	35,85	1,70	0,99	18,14	267,21	2,22	372,65
Total	303,68	5,75	2,54	69,29	3,93	501,57	645,98
Média	151,84	2,88	1,27	34,64	250,78	1,96	322,99
	Fe	**Ca**	**Mg**	**P**	**Na**	**K**	
	g ha^{-1}						
G1	1415,49	39419,57	19486,29	74208,77	3680,36	201001,07	
G2	2515,85	59724,65	19481,46	71976,58	3386,59	245686,11	
Total	3931,34	99144,22	38967,74	146185,35	7066,95	446687,17	
Média	1965,67	49572,11	19483,87	73092,67	3533,48	223343,59	
	Raiz						
	Cu	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**Zn**	**Co**	**Mn**
	g ha^{-1}						
G1	53,70	10,63	1,43	16,94	72,69	12,85	90,48
G2	16,12	4,76	0,02	2,49	37,91	5,01	74,45
Total	69,82	15,40	1,45	19,44	17,85	110,60	164,92
Média	34,91	7,70	0,72	9,72	55,30	8,93	82,46
	Fe	**Ca**	**Mg**	**P**	**Na**	**K**	
	g ha^{-1}						
G1	1781,81	12323,08	8939,66	32291,48	842,84	5643,13	
G2	2278,74	7671,25	4584,52	22747,52	377,38	3950,93	
Total	4060,55	19994,33	13524,19	55039,00	1220,22	9594,06	
Média	2030,27	9997,16	6762,09	27519,50	610,1107	4797,03	