



**RÔMULO CÉSAR SOARES ALEXANDRINO**

**DETERMINAÇÃO DO VALOR DE PREVENÇÃO  
PARA SOLOS CONTAMINADOS POR CHUMBO  
NO ESTADO DE MINAS GERAIS**

**LAVRAS – MG**

**2014**

**RÓMULO CÉSAR SOARES ALEXANDRINO**

**DETERMINAÇÃO DO VALOR DE PREVENÇÃO PARA SOLOS  
CONTAMINADOS POR CHUMBO NO ESTADO DE MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. João José Marques

**LAVRAS - MG**

**2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Alexandrino, Rômulo César Soares.

Determinação do valor de prevenção para solos contaminados  
por chumbo no estado de Minas Gerais / Rômulo César Soares  
Alexandrino. – Lavras : UFLA, 2014.

146 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: João José Marques.

Bibliografia.

1. Solo – Qualidade - Valores orientadores. 2. Áreas  
contaminadas. 3. Chumbo. 4. Fitotoxicidade. 5. Ecotoxicidade. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 628.55

**RÓMULO CÉSAR SOARES ALEXANDRINO**

**DETERMINAÇÃO DO VALOR DE PREVENÇÃO PARA SOLOS  
CONTAMINADOS POR CHUMBO NO ESTADO DE MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 28 de fevereiro de 2014.

Dr. José Paulo Sousa                      UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva      UFLA

Dr. João José Marques  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2014**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me iluminar;

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso excelência no ensino e pesquisa;

À Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM), pela oportunidade e disponibilidade em realizar as pesquisas, em especial à Gerência de Áreas Contaminadas (GERAC) e a GEPRO;

À Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão de bolsa de Estudos;

Ao meu orientador, professor Dr. João José Marques, pelo apoio, aprendizado e ética de trabalho durante o curso;

Ao membro da banca examinadora, professor Douglas Ramos Guelfi Silva, pela atenção dedicada, quando necessária, nesta etapa da minha formação;

Ao Prof. Dr. José Paulo de Sousa, coorientador na Universidade de Coimbra em Portugal, pelo apoio na orientação durante o mestrado, recepção em Portugal, atenção, ensino, disponibilidade e potencial em companheirismo;

Ao Dr. Tiago Natal da Luz e a equipe do Lab Soil (Carla, João Pontes, Sônia, Henrique, Mathier) pela presteza de atendimento aos trabalhos, dedicação, disponibilidade e capacitação, imprescindível durante a pesquisa ecotoxicológica;

Ao professor Luiz Roberto Guimarães e João José Marques, pelo incentivo e confiança depositada no meu potencial, durante o meu mestrado, pela ajuda, apoio, e pelo espírito de companheirismo e principalmente pela atenção dedicada;

À equipe de trabalho da FEAM: Luiz Otávio, Cintia Guimarães, Patrícia Fernandes, José Eduardo, Geislaine, Bernadete, Alessandro, Daniela, Renato

Brandão, Zuleika Turquetti, Rosângela Gurgel e Ivan Amorim e às estagiárias Alana e Maria Sarah, pelo auxílio na reta final;

A todos os professores da UFLA, pelos conhecimentos adquiridos durante o curso. Tenho orgulho de ser UFLA!

Aos meus colegas e amigos do Departamento de Ciência do Solo: Geila Carvalho, Wantuir Filipe e Ingrid Santana, pela colaboração e amizade;

À equipe da salinha de estudos: Juliano Motta, Erycles, Laís, Erica, Rayner, Madjer e Jefferson pelo auxílio, presteza e espírito de equipe.

Aos funcionários técnico-administrativos: Pezão, João Gualberto, Lu, Roberto, Cristina, Adalberto, Dulce e “Teo”.

Aos meus pais, Maria Goretti e Rubens Alexandrino (in memoriam) pela dedicação em prol dos meus estudos, apoio, carinho e solenidade durante a minha vida;

A minha avó Conceição, pelo exemplo de vida, amor, apoio e solidariedade;

Às minhas irmãs Júnia Alexandrino e Leandra Alexandrino, pela amizade, exemplo de dedicação aos estudos, amizade e amor;

A meus amigos, “Zootecnista Renam Herculano”, Carlos Enrik (Índio), Jefferson, Túlio Lara, Joaz, Dona Hilda e Damyane, pela convivência apoio e grande amizade;

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma, para a realização deste trabalho.

“Não vos conformeis ao mundo presente, mas sede transferidos pela renovação da vossa inteligência para discernirdes qual a vontade de Deus: o que é bom, o que lhe é agradável, o que é perfeito.”

Romanos 12, 2

## **AUTOBIOGRAFIA**

Rômulo César Soares Alexandrino, filho de Maria Goretti Soares Alexandrino e Rubens Aniceto Alexandrino (in memória), nasceu em Sabará, MG, no dia 22 de janeiro de 1985. Concluiu o Ensino Médio na Escola Estadual Luiz Prisco de Braga, na cidade de João Monlevade no ano de 2002. cursou o Ensino Técnico no curso de Mecânica de Manutenção na Escola SENAI “José Nansen Araújo”, na cidade de João Monlevade, finalizado em 2002. Em 2003, foi aprovado no vestibular para o curso de Engenharia Agrônoma da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, no ano de 2004 foi monitor da disciplina Química Analítica, em 2005 foi Monitor de Meteorologia e Climatologia, em 2006 atuou como Monitor de Microbiologia do Solo e realizou estágio nas cidades de Diamantina e Sete Lagoas, trabalhos voluntários e diversos trabalhos de extensão e iniciação científica durante a graduação. Em 2006, durante o 7º período da graduação, foi aprovado no concurso da Fundação Estadual de Meio Ambiente, para o cargo de Engenheiro Agrônomo - Analista Ambiental. Em 2007 graduou-se em trabalho na iniciativa privada decorrente das atividades de estágio desenvolvido em Sete Lagoas. No segundo semestre de 2007 foi professor de curso técnico de geologia e meio ambiente das disciplinas Geotecnia, Hidrogeologia e Saneamento Ambiental, e foi nomeado em caráter autônomo como perito ambiental pelo ministério público da cidade de João Monlevade e capacitado para realizar averbação de reserva legal em Minas Gerais. Em 2008 iniciou a especialização em Gestão Ambiental no SENAC MG, em Belo Horizonte – MG. No segundo semestre de 2008 foi nomeado em caráter efetivo na FEAM em Gerência da Qualidade do Solo. Em 2009 concluiu a especialização em Gestão Ambiental. No ano de 2012 realizou disciplinas isoladas na Universidade Federal de Minas Gerais. No ano de 2011, suspendeu suas atividades de trabalho na FEAM e iniciou o mestrado na área de Ciência do

Solo na UFLA sendo aprovado em 1º lugar, em 2012 realizou parte de sua pesquisa de mestrado na Universidade de Coimbra em Portugal. Em 2013, pelos trabalhos realizados em equipe no Departamento de Ciência do Solo recebeu o prêmio BIC júnior da UFLA, como melhor trabalho apresentado. Participou do projeto de pesquisa Recupera Mina, por orientação do professor Luiz Roberto Guimarães e dois anos depois, encerra esta etapa de mestrado, com a orientação do professor João José Marques e Coorientação do professor José Paulo Sousa (UC) com a presente dissertação.

## RESUMO GERAL

No Estado de Minas Gerais, Pb é um elemento presente em maior número de solos contaminados recentemente pesquisados nos anos de 2013, 2012 e 2011. O objetivo com este trabalho foi avaliar os efeitos da aplicação de Pb sobre o desenvolvimento de plantas e organismos do solo visando derivar um VP para solos representativos de Minas. Os ensaios com plantas foram conduzidos em casa de vegetação da Universidade Federal de Lavras, no Brasil, ensaios com os organismos do solo foram conduzidos em laboratórios na Universidade de Coimbra, Portugal. Os solos foram classificados como Latossolo e Cambissolo. As espécies de plantas foram *Zea mays* e *Phaseolus aureus*, e dos organismos: *Eisenia fedida* e *Folsomia cándida*. Os tratamentos consistiram de oito doses de chumbo (0, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200 mg/kg de solo seco) aplicados em solução sob a forma de acetato de chumbo para as plantas e também oito doses de Pb para organismos do solo (0, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, 12800 mg/kg de solo seco). Os efeitos dos tratamentos sobre as espécies vegetais foram avaliados por meio da medição da altura, massa seca da parte aérea, massa seca de raiz. Os efeitos medidos para os organismos do solo foram reprodução e sobrevivência. Os dados foram submetidos a modelos não lineares por meio do programa STATISTIC 7.0 e comparados ao grupo controle (dose 0 mg/kg) via o teste de médias Dunnett. Os resultados dos tratamentos foram expressos, quando possível em EC50, EC20 e LC50, o LC50 foi determinado pelo software Probit 1,63. Posteriormente, HC5 e HC50 foram obtidos por meio do software ETX 2.0 e também os VPs para cada classe de solo. A aplicação de Pb nos solos mostraram redução significativa em comparação com o grupo controle, no crescimento e produção de massa seca de plantas e para a reprodução e sobrevivência dos organismos do solo em ambas as classes de solo. Os resultados de EC demonstraram efeitos inibitórios no crescimento em altura e produção de massa ocorreram na faixa de 50 a 100 mg/kg de Pb. A redução na reprodução e sobrevivência dos organismos do solo já foi significativa após a menor dose de Pb (200 mg/kg). As minhocas foram mais sensíveis ao Pb que os colêmbolos. O feijão foi mais sensível que o milho e as duas plantas apresentaram maior sensibilidade que os organismos do solo. O Chumbo apresentou maior biodisponibilidade no Latossolo do que no Cambissolo. No entanto, os VPs para chumbo foram muito semelhantes em ambos os solos. Recomendamos utilizar o valor de 85 mg/kg como valor de prevenção para Pb em solos de Minas Gerais.

Palavras-chave: Valores orientadores. Áreas contaminadas. Pb. Fitotoxicidade. Ecotoxicidade.

### GENERAL ABSTRACT

In the State of Minas Gerais, Pb is an element present in a greater number of contaminated soils as recently surveyed in the years 2013, 2012 and 2011. The objective of this study was to evaluate the effects of Pb on the development of plants and soil organisms, aiming to derive prevention values for representative soils of Minas Gerais. The tests were run with plants in a greenhouse at the Federal University of Lavras, Brazil, and tests with soil organisms were run in the laboratories of the University of Coimbra, Portugal. The soils were classified as Oxisol and Inceptisol. The plant species were *Zea mays* and *Phaseolus aureus*, and the soil organisms, *Eisenia fedida* and *Folsomia cãndida*. The treatments were eight doses of lead (0, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200 mg/kg dry soil) applied in solution in the form of lead acetate to the plants and also eight doses of Pb for soil organisms (0, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, 12800 mg/kg dry soil). The effects of treatments on the plant species were evaluated by measuring the variables plant height, shoot and root dry weights. The effects measured for soil organisms were reproduction and survival. Data were subjected to nonlinear models through STATISTIC 7.0 software and compared to the control group (dose 0 mg/kg) by Dunnett test. The results of the treatments were expressed whenever possible in EC50, EC20, and LC50. Subsequently, HC5 and HC50 were derived through the ETX 2.0 and Probit 1.63 softwares, and also the VPs for each class of soil. The application of Pb to soils showed significant decrease, compared to the control group, in growth and dry matter production of plants and for reproduction and survival of soil organisms, in both soils. The results showed that the EC inhibiting effects in both height and mass production were in the range of 50 to 100 mg/kg. Lead reduction in reproduction and survival of the soil organisms was already significant after the lowest dose of Pb (200 mg/kg). The worms were more sensitive to Pb than the springtails. Bean was more sensitive than corn and the two plants showed higher sensitivity than soil organisms. Lead in the Oxisol was more bioavailable than in the Inceptisol. Nevertheless, the VPs for Pb were very similar in both soils. We recommend using the value of 85 mg/kg as the prevention value for Pb in soils of Minas Gerais.

Keywords: Guiding values. contaminated areas. Pb. Phytotoxicity. Ecotoxicity.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

- Figura 1 Fontes prováveis de chumbo ..... 25  
Figura 2 Esquema conceitual para derivar limites de solo provenientes de  
diferentes concentrações de metais nos solos ..... 49

### CAPÍTULO 3

- Figura 1 Ambiente de Reprodução dos Colêmbolos..... 114  
Figura 2 Recipientes com minhocas ..... 115

### CAPÍTULO 4

- Figura 1 Curva de Sensibilidade (SSD) de Pb para CXbd ..... 139  
Figura 2 Curva de Sensibilidade (SSD) de Pb para LVAd ..... 140  
Figura 3 Curva de Sensibilidade (SSD) de Pb para LVAd e Cxbd ..... 140

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

Tabela 1	Efeito do pH sobre a especificação de Pb em solução.....	32
Tabela 2	Valores orientadores atualizados, para chumbo, nos solos do Estado de São Paulo em 2014 .....	42
Tabela 3	Valores orientadores para chumbo (mg/kg) nos solos do Brasil...	42
Tabela 4	Valores orientadores internacionais para chumbo (mg/kg) no solo.....	43
Tabela 5	Valores de textura e classificação textural (CT) de CXbd e LVAd, retiradas na camada de 0 a 20 cm de profundidade .....	58
Tabela 6	Características químicas de amostras de material dos solos utilizados, retirados na camada de 0 a 20 cm de profundidade ....	59
Tabela 7	Atributos mineralógicos e químicos de CXbd e LVAd na profundidade 0 a 20 cm .....	61
Tabela 8	Capacidade de Retenção de Água dos solos estudados .....	62

### CAPÍTULO 2

Tabela 1	Valores de EC50 para LVAd e CXbd .....	93
----------	--	----

### CAPÍTULO 3

Tabela 1	Capacidade de Retenção de Água e teor de matéria orgânica dos solos estudados e sua classificação. Valores de textura e classificação textural (CT) de CXbd e LVAd, retiradas na camada de 0 a 20 cm de profundidade .....	118
Tabela 2	pH em KCl dos solos estudados e sua classificação agronômica	119
Tabela 3	Efeito observado em 50% da reprodução de <i>E.Andrei</i> e <i>F.Cândida</i> , EC50 e LC50 (com 95% de confiança, no intervalo entre parenteses) no LVAd, CXbd e SAT submetidos a diferentes concentrações de chumbo e valor R <sup>2</sup> dos modelos matemáticos .....	121
Tabela 4	Efeitos de diferentes solos (LVAd, CXbd e SAT) em relação a um solo controle na sobrevivência de colêmbolos ( <i>F. cândida</i> ) e minhocas ( <i>E.Andrei</i> ). Porcentagem de adultos	

	sobreviventes por dose de chumbo, valor $R^2$ dos modelos matemáticos .....	126
Tabela 5	Efeito observado em 50% da sobrevivência de <i>E.Andrei</i> e <i>F.Cândida</i> , EC50 (com 95% de confiança, no intervalo entre parênteses) no LVAd, CXbd e SAT submetidos a diferentes concentrações de chumbo e valor $R^2$ dos modelos matemáticos	127

#### **CAPÍTULO 4**

Tabela 1	Valores de EC50 dos ensaios de fitotoxicidade e ecotoxicidade dos solos representativos do Estado de Minas Gerais, contendo Pb .....	137
Tabela 2	Valores de HC5 e HC50 para CXd e LVAd .....	141

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CXbd	Cambissolo Háptico Tb distrófico típico
CRA	Capacidade de Retenção de Água
EC50	Concentração que promove 50% de redução na característica em análise (exemplo: sobrevivência, reprodução, acúmulo de biomassa)
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA (do Inglês Environmental Protection Agency)
FEAM	Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais
HC5	95% da população de organismo ou plantas poderá ser preservada e 5% pode sofrer dano ambiental (no crescimento, reprodução...) do inglês Hazardous Concentration on Fraction Affected
LC50	É a dose média que leva à morte (letal) em metade (50%) da população
LVAd	Latossolo VermelhoAmarelo distrófico
MSPA	Matéria Seca da Parte Aérea
MSR	Massa Seca da Raiz
OECD	Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico
Pb	Chumbo
SAT	Solo Artificial Tropical

## SUMÁRIO

	<b>CAPÍTULO 1</b> Introdução Geral .....	17
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	22
2.1	<b>O que é chumbo?</b> .....	23
2.2	<b>Risco á saúde humana por chumbo</b> .....	25
2.3	<b>Presença de chumbo no solo</b> .....	27
2.4	<b>Quantificação do chumbo no solo</b> .....	33
2.5	<b>Presença de Chumbo em plantas</b> .....	34
2.6	<b>Valores orientadores para solos contaminados</b> .....	39
2.7	<b>Determinação dos valores para prevenção da qualidade do solo</b> 45	
2.8	<b>Ensaio com organismos do solo</b> .....	51
2.8.1	<b>Organismos do solo</b> .....	52
2.9	<b>Solos e plantas representativas no Estado de Minas Gerais</b> .....	55
3	<b>METODOLOGIA GERAL</b> .....	57
3.1	<b>Critérios para seleção dos solos, caracterização e amostragem</b> ...	57
3.2	<b>Capacidade de retenção de água</b> .....	61
3.3	<b>Determinação do valor de Prevenção</b> .....	62
4	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	65
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	66
	<b>CAPÍTULO 2</b> Fitotoxicidade de solos de minas gerais contendo chumbo.....	83
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	85
2	<b>OBJETIVO</b> .....	87
3	<b>METODOLOGIA</b> .....	88
3.1	<b>Ensaio com plantas</b> .....	88
3.2	<b>Tratamento dos solos</b> .....	88
3.3	<b>Delineamento experimental e tratamentos</b> .....	90
3.4	<b>Avaliações</b> .....	91
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	93
4.1	<b>Diferenças observadas nos valores de EC50 dos parâmetros avaliados para CXbd e LVAd</b> .....	94
4.2	<b>Comportamento das plantas nos solos Testes</b> .....	95
4.3	<b>Contaminação dos solos</b> .....	98
4.4	<b>Teste de crescimento das plantas</b> .....	99
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	102
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	103
	<b>CAPÍTULO 3</b> Ecotoxicidade de solos de Minas Gerais contendo chumbo .....	106
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	108

<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	111
<b>2.1</b>	<b>Caracterização e amostragem dos solos</b> .....	111
<b>2.2</b>	<b>Concentrações testes</b> .....	112
<b>3</b>	<b>DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E TRATAMENTOS</b> .....	117
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	118
<b>4.1</b>	<b>Capacidade de retenção de água (CRA)</b> .....	118
<b>4.2</b>	<b>Ensaio de Reprodução</b> .....	120
<b>4.3</b>	<b>Ensaio de sobrevivência</b> .....	125
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	128
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	129
	<b>CAPÍTULO 4 Derivação dos valores de prevenção de solos</b>	
	<b>contendo chumbo em Minas Gerais</b> .....	133
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	135
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	137
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	139
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	145
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	146

## **CAPÍTULO 1 Introdução Geral**

### **1 INTRODUÇÃO**

Os problemas oriundos de áreas contaminadas têm crescido cada vez mais no Estado de Minas Gerais - MG (ALEXANDRINO et al., 2010). Nos anos de 2007, 2009, 2010, 2011, 2012 e 2013, MG apresentou respectivamente um total de 56, 413, 439 e 490, 530, 554 áreas contaminadas por diversas substâncias químicas, sendo o solo e a água subterrânea os meios mais impactados (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE - FEAM, 2013). Estas áreas muitas vezes encontram-se nas proximidades de núcleos populacionais e ecossistemas valiosos, podendo causar riscos à saúde humana e a organismos ecológicos.

De acordo com a DN 116, do Conselho Estadual de Política Ambiental (MINAS GERAIS, 2008) é considerada contaminada uma área que contenha quantidades ou concentrações de substâncias químicas, comprovadas por estudos, que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger.

A Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM) em âmbito do governo estadual de Minas Gerais e o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, em âmbito Nacional, são órgãos competentes que gerenciam os riscos à saúde humana e ambiental, por meio de um conjunto de medidas que assegure tanto o conhecimento de suas características e dos impactos por elas causados, quanto da criação e aplicação de instrumentos necessários à tomada de decisão e às formas de intervenção mais adequadas (FEAM, 2010). Uma das ferramentas utilizadas no gerenciamento de áreas contaminadas, pelos órgãos ambientais, é a adoção de valores orientadores para subsidiar decisões, não só visando a proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas, mas também

o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação.

A existência de valores orientadores auxilia nos processos decisórios, diminuindo os riscos e otimiza a alocação de recursos financeiros; é uma ferramenta comumente utilizada em diversos países. Adotar um valor específico para comparar os valores de concentrações de substâncias químicas existentes no solo auxilia a realizar análises de estudos técnicos e auxilia informar a população em geral.

Para recomendar a aplicação de fertilizantes e adubos no solo é comum encontrarmos na literatura valores de referência. Os valores chegam a ser específicos para cada estado. Por exemplo, em Minas Gerais encontramos o livro “5ª aproximação – Recomendações para uso e corretivos e fertilizantes de Minas Gerais”, que foi criado pela comissão de fertilidade do solo do Estado de Minas Gerais, envolvendo professores, pesquisadores e extensionistas (UFV, UFLA, UFU, EMBRAPA, EPAMIG e EMATER). Para criar as recomendações de adubação foram realizados diversos estudos com plantas e doses de adubos e avaliadas as respostas que as plantas demonstravam. Vale ressaltar que essas recomendações compõem um guia básico de orientação para técnicos e extensionistas, sem a pretensão de ser a palavra final. Além disso, assegura conceitos e métodos que, por sua adaptação para condições específicas de cada local e empreendimento, possibilita chegar a recomendações mais confiáveis e mais rentáveis.

Ao recomendar adubos e fertilizantes, a preocupação está em nutrir o solo e as plantas de forma segura e, orientar a quem vai plantar e recomendar doses necessárias para alcançar uma produtividade desejada. Adubos em excesso ou em uma faixa de consumo de luxo podem causar problemas de toxidez às plantas; problemas na qualidade do solo e das águas sejam elas superficiais ou subterrâneas. Quando estes riscos passam de ser prováveis “somente” nas

plantas e provocam riscos a saúde de animais e ao homem, torna-se preciso que entidades públicas apreciem a situação e criem legislação que previna, restrinja ou cancele a disposição ou aplicação de produtos com concentrações elevadas.

Segundo a Resolução CONAMA nº 420 de 2009 de 28/12/2009 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2009) que dispõe sobre os “Critérios e Valores Orientadores de Qualidade do Solo e Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, todos os estados da Federação deverão estabelecer Valores Orientadores de Qualidade do solo e das águas subterrâneas. Tais valores são cruciais para o gerenciamento de áreas contaminadas, considerando-se a necessidade de prevenção da contaminação do solo visando à manutenção da sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas subterrâneas.

Assim a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) vem desenvolvendo o Programa Solos de Minas que tem como uma de suas metas o estabelecimento de valores de referência de qualidade dos solos relativos à presença de contaminantes nos solos do Estado de Minas Gerais, com o projeto denominado “Determinação de Valores Orientadores para Solos do Estado de Minas Gerais”, desenvolvido por Universidades do Estado de Minas Gerais: UFLA, UFV, UFOP e CETEC em parceria com a FEAM e que atende à resolução CONAMA nº 420 de 2009 (CONAMA, 2009). Um dos resultados desse projeto foram o novo mapa de solos do Estado de Minas e o estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQ) para substâncias inorgânicas, por meio da Deliberação Normativa nº 02 de dezembro de 2010.

Destaca-se que criar valores orientadores não é ainda um trabalho colocado em prática em todos os Estados Brasileiros. Minas Gerais e São Paulo são os pioneiros em estabelecer valores de referência de qualidade, estes valores são as concentrações naturais de substâncias inorgânicas e/ou orgânicas presentes nos solos em áreas não antropizadas. Os estados do Nordeste e

Espírito Santo também vêm trabalhando para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade.

Atualmente, a FEAM em consonância com demais instituições mineiras, dentre elas a UFLA, vêm estabelecendo diretrizes metodológicas para realizar o projeto: Derivação de valores orientadores para solos tropicais com base em parâmetros ecotoxicológicos, valores estes denominados Valores de Prevenção.

A determinação de Valores de Prevenção – VP permite a tomada de decisões mais seguras quanto a usos de solos. Por exemplo, a constatação de VP baixo em determinado solo pode auxiliar na tomada de decisão quanto ao uso deste como área de disposição de resíduos industriais. Em termos de uso agrícola, é possível distinguir adição antrópica, via aplicação de insumos, do teor natural de elementos no solo, baseando-se nos valores de *background*. Neste caso, também se pode tomar decisões mais racionais quanto à utilização de insumos como fosfatos, gesso agrícola, calcários, escórias de aciaria e lodos de esgoto ricos em elementos traços. O VP é importante para a determinação da capacidade de deposição de metais pesados em um determinado solo, de forma que estes não sejam disponibilizados. Esse valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade da água subterrânea. O artigo 11 da Resolução CONAMA 420/2009 permite a revisão dos valores de prevenção dos solos porem níveis estaduais e regionais (CONAMA, 2009).

Até o momento, ano 2014, os valores de prevenção utilizados no Brasil são os adotados pelo órgão ambiental do estado de São Paulo – CETESB. Estes valores foram estabelecidos com base em dados de toxicidade a receptores ecológicos na literatura internacional, não específico para as condições edafoclimáticas brasileira.

Foi verificado após pesquisa, que praticamente todos os experimentos realizados por autores nacionais utilizam métodos para avaliação agronômica,

determinando somente a concentração disponível do metal em solos utilizando diferentes metodologias de extração com EDTA, DTPA e Mehlich 1 (MARSOLA; MIYAZAWA; PAVAN, 2005; NATALE et al., 2002; SANTOS et al., 2002; SEGANFREDO et al., 2004; SOUZA et al., 1998). Enquanto que a CONAMA requer que os estudos com valores orientadores sejam realizados pelo método EPA 3051A.

Além disso, a maioria dos estudos de autores nacionais não apresenta resultados de ensaios, realizados com plantas e organismos de solo (bactérias, fungos e espécies da mesofauna), para obtenção de concentrações que não provocam nenhum efeito observável ou provocam o menor efeito observável no organismo testado.

Sendo assim, é importante a definição de valores regionais e específicos tendo em vista as peculiaridades pedológicas, geológicas, climáticas, hidrológicas e geomorfológicas dos diferentes Estados, bem como conhecer os efeitos observados em plantas e organismos do solo para predizer uma metodologia para estabelecimento de VP regional.

Com este trabalho propõe-se avaliar a funcionalidade do solo pela presença do Pb por meio de teste de fitotoxicidade e ecotoxicidade, como subsídio para a revisão dos critérios regionais de prevenção e apresenta uma proposta metodológica para estabelecer VP.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

O Gerenciamento de áreas Contaminadas do Estado de Minas Gerais é realizado pela Fundação Estadual de Meio Ambiente, por meio da Gerência de Áreas Contaminadas (GERAC), a qual publica no fim de cada ano o Inventário de Áreas Contaminadas e a Lista dos empreendimentos contaminados, ambos disponibilizados no site da FEAM.

De acordo com o Inventário de áreas contaminadas de Minas Gerais de 2013, os problemas oriundos de áreas contaminadas cresceram significativamente, de 2007 a 2013. O número de áreas contaminadas foi crescente, de 56 para 554 respectivamente, sendo o solo e a água subterrânea os meios mais impactados por diversas substâncias químicas. Dentre os metais, nos anos consecutivos de 2012 e 2013, o Pb foi o elemento que apresentou o maior número de contaminações no Estado (Gráfico 1).

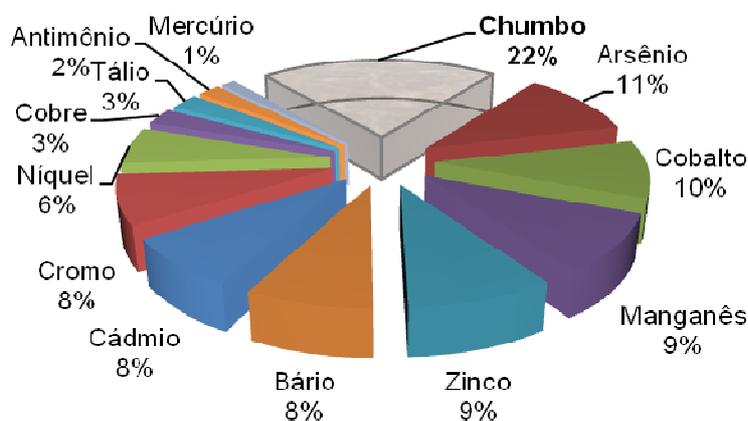


Gráfico 1 Metais pesados presentes nas áreas contaminadas do Estado de Minas Gerais (FEAM, 2013)

Em Minas Gerais, é encontrado chumbo em áreas naturais, com concentração acima do Valor de Prevenção. Entretanto o maior número de áreas contaminadas por Pb é ocasionado pelas atividades antrópicas (ALEXANDRINO et al., 2013).

## 2.1 O que é chumbo?

O Pb, é um elemento químico de símbolo Pb com massa molar 207,2 g/mol. É um metal denso ( $11,3 \text{ g cm}^{-3}$ ) cinza-azulado, que se funde a  $327 \text{ }^\circ\text{C}$  e entra em ebulição a  $1744 \text{ }^\circ\text{C}$ , Pb é inodoro, maleável e sensível ao ar é considerado metal traço e de funcionalidade em sistemas biológicos, não essencial. Pertence ao grupo IVA da Tabela periódica, apresenta número atômico 82 e dois estados de oxidação ( $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+4}$ ),  $\text{Pb}^{+2}$  é o íon predominante do ponto de vista da química ambiental por ser estável e mais comum que o  $\text{Pb}^{+4}$ , que é oxidante. Chumbo possui quatro isótopos de ocorrência natural, com as seguintes abundâncias:  $^{204}\text{Pb}$  (1,35-1,5%),  $^{206}\text{Pb}$  (23,5-27 %),  $^{207}\text{Pb}$  (20,5-23 %) e  $^{208}\text{Pb}$  (51-53 %) (KOMÁREK et al., 2008; MONNA et al., 2000), raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim em combinações com outros elementos nas formas minerais de PbS (galena), PbTe (altaíta),  $\text{PbFe}_4\text{O}_7$  (plumboferrita),  $\text{PbSO}_4$  (anglesita) (AGÊNCIA DE SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E REGISTRO DE DOENÇA - ASTRD, 2013).

O chumbo metálico tem maior estabilidade apenas em condições de baixo potencial Redox e pH variando de ligeiramente ácido a extremamente básico. Como resultado, muitas vezes o Pb é transformado em outras formas oxidadas, como hidro-cerusita [ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ], cerusita [ $\text{PbCO}_3$ ],  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$  e alguns traços de óxido de chumbo [ $\text{PbO}$ ]. A fase mineral da hidro-cerusita é estável com pH entre 7,7 e 10, enquanto a cerusita é estável entre as faixas de 6 e 7,7. No entanto, as faixas de estabilidade do  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  e do

$\text{PbCO}_3$  irão variar devido à mudanças nas constantes termodinâmicas e concentração de Pb total solúvel.

O zinco, o cobre, ouro e antimônio são outros metais que também aparecem associados ao chumbo, sendo o enxofre o elemento que possui maior afinidade, formando a galena (sulfeto de chumbo, Pb = 86,6% e S = 13,4%), que é o principal mineral e a mais importante fonte comercial de chumbo.

No ambiente terrestre, dois tipos de Pb são conhecidos: primário e secundário. Pb primário é de origem geológica e foi incorporada em minerais no momento da sua formação, e Pb secundário é de origem radiogênicas a partir do decaimento de U e Th. A proporção de isótopos de Pb é utilizada para datação dos materiais de acolhimento e as fontes de poluição identificação (KABATA-PENDIAS, 2011).

A característica geoquímica de  $\text{Pb}^{+2}$  lembra um pouco o grupo alcalino-terroso divalentes de metais. Assim, Pb tem a capacidade de substituir K, Ba, Sr, Ca, tanto em minerais e em sites de sorção (KABATA-PENDIS; PENDIAS, 2001).

A maior utilização mundial de Pb é para baterias chumbo-ácidas que consomem em torno de 90% em todo o mundo. Especificamente para o licenciamento ambiental de fábricas de baterias chumbo ácido, a CETESB, publicou em 20 de dezembro de 2010 a Decisão de Diretoria Nº 387/2010/P (COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO - CETESB, 2010).

Além das baterias, o Pb é usado em soldas, ligas, cabos, produtos químicos, e para muitos outros fins. Hoje em dia, o uso de Pb na gasolina como antidetonante aditivo nos países desenvolvidos tem sido eliminado, a fim de reduzir a poluição atmosférica. Pela presença de chumbo na gasolina em áreas urbanas, o escape de automóveis contribui para a poluição atmosférica. Atividades de deposição de rejeitos industriais, extração de minérios, lodo de estação de tratamento são fontes potenciais de ocorrência de chumbo. Lodos de

esgoto que contém grandes quantidades de chumbo e outros metais têm sido descarregados regularmente em campos e solos de jardim devido à tendência crescente na urbanização (PAIVOKE, 2002). Os compostos de chumbo usados como produtos químicos agrícolas tais como o arseniato de Pb, que é utilizado em pesticidas podem contaminar os solos em áreas agrícolas. Em um experimento de campo de 41 anos, envolvendo a aplicação regular de fertilizantes minerais para as culturas de girassóis e cevada, foi verificado o aumento de Pb nas formas móveis no solo e também na absorção pelas culturas (STEFANOV et al., 1995). A Figura 1 mostra várias fontes que podem contribuir para a poluição do Pb no ambiente.

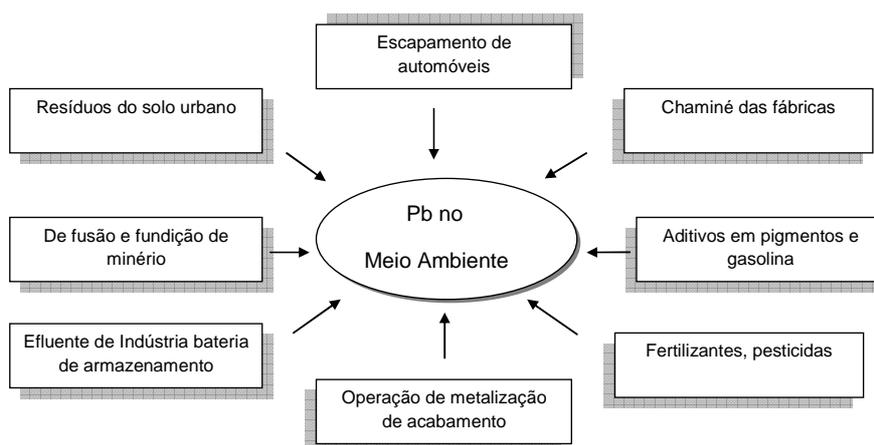


Figura 1 Fontes prováveis de chumbo

Fonte: Sharma e Dubey (2005)

## 2.2 Risco á saúde humana por chumbo

Chumbo é um elemento tóxico não essencial, que se acumula no organismo e, afeta virtualmente todos os órgãos (ASTRD, 2013; INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY - IPCS, 1995;

MOREIRA; MOREIRA, 2004). O chumbo tem sido usado desde os tempos antigos, ocasionando exposição ocupacional e é um elemento não biodegradável. A poluição ambiental causada é persistente e generalizada afetando a população em geral (PATRICK, 2006; SPIVEY, 2007).

Um dos principais efeitos tóxicos do chumbo é causado pela sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, pois é capaz de formar complexos estáveis com ligantes que contêm enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupos  $-SH$ ,  $-H_2PO_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ) que funcionam como doadores de elétrons. Chumbo pode combinar rapidamente com grupos tióis, levando à depleção de glutatona (GSH) (um antioxidante celular) e ruptura do equilíbrio pró-oxidantes - antioxidantes celulares (GURER-ORHAN; SABIR; OZGUMES, 2004; HALLIWELL, 2007).

É uma toxina crônica, sendo observados poucos efeitos após uma exposição aguda em níveis relativamente baixos. As principais vias de exposição a este elemento traço são a oral, inalatória e cutânea. A ingestão é a via de exposição de maior relevância para a população em geral, sendo as crianças as mais suscetíveis aos efeitos toxicológicos do chumbo, justificado pelo sistema nervoso ainda em formação e ao metabolismo mais acelerado; a exposição das crianças, mesmo em níveis baixos de chumbo, pode ao longo do tempo provocar redução do QI, dificuldades de aprendizagem ou problemas de comportamento. Destaca-se que em pH ácido (~1,5), na faixa de pH estomacal do homem, muitas espécies de chumbo são solúveis, e por isto a ingestão de solos ou poeiras contaminadas pode resultar na absorção de chumbo (BOSSO; TAGLIAFERRI; ENZWEILER, 2008; CORDEIRO et al., 2005).

No caso da exposição ocupacional; a via de maior importância é a inalação. Entretanto, os efeitos tóxicos são os mesmos, qualquer que seja a via de exposição. A via cutânea tem apenas um papel importante na exposição ao chumbo orgânico. Outra via de exposição que pode influenciar os níveis de

chumbo na corrente sanguínea é a endógena; uma vez absorvido, o chumbo pode ser armazenado no tecido mineralizado (ossos e dentes) por longos períodos. O tempo de residência do chumbo no sangue é de menos de um mês e a tendência é de ele se acumular nos ossos, de onde pode ser liberado novamente. Pb inorgânico ataca com maior intensidade os ossos, enquanto o chumbo orgânico, por ser mais lipossolúvel que o anterior, causa distúrbios de ordem neurológica (MOREIRA; MOREIRA, 2004). Chumbo tem a capacidade de inibir ou imitar a ação do cálcio e interagir com proteínas, quando o organismo necessita de Ca, esse Pb que foi acumulado pode ser novamente libertado na corrente sanguínea; isto acontece principalmente na gravidez, lactação e osteoporose e é especialmente perigoso para o feto em desenvolvimento (HU et al., 2006). A literatura revela que a maioria dos trabalhos para detectar a concentração de chumbo no organismo humano tem sido realizada em sangue, urina e leite materno (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

Entre os estudos sobre contaminação ambiental e humana por chumbo realizados no Brasil destacam-se os casos de Santo Amaro da Purificação (Bahia) por Carvalho et al. (2003), Vale do Ribeira (Paraná e São Paulo) e Bauru (São Paulo) por Cordeiro et al. (2005).

### **2.3 Presença de chumbo no solo**

No solo, o teor total de chumbo, varia principalmente em função do material de origem: granito e riolito ( $20 \text{ mg kg}^{-1}$ ), xisto e argilitos ( $15 \text{ a } 20 \text{ mg kg}^{-1}$ ), calcários e arenitos ( $7 \text{ a } 10 \text{ mg kg}^{-1}$ ), basalto e gabro ( $8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e das fontes antropogênicas (MALAVOLTA, 1994) proveniente de deposições atmosféricas ou de fontes industriais e agrícolas (FUJIKAWA; FUKUI; KUDO, 2000).

Melo e Abrahão (1998) e Pérez, Saldanha e Meneguelli (1995) reportaram teores de Pb em diversas classes de solos brasileiros variando de 0,5 a 36,5 mg kg<sup>-1</sup> e de 25 a 156 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Em Latossolos, teores entre 24 e 184 mg kg<sup>-1</sup> foram encontrados por Ker et al. (1993). Nas diversas classes de solos do Estado de Minas Gerais o teor médio natural de chumbo foi de 19,5 mg/kg (FEAM, 2010).

Em áreas de mineração de ouro, devido à toxicidade de sulfetos, há maior possibilidade da liberação de metais e sua incorporação na matriz do solo (MELO; ABRAHÃO, 1998). Estudos realizados por Cotta (2003) em áreas de mineração de ouro revelaram teores médios de Pb no solo de 33 a 304 mg kg<sup>-1</sup> e em mineração de Zn 614 mg kg<sup>-1</sup> de Pb (RIBEIRO-FILHO et al., 1999), enquanto para Latossolos não contaminados de áreas não antropizadas são relatados teores médios de 18 mg kg<sup>-1</sup> de Pb (PIERANGELI et al., 2001).

Os principais fatores que interferem na disponibilidade e na retenção do chumbo no solo são: a mineralogia e textura, o pH e a matéria orgânica (MALAVOLTA, 1994; PELFRÊN et al., 2011). Outros autores acrescentam ainda a origem do chumbo, competição iônica (LI; THORNTON, 2001; PIERANGELI, 2001) e a umidade do solo (QIAN et al., 1996). Estes fatores são apresentados abaixo:

a) Mineralogia do solo:

Quanto à mineralogia das 499 amostras de solo do projeto solos de Minas da FEAM, predomina nos solos de Minas Gerais a presença de argilas de baixa atividade, argilas 1:1, como por exemplo, a caulinita associada com óxidos e hidróxidos de Fe, e a gibbsita.

As diversas espécies de argilominerais influenciam, diferentemente, o comportamento dos solos, no que diz respeito à capacidade de adsorção, atividade e condutividade hidráulica.

Estudos realizados com materiais puros têm mostrado que o chumbo é o metal pesado mais fortemente adsorvido pela hematita (MCKENZIE, 1980), já pela goethita e ácidos húmicos (STEVENSON; COLE, 1999), somente o cobre é mais fortemente retido que o chumbo. Segundo Linhares et al. (2009) a adsorção do chumbo caracteriza-se como predominantemente específica, com participação importante dos óxidos de ferro e de alumínio. Chumbo apresenta maior afinidade pelo grupo funcional OH<sup>-</sup> presente na superfície de caulinita, óxido, oxidróxidos, hidróxidos de Fe e Al e menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas (ARAÚJO et al., 2002). Zimdahl e Skogerboe (1977), investigando a capacidade máxima de adsorção de Pb por 17 solos minerais e um solo orgânico de região de clima temperado, encontraram que esta poderia ser predita pela CTC e pH.

As interações de chumbo (PIERANGELI et al., 2001) com os coloides dos solos são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais. A adsorção específica envolve a troca de metais com ligantes presentes na superfície dos coloides, o que forma ligações covalentes e tem sido indicado como causa de alguns solos adsorverem metais acima da sua capacidade prevista com base na CTC (ABD-ELFATTAH; WADA, 1981).

#### b) Textura do solo:

Com o aumento do teor de argila no solo, cresce a CTC, o teor de óxidos de Al e Fe e a fixação do metal (LI et al., 2005). Pela porosidade, estrutura e cargas os solos com maior teor de argila têm um maior potencial de reter mais água e metais e solos mais arenosos deixam mais disponível a solução de solos e menor capacidade de retenção. Entretanto, para os diferentes teores de matéria orgânica no solo a disponibilidade de água e metais se torna alterada.

c) Matéria Orgânica:

Chumbo presente no solo é quase sempre firmemente ligado ao material orgânico na forma de coloidal ou de precipitados, todos os quais servem para reduzir a absorção de chumbo pelas raízes das plantas. O metal se torna móvel quando ocorre a formação de quelatos solúveis com a matéria orgânica. Em solos com alto teor de matéria orgânica em pH 6 a 8, o Pb pode formar complexos insolúveis. Com menos matéria orgânica na mesma faixa de pH, pode-se formar precipitados de óxidos, carbonatos ou fosfatos de Pb. Em pH 4 a 6, os complexos orgânicos de Pb se tornam mais solúveis e podem lixiviar (KABATA-PENDIAS, 2004).

Geralmente, os horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular Pb, devido à sua baixa solubilidade e forte adsorção que o solo e a matéria orgânica promovem nos primeiros centímetros de profundidade (JOHNSON, 1998; MALAVOLTA, 1994; ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD, 1993). Os autores concluíram que a avaliação do impacto causado pela contaminação por Pb deverá ser feita na camada superficial do solo (0-10 cm) e relatam que o teor de Pb diminui no perfil e muito pouco é transportado para as águas subterrâneas, caracterizando o chumbo como um elemento de baixa mobilidade no solo.

Molnar, Fischer e Kállay (1989) ao utilizar diferentes substratos com diferentes frações de matéria orgânica, avaliaram a disponibilidade de chumbo. Em substrato com baixo teor de matéria orgânica houve decréscimo na produção de massa seca de plantas e reprodução de organismo do solo.

d) pH:

A toxidez do chumbo é inversamente proporcional ao pH, com o aumento do valor de pH o  $Pb^{2+}$  pode ser precipitado na forma de hidróxido, fosfato ou carbonato, reduzindo a sua disponibilidade, dessa maneira doses

acentuadas da calagem, a qual provoca aumento nos valores de pH é um técnica que reduz a disponibilidade de chumbo no solo (MALAVOLTA, 1994). Com este conhecimento Ok, Lim e Moon (2011) utilizaram resíduos de conchas de ostras que contem grande quantidade de  $\text{CaCO}_3$  e obteve resultados na melhoria da qualidade do solo em relação ao pH e fornecimento de cálcio e estabilização dos metais  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ .

A adsorção de Pb no solo segue a relação de Langmuir e aumenta com o aumento do pH entre 3,0 a 8,5 (LEE et al., 1998). No entanto, Blaylock et al. (1997) relataram que em solo com pH entre 5,5 e 7,5 a solubilidade do Pb é controlada por precipitados de fosfato ou carbonato, e muito pouco do Pb fica disponível para as plantas, mesmo que tenham capacidade genética a acumulá-lo.

Segundo Malavolta (1994), de um modo geral, a elevação do valor de pH (diminuição da acidez) faz com que cresça a absorção de metais catiônicos, tais como o  $\text{Pb}^{2+}$ , e diminuição da absorção de ânions, a exemplo  $\text{HMoO}^+$  ou  $\text{MoO}_4^{2-}$ , pois, com o aumento no pH haveria mais  $\text{OH}^-$  no meio que competiria com ânions como o molibdato. Em condições de acidez, maior presença de  $\text{H}^+$ , diminui a absorção de cátions, conseqüentemente do  $\text{Pb}^{2+}$ , devido à competição pelos mesmos sítios do “carreador”. Nota-se que o efeito da absorção é o inverso daquele que a reação do solo tem na disponibilidade de nutrientes em função do pH do solo. A absorção de nutrientes é definida como o processo pelo qual o elemento (nutriente) passa do substrato (solo, solução nutritiva) para uma parte qualquer da célula (parede, citoplasma e vacúolo) (FAQUIN, 2004). Malavolta (1994) relata que as interações P-Pb, Ca-Pb e Zn-Pb diminuem o processo de absorção de Pb pela planta.

O chumbo na forma iônica  $\text{Pb}^{2+}$  é pouco móvel no solo, enquanto as formas orgânicas como Pb-tetraetila, trietila edietila são extremamente móveis e chegam rapidamente às raízes das plantas (FAQUIN, 1994). Em faixas normais

de pH dos solos, a espécie  $\text{Pb}^{2+}$  predomina na solução. Apenas para valores de pH superiores a 7,0 a forma  $\text{PbOH}^+$  torna-se importante (Tabela 1). Portanto, a avaliação de riscos associados à presença do Pb implica na identificação das fases em que se encontra o elemento e na estimativa das suas respectivas reatividades e mobilidades.

Tabela 1 Efeito do pH sobre a especificação de Pb em solução

Espécie	pH				
	4	5	6	7	8
			%		
$\text{Pb}^{2+}$	100	100	98	83	33
$\text{Pb OH}^+$	-	-	2	17	66
$\text{Pb (OH)}_2$	-	-	-	-	1

Fonte: Harter (1983)

Segundo World Health Organization - WHO (1992), a pH 6, os fatores que mais influenciaram na capacidade de adsorção de chumbo (mg de chumbo por grama do adsorvente) em ordem decrescente foram: ácido húmico (22,7 mg  $\text{g}^{-1}$ ) > goetita (11,04 mg  $\text{g}^{-1}$ ) > montimorilonita (10,4 mg  $\text{g}^{-1}$ ) > caulinita (0,91 mg  $\text{g}^{-1}$ ) > feldspato (0,503 mg  $\text{g}^{-1}$ ) > quartzo (0,148 mg  $\text{g}^{-1}$ ).

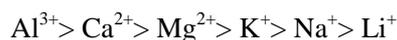
#### e) Competição Iônica

A fração que mais influencia o comportamento físico do solo é a argila. A superfície da argila é carregada, predominantemente, negativamente. Estas cargas são neutralizadas por uma nuvem de cátions. As cargas da superfície da partícula mais os cátions neutralizantes formam a dupla camada elétrica.

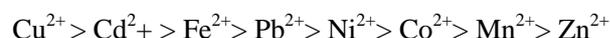
Segundo Ker et al. (2012), a atração de um cátion a uma micela de argila carregada negativamente geralmente aumenta com o aumento da valência do cátion. Assim, cátions monovalentes são mais facilmente repelidos do que os cátions divalentes ou trivalentes. Os cátions altamente hidratados tendem a ficar

mais longe da superfície da partícula e, portanto, mais facilmente trocados do que os cátions menos hidratados. Portanto, os cátions di ou trivalentes formam uma dupla camada fina causando floculação, enquanto que os cátions monovalentes formam uma dupla camada espessa causando dispersão. Assim, dependendo do estado de hidratação e do cátion trocável as partículas de argila podem flocular ou ficar na forma dispersa. A dispersão geralmente ocorre com os cátions monovalentes e altamente hidratados (ex. sódio), enquanto que a floculação ocorre com os cátions divalentes ou trivalentes (ex.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

A ordem de preferência da troca de cátion nas reações geralmente é a seguinte (KER et al., 2012):



A ordem geral de afinidade dos cátions metálicos por ligantes orgânicos é a seguinte (ADRIANO et al., 2004; ALVARENGA, 2009):



Destacando que Cobre, Cádmio e Ferro são os íons que mais competem com o chumbo. Entretanto, quando teores elevados dos íons que competem menos com o chumbo estiverem presentes, estes podem reduzir a afinidade por ligantes orgânicos. Assim como elevadores teores de  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  podem competir com o  $\text{Pb}^{2+}$ .

## 2.4 Quantificação do chumbo no solo

O Pb é pouco solúvel em água e ácidos diluídos, porém, se dissolve a quente nos ácidos nítrico, acético, clorídrico e sulfúrico concentrado. Steinnes et

al. (2005) determinou Pb-206 e Pb-207 no solo, dissolvido em ácido nítrico, utilizando espectrometria de massa (ICP-MS) com plasma indutivamente acoplado.

A Resolução CONAMA nº 420 de dezembro de 2009 (CONAMA, 2009) estabelece que os métodos 3050 e 3051 da agência de proteção ambiental americana, USA - EPA, e suas atualizações, são os métodos padrões para a obtenção dos teores de metais em solos do Brasil e dessa maneira estes devem ser os métodos para comparação com os demais valores orientadores dos solos a serem determinados no Estado de Minas Gerais. O método EPA 3050 fornece medidas de concentrações de metais relacionadas não só aos compartimentos lábeis, mas também a outras formas passíveis de liberação, como fontes industriais, incluindo os metais ligados à matéria orgânica, óxidos, trocáveis, adsorvidos em argila e precipitados.

De acordo com essas premissas utilizar o método EPA 3051A, com digestão em ácido nítrico, se torna recomendável para ser utilizado para a caracterização de solos contaminados por Pb.

## **2.5 Presença de Chumbo em plantas**

A avaliação de um padrão da qualidade dos solos pode ser estimada, dentre outros fatores, via interpretação dos resultados das análises química e física dos solos; avaliações do tecido vegetal; análise visual de deficiência nutricional nas espécies vegeta e pelo conhecimento do potencial fitotóxico de um elemento.

O Pb não é um elemento tido como essencial (MALAVOLTA, 1994), mas pode ser facilmente absorvido e acumulado em plantas (JOHNSON, 1998). De acordo com International Council on Metals and the Environment - ICME (1997) 30 a 300 mg/kg de chumbo no solo é uma faixa de concentração

fitotóxica para plantas sensíveis, Kabata-Pendias e Pendias (1985) consideram que o teor total de 100 a 400 mg/kg de chumbo é excessivo do ponto de vista de fitotoxidez, sendo considerado o limite fitotóxico Kabata-Pendias e Pendias (2001) relatam que altos níveis de Pb (acima de 100 mg/kg) muito provavelmente, refletem o impacto da poluição.

Os efeitos do chumbo na planta são diversos (MELLO; ABRAHÃO, 1998): a toxicidade por Pb pode perturbar o balanço hídrico das plantas e a absorção e translocação de macronutrientes e micronutrientes nas espécies vegetais e induzir o desequilíbrio de nutrientes (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; PAIVA et al., 2003), reduzir o peso seco e fresco e alterar a atividades de enzimas (GOPAL; RIZVI, 2008). Quando as plantas acumulam metais, tais como Zn, Cu, Cd ou Pb, as atividades de algumas enzimas aumentam nas folhas e/ou raízes (ASSCHE; CLIJSTERS, 1990). Desta forma, solos poluídos ou contaminados podem produzir safras aparentemente normais, mas que podem trazer risco à saúde humana e animais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1985). Excesso de chumbo pode produzir sintomas visuais de toxicidade, não específicos, como rápida inibição do crescimento radicular, crescimento atrofiado da planta e a clorose (GOPAL; RIZVI, 2008), provocar o murchamento das folhas e o escurecimento do sistema radicular, reduzir a produtividade e o crescimento das plantas (KOPITTKE et al., 2007; SHARMA; REUTERGARDH, 2000). A diminuição considerável da massa seca de plantas de milho foi observada em solo com a presença de chumbo (KOSOBROUKHOV; KNYAZEVA; MUDRIK, 2004). Além disso, Pb acumulado no tecido vegetal pode induzir a excessiva produção de espécies reativas de oxigênio (REDDY; BOUCHER, 2005) que pode causar danos aos componentes de células diferentes, particularmente membranas biológicas (SHARMA; SHANKERDUBAY, 2005).

Como o Pb promove a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) em plantas que levam ao estresse oxidativo, tem sido observado um aumento na atividade de certas enzimas antioxidantes em plantas tratadas com Pb. As plantas de arroz cultivadas por 20 dias em areia contendo 0,5 mM e 1 mM de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mostraram aumento da atividade das enzimas antioxidantes superóxido dismutase, guaiacol em raízes e folhas e um aumento em nível de 21-177% de peróxidos de lípido, indicando que Pb induz estresse oxidativo nessas plantas (VERNA; DUBEY, 2003).

Uma grande gama de mecanismos de proteção existe em plantas que servem para remover ROS antes de danificar partes sensíveis da maquinaria celular. Estes mecanismos podem ser convenientemente divididos em dois grupos, isto é, antioxidantes não enzimáticos tais como glutatona, ascorbato, tocoferóis, carotenos etc, e os antioxidantes enzimáticos, como a catalase, peroxidase, superóxido dismutase (SOD), peroxidase do ascorbato (APX), redutase monodehidroascorbate (MDHAR), redutase dideohidroascorbate (DHAR) e glutatona redutase (GR) (VERNA; DUBEY, 2003).

O chumbo induz o aumento da formação de espécies reativas de oxigênio ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , OH), aumenta as atividades de enzimas antioxidantes superóxido dismutase (SOD), peroxidase (GPX), peroxidase (DHAR) e NADPH redutase dependente glutatona (GR), mas diminui a atividade da catalase (CAT). O ácido ascórbico (AsA) e glutatona (GSH) são importantes antioxidantes não enzimáticos, dentro da célula. Suas formas oxidadas são o ácido dehidroascórbico (DHA) e GSSG. O ciclo de Haber Weiss e mecanismo de Fenton geram radicais hidroxilo (OH) do anion superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os sinais (+) e (-) indicam a indução ou a inibição devido a Pb, respectivamente.

Segunda Sharma e Dubey (2005) quando Pb entra nas células, mesmo em pequenas quantidades, ele produz uma vasta gama de efeitos fisiológicos adversos de toxicidade.

A forma de distribuição de Pb nas plantas é muito variável com a espécie, dependendo principalmente das condições ambientais em que a planta está inserida. As raízes das plantas respondem rapidamente aos efeitos da absorção de Pb. Breckle (1991) observou uma redução na taxa de crescimento e mudança no padrão de ramificação de raízes. Vários pesquisadores relataram a inibição do crescimento da raiz em baixas concentrações de Pb:  $10^{-2}$  a  $10^{-6}$  M ou com um teor de chumbo do solo acima de 10 mg/kg.

Fitzgerald (2003) desenvolveu trabalhos na Irlanda levando em consideração a concentração de cobre e chumbo nas raízes e brotos de uma quantidade de espécies de plantas localizadas em pântanos, ao longo do estuário Suir. Verificaram que o chumbo concentrou-se, principalmente, nas raízes das monocotiledôneas. Porém, em dicotiledôneas, especialmente leguminosas, nenhum dado foi encontrado, sugerindo que outros estudos sejam realizados, no intuito de confirmar as suspeitas de que, em presença de elementos tóxicos no solo, haja uma elevação na absorção de Al pela planta.

Estudos de extração de Pb em plantas têm demonstrado que as raízes possuem uma capacidade para sequestrar quantidades significativas de Pb, enquanto simultaneamente, restringem consideravelmente a sua translocação para a parte aérea (LANE; MARTIN, 1977). Nos solos contaminados por chumbo é de se esperar principal efeito e teor no sistema radicular, mas espera-se que haja maior acúmulo na parte aérea das espécies de plantas expostas à contaminação atmosférica por este metal. As partículas de Pb, entretanto, são insolúveis. Por isso a proporção absorvida pelas folhas é muito pequena, pode-se supor, entretanto, que cheguem ao solo levadas pela água da chuva ou quando a folha cai no solo e com o tempo poderiam tornar-se doadoras de Pb para a absorção radicular (ALVES et al., 2008; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011; MALAVOLTA, 1994; PAIVA et al., 2003).

Kabata-Pendias e Pendias (1985) relata que a absorção de Pb, via raiz, dá-se por mecanismo passivo, isto é, não necessitando de gasto de energia. Entretanto, diminui com a temperatura chumbo é absorvido por pelos radiculares e consideravelmente armazenado na parede celular, em especial nas plantas superiores. O transporte limitado de Pb das raízes para outros órgãos é devido à barreira da endoderme da raiz. Parece que estrias de Caspary da endoderme é o principal fator que limita a restrição de transporte em toda a endoderme no tecido do cilindro central (SEREGIN; IVANOV, 1977). A tolerância das plantas ao Pb ocorre associada com as propriedades das membranas, influenciando na plasticidade e elasticidade das paredes celulares, aumentando a rigidez da parede celular (KABATA-PENDIAS, 1992). Parte do metal que passa para a célula da raiz da planta pode combinar-se com novos materiais da parede celular e, em seguida, ser removido do citoplasma para a parede da célula. Existem evidências de que há pouca translocação do chumbo remanescente nas células da raiz para outras partes da planta, pois os níveis desse metal encontrados no broto e no tecido foliar são geralmente muito menores do que os encontrados na raiz (WHO, 1992).

As plantas possuem estratégias para tolerar e excluir metais, Baker (1981) sugere que, quando há baixa concentração de chumbo disponível no solo, esta é mantida constante no interior da planta. Quando a concentração no solo é aumentada, atinge uma concentração crítica, a planta desenvolve estratégias de acúmulo no interior da planta e inicia os efeitos de toxicidade. Cada concentração de metal e espécie de plantas comporta com fisiologia especializada e diferenciada. Berry (1986) também sugere três estratégias básicas de resposta: prevenção, desintoxicação e tolerância bioquímica, cada concentração do metal afeta órgãos das plantas de diferentes maneiras.

## 2.6 Valores orientadores para solos contaminados

Os órgãos ou agências ambientais, nacionais e internacionais, utilizam de análises técnicas e valores orientadores para tomada de decisão para garantir a funcionalidade dos solos, principalmente no gerenciamento de áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação. Valores orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea (CONAMA, 2009). Esta Resolução Conama estabelece que a avaliação da qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas deve ser efetuada com base em valores orientadores.

Os métodos utilizados podem ser agrupados em: (a) aqueles que utilizam valores orientadores preestabelecidos, com ou sem diferenciação do uso do solo (VISSER, 1994), (b) aqueles que comparam os teores totais de metais pesados encontrados em um solo com aqueles defrontados em condições de qualidade naturais – valor de background, e (c) aqueles que se baseiam na avaliação de risco caso a caso considerando um cenário de exposição padronizado.

Em todo o mundo utilizam-se varias terminologias para este termo, estabelecendo-se, geralmente, faixas de valores indicativos das diferentes condições do metal nos solos. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos: Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Estes valores são baseados na análise dos solos sob condição natural (sem nenhuma ou mínima interferência antrópica) e em análise de risco sendo conceituados da seguinte forma:

Valor Orientador de Referência de Qualidade (VRQ): também conhecido como *background* geoquímico, é baseado na avaliação dos teores naturais dos metais pesados nos solos, sem a influência de atividade humana.

Para sua definição, a distribuição dos dados de uma população de amostras é normalizada, existindo inúmeros processos indicados para sua obtenção (MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000). Geralmente, baseiam-se na exclusão de dados anômalos de uma população. A normalização dos dados pode basear-se na exclusão em percentil (geralmente percentil 90 ou 95) e quartil superior (percentil 75) dos valores observados (CAIRES, 2009; CETESB, 2005; MICÓ et al., 2007), sendo esta a sugestão do CONAMA (2009). Outras técnicas são discutidas em Matschullat, Ottenstein e Reimann (2000). Em princípios considera-se como solo não contaminado aquele cujo teor seja igual ou inferior aos VRQs, para todos os metais.

Valor de Prevenção (VP): Valor intermediário entre o VRQ e o valor de investigação (VI), é o valor limite de metal no solo, que não interfere em sua capacidade de comprometer suas funções: sustentador da diversidade biológica e dos ciclos biogeoquímicos, meio para a produção de alimentos e matéria prima, regulador da dispersão de substâncias contaminantes no solo mediante sua atuação como filtro e tampão ambiental, além de meio para a ocupação territorial e área para utilização recreacional, dentre outros. No caso deste valor ser alcançado será requerido o monitoramento e avaliação da causa deste alto teor, tornando-se determinante para extinção de possíveis fontes de contaminação na área, ou verificação da existência de teores naturais atípicos.

Valor de Investigação (VI): Valor acima do qual haverá risco à saúde humana e ao desenvolvimento dos demais organismos vivos. Sua determinação é baseada em análise de risco, considerando a dose máxima aceitável absorvida pelo organismo receptor, segundo pesquisas desenvolvidas por diversos órgãos, dentre os quais, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), baseado na toxicologia do metal ou substância e nível de exposição dos indivíduos, mediante a aplicação de sistemas de modelagens. Uma vez observado um valor acima do VI serão necessárias ações específicas para o

gerenciamento da contaminação de forma a remediar a área e reduzir o risco de poluição.

Conforme apresentado na Tabela 2, em 20/02/2014, a CETESB, órgão ambiental do Estado de São Paulo, atualizou os valores orientadores de Intervenção, por meio da Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, que dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005. Em seu artigo segundo informa que os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas – 2014 deverão ser adotados, no que couber, em todas as regras pertinentes da CETESB e nas Normas Técnicas, já editadas ou a serem publicadas, tais como P 4.002 – “Efluentes e Lodos Fluidos de Indústrias Cítricas – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola”, P 4.230 – “Aplicação de Lodos de Sistema de Tratamento Biológico em Áreas Agrícolas – Critérios para Projeto e Operação” e P 4.233 – “Lodos de Curtumes – Critérios para o Uso em Áreas Agrícolas e Procedimentos para Apresentação de Projetos”, que utilizem Valores Orientadores para a fixação de limite de concentração de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas. Esta Decisão de Diretoria entrará em vigor a partir de 01-09-2014. Os valores futuros a serem utilizados pelo órgão ambiental do Estado de São Paulo, para chumbo, ficam assim atualizados:

Tabela 2 Valores orientadores atualizados, para chumbo, nos solos do Estado de São Paulo em 2014

Chumbo (mg/kg) de massa seca				
VRQ	VP	VI		
		Agrícola	Residencial	Industrial
17	72	150	240	4400

Os Valores orientadores utilizados no Brasil, para o gerenciamento da qualidade de solos contaminados ou suspeitos de contaminação pelo elemento chumbo, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 3 Valores orientadores para chumbo (mg/kg) nos solos do Brasil

Valor de Referência de Qualidade	Valor de Prevenção	Valores de Intervenção		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Estado de Minas Gerais	Estado de São Paulo			
19,5	17	72	180	300
				900

Fonte: CONAMA (2009) e Minas Gerais (2011).

A determinação de valores orientadores, embora incipiente no Brasil, já é bem estabelecida em países como Alemanha, Argentina, Austrália, Estados Unidos, França, Itália, México e, principalmente, Holanda, (Tabela 4) que desenvolvem respeitáveis políticas ambientais para proteção do solo e das águas subterrâneas, por meio de suas agências de proteção ambiental. Abaixo são apresentados os valores orientadores para o Pb no solo para diferentes cenários, em alguns países.

Tabela 4 Valores orientadores internacionais para chumbo (mg/kg) no solo

EUA SSL		Holanda			Alemanha			
Ingestão de Solo		Valor de Referência	Investigação Adicional	Valor de Limpeza	Valor Gatilho (ingestão direta do solo)			
Residencial					Parque Infantil	Residencial	B	
400	50	150	600	200	400	1000		
Reino Unido		França			Canadá			
A	B	C	D	E	Industrial	Agrícola	Residencial (solo não arenoso)	Industrial
500	2000	200	500	1000	2000	375	500	1000

A - Jardins Domésticos, Loteamentos, B – Parques, Campos para Jogos.

Fonte: Buonicore, 1995 e Visser, 1994, adaptado.

A Holanda foi pioneira em criar sua lista de valores orientadores e atualmente apresenta uma metodologia já consolidada de avaliação de risco, fundamentada em critérios científicos, denominada C-Soil. Esta lista foi desenvolvida pelo VROM - Ministério da habitação, ordenamento do território e do ambiente e, mais tarde, passou a ser denominada de STI - Referência, Alerta e Intervenção, conforme Rivm et al. (2013). A partir de 2002, na União Europeia, passou a vigorar a “Estratégia Temática para Proteção do Solo” que estabelece bases e regulamentações para manutenção ou, até, melhoria da qualidade do solo. Esta iniciativa impulsionou diferentes grupos a reportar o estado de conservação dos solos, impactos e pressões, assim como recomendações para criação de uma política de proteção para o solo nos níveis da União Europeia (MICÓ et al., 2007). Van-Camp et al. (2004), pertencentes a um dos grupos técnicos, enfatizaram a necessidade de se quantificar os teores de elementos-traço em solos para identificar os valores orientadores e, consequentemente, estabelecer padrões de qualidade do solo, como por exemplo, os Valores de Prevenção – VP e Intervenção - VI.

Trabalhos realizados por Paye et al. (2010) no Estado do Espírito Santo, Pierangeli et al. (2001) no Mato Grosso, Biondi (2010) no Pernambuco, apresentam resultados de pesquisas para obtenção dos valores de referência de

qualidade dos solos no Brasil. Outros pesquisadores avaliaram teores de metais pesados nos solos como subsídio para a gestão ambiental em vários países, a citar: Su e Yang (2008) na China, Martinez-Lladó et al. (2008) no Sul da Espanha; Zhao et al. (2007) e Zhao, McGrath e Merrington (2007) na China; Salonen e Korkka-Niemi (2007) na Finlândia; Martinez et al. (2007) na Espanha.

No Brasil, São Paulo, via Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) foi o primeiro estado brasileiro a estabelecer os Valores de Referência de Qualidade – VRQ para solos, para elementos-traço e compostos orgânicos e valores de investigação para solos e água subterrânea, os quais foram regulamentados em 2001 e atualizados em 2005 por meio da Decisão de Diretoria N°195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Os valores orientadores de São Paulo (VP e VI), com exceção do VRQ, foram os adotados na Resolução CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, N°420 de 28/12/2009 (CONAMA, 2009), sendo requerido aos demais estados brasileiros que adotassem os valores estabelecidos nessa Resolução até que sejam estabelecidos valores orientadores regionais para solos e água subterrânea. Destaca-se o trecho “fica estabelecido o prazo de quatro anos para que cada Estado da Federação estabeleça seus respectivos VRQs, a contar da data da publicação dessa Resolução”.

No Estado de Minas Gerais, os valores orientadores de qualidade do solo e das águas subterrâneas são regulamentados pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 02, de 08-09-2010 e pela Deliberação Normativa COPAM-MG n° 166, de 29-06-2011 (MINAS GERAIS, 2010, 2011). Minas Gerais, por meio da Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM) e por convênio com instituições mineiras (UFLA, UFV, UFOP e CETEC) foi o segundo Estado a estabelecer VRQ. Minas Gerais, até o momento, regulamentou a DN 166 de 2011 estabelecendo valores de referência

de qualidade para substâncias inorgânicas (FEAM..., 2013). Minas Gerais vem trabalhando na atualização dos VPs e VIs, por meio do Programa Solos de Minas, que é parte do Projeto Estruturador do Estado de Minas Gerais.

## **2.7 Determinação dos valores para prevenção da qualidade do solo**

Os Valores de Prevenção representam um limite para adição de metais no solo (Tabela 3), seja por tratamento e/ou disposição de resíduos sólidos, aplicação de lodo de estações de tratamento, aplicação de efluentes tratados, aplicação de insumos agrícolas fabricados a partir de resíduos industriais (micronutrientes), avaliação de solos utilizados em terraplanagem e avaliação de fonte de contaminação por deposição atmosférica de material particulado (CETESB, 2001). Verifica-se que as áreas agrícolas, são as fontes alvos para o gerenciamento ambiental por meio do Valor de Prevenção.

No Estado de São Paulo, antes de 2005, o Valor de Prevenção - VP, era denominado “Valor de Alerta – VA”. No relatório de 2001, a CETESB informa que os valores de alerta foram derivados considerando a menor concentração de metais que cause fitotoxicidade, por considerar que os contaminantes, quanto disponíveis em solução, podem ser absorvidos pelas plantas ou migrar para as águas subterrâneas. Para embasar esse relatório, foram utilizados dados de literatura referentes às concentrações máximas permitidas para aplicação de lodo em solos agrícolas, por meio dos autores: ICME (1997), Kabata-Pendias e Pendias (1984), Malavolta (1976, 1994). De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (1984, 2001) altos níveis de Pb (acima de 100 ppm) muito provavelmente, refletem o impacto da poluição. Com essas aferições no período de 2001 a 2005, 100 mg/kg foi a concentração determinada pela CETESB como valor de alerta para solos do Estado de São Paulo.

Em 2005, a CETESB com o objetivo de validar o Valor de Alerta para substâncias inorgânicas, publicado em 2001, optou por derivar os valores de alerta com base em fitotoxicidade. A CETESB realizou ensaios fitotoxicológicos crônico para chumbo, e ensaios fitotoxicológicos para Pb e Cd, seguindo critérios metodológicos adotadas pela Holanda por meio da sua agência ambiental: Instituto Nacional de Saúde Ambiental - RIVM (VERBRUGGEN; POSTHUMUS; WEZEL, 2001). Esta metodologia é consagrada na Holanda, assim como em toda a União Europeia e em diversos países. Consiste em calcular as concentrações de MAP (Máxima Permitida Adição). O MAP é a adição máxima no solo de substâncias inorgânicas, por atividades antropogênicas, que não causam efeitos adversos em 95% (HC5) das espécies ou dos processos do solo.

Para determinar a concentração que será o Valor de Prevenção para substâncias inorgânicas, a CETESB adotou a seguinte metodologia: considera-se VP igual à Máxima Concentração Permitida (MCP), que é calculado pela somatória do MAP com o valor da concentração de background do solo (CROMMENTUIJN et al., 2000), ( $VP = MAP + VRQ$ ). Para o Estado de São Paulo, o background é o valor de referência de qualidade. Para chumbo o valor de alerta era 100 mg/kg sendo alterado para o valor de prevenção de 72 mg/kg (valor de referência 17 mg/kg).

A metodologia utilizada baseou-se na avaliação do desenvolvimento das espécies vegetais *Brassica juncea* (mostarda) e *Helianthus annuus* (girassol), em vasos contendo solos com diferentes concentrações de chumbo, que foram coletados no entorno de uma área contaminada por chumbo advindo da atividade industrial, sob investigação na CETESB, sendo que as concentrações de chumbo nos solos avaliados foram: 16 mg/kg, 42 mg/kg, 106 mg/kg e 90.000 mg/kg. Os resultados para as duas espécies utilizadas foram similares, apresentando inibição do crescimento, da produção de biomassa e da maturação sexual. As

plantas estudadas apresentaram grande inibição de desenvolvimento e não completaram seus ciclos de vida quando expostas a concentrações acima de 106 mg/kg. Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas no desenvolvimento das plantas nos solos com concentrações de chumbo entre 16 e 42 mg/kg. Estes resultados de fitotoxicidade indicaram que o Valor de Prevenção para chumbo deveria ser inferior a 100 mg/kg, estabelecido em 2001, e superior a 42 mg/kg. Com esta aferição em 2005 o Valor de Prevenção foi alterado para 72 mg/kg.

Para ensaios com plantas, o protocolo 208 da OECD (1993) prevê a realização de testes de 14 a 21 dias de duração com plântulas de pelo menos três espécies diferentes e no mínimo de cinco concentrações do contaminante, para que seja possível análise de regressão. São avaliadas a emergência e o crescimento inicial, sintomas de fitotoxicidade e biomassa no final do teste. Os resultados de emergência são expressos em EC50 (dose que causa 50% de redução a uma variável resposta, em comparação ao controle) e o efeito no crescimento das plântulas expresso em LC50 (dose que causa 50% de morte em relação ao controle).

Outra metodologia é a norma europeia ISO 22030 de 2005 editada pela ISO 22030 de 2011 que descreve um método para determinar a inibição do crescimento e da capacidade reprodutiva de plantas superiores por solos sob condições controladas. A duração do teste deve ser suficiente para incluir fitotoxicidade crônica que demonstre a capacidade reprodutiva das plantas avaliadas. O teste é aplicável para avaliar a qualidade do solo, especialmente sua função como um habitat para plantas e permite ensaios do ciclo de vida completo do vegetal (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO, 2011).

Diretrizes de qualidade para proteger os organismos do solo existem para vários órgãos ambientais internacionais (NATIONAL ENVIRONMENTAL

PROTECTION COUNCIL - NEPC, 2011a, 2011b). Austrália (Limite de Investigação Ecológica para solo) (NEPC, 2011a), Canadá (Diretrizes de qualidade provisória) (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME, 2006), a União Europeia (UE; concentração previsível sem efeitos) (EUROPEAN CHEMICALS AGENCY - ECHA, 2008a, 2008b) e os EUA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2005). Conceitualmente, todos esses adotam abordagens semelhantes, para derivar orientações específicas para proteger os invertebrados do solo e as plantas, por meio de valores orientadores (CHECKAI; GENDEREN; SOUSA, 2013).

Para gerar valores orientadores de proteção à qualidade dos solos, o Canadá e os Estados Unidos utilizam faixas de concentrações de substâncias químicas, estudos de invertebrados dos solos e de plantas que se encontram disponíveis e que atendam tanto a aceitação e os critérios de qualidade de dados. No Canadá, são também utilizados para traçar as distribuições de frequência cumulativas de concentrações de efeito negativo (por exemplo, EC10, EC50; Figura 2C) em que limites base de solo são derivados. No entanto, as diretrizes prescritas da Austrália e da União Europeia avançaram para incluir procedimentos para a biodisponibilidade de normalização dos dados de ecotoxicidade. Esta normalização reduz a variação das concentrações de efeito entre os solos (Figura 2B). Este processo recolhe todos os dados para uma única espécie e elabora uma curva de resposta consistente que pode ser utilizada para estimar as concentrações de efeitos específicos de espécies válidas para um determinado metal. Como passo final, as concentrações de efeito para todas as espécies podem ser agrupadas para construir as distribuições de frequência, geralmente denominada a Distribuição de Espécies de Sensibilidade (SSD) (Figura 2D). Um dado percentual é então selecionado para a derivação do limite, a concentração perigosa para y% das espécies (HCy), também conhecida como a

concentração de proteção 100 - y% das espécies. Além disso, antes da construção do SSD, a normalização dos dados para diferentes solos pode ser realizada para corrigir para a biodisponibilidade, o que permite então a derivação local específica do solo natural regional (CHECKAI; GENDEREN; SOUSA, 2013).

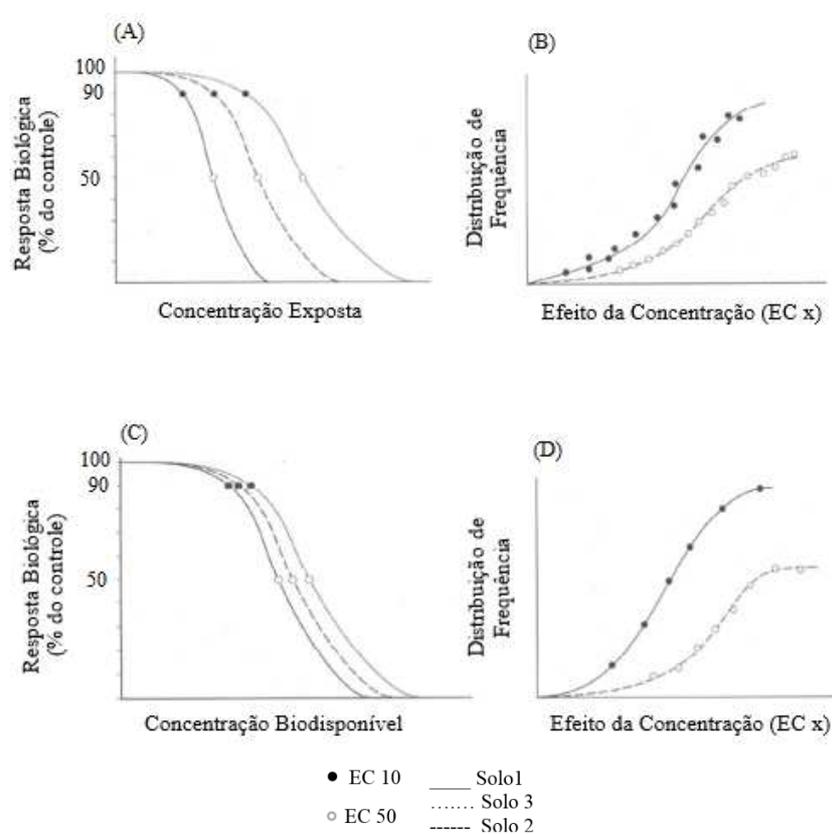


Figura 2 Esquema conceitual para derivar limites de solo provenientes de diferentes concentrações de metais nos solos

Na Figura 1A são expressas as respostas biológicas de uma determinada espécie em três solos diferentes, alterados com metal. Os parâmetros de

toxicidade, NOEC ou EC50, são mostrados, nesta Figura. Os pontos dos valores variam, porque as propriedades do solo variam ou porque o metal foi adicionado em momentos diferentes no solo. A Figura 1B ilustra as mesmas respostas, mas expressa as posições sobre as concentrações biodisponíveis (ou seja, tomando a diferença na biodisponibilidade em conta pelas extrações do solo, modelagem e normalização). A Figura 1C é uma distribuição cumulativa frequência dos pontos de toxicidade (EC10 ou EC50 em um banco de dados de toxicidade de um metal, representando diferentes espécies e dos solos; limites do solo são derivados da distribuição de um determinado percentual dos dados). A Figura 1D é a distribuição de frequência cumulativa dos mesmos dados médios por espécie e normalizados para a biodisponibilidade (isto é, os dados são normalizados em função das propriedades do solo relevantes de referência).

Vislumbra-se com o estudo de fitotoxicidade por chumbo no solo, portanto, a obtenção de uma ferramenta que possa servir para auxiliar a determinação de um valor orientador preventivo no solo, que já vem sendo utilizado com sucesso em alguns países, para a detecção de chumbo em concentrações nocivas ao meio, ou para aprimorar informações sobre o gerenciamento de áreas contaminadas por chumbo.

Encontram-se estudos na literatura nacional, diversos trabalhos relacionados a metais pesados e sua relação solo- planta- ambiente, a citar: fitotoxicidade aguda e crônica em culturas agrônomicas, como alface, milho, sorgo, forragens, soja, feijão, brássicas, dentre outras, há estudos na detecção de metais pesados em fertilizantes, trabalhos em recuperação de áreas contaminadas pela atividade mineraria, contudo não há metodologias padronizadas para estudo das relações citadas. Conforme apresentado no Capítulo II, uma maneira de se avaliar o potencial fitotoxicológico é por meio da determinação de valores de EC's. Os intervalos de EC50 encontrados na literatura para solos da Europa contaminados por chumbo são variáveis. Segundo Checkai, Genderen e Sousa

(2013), ao avaliar as seguintes concentrações de chumbo: 0,10, 20, 45, 100, 200, 450, 1000, 2000, 4500 e 10000 mg/kg, os intervalos de EC50 podem ser mínimo de 40 mg/kg, médio de 1995 mg/kg e máximo de 9000 mg/kg.

## **2.8 Ensaios com organismos do solo**

No Brasil os ensaios de avaliação da ecotoxicidade são requeridos pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis do Ministério do Meio Ambiente – IBAMA, para registro e comercialização das moléculas de agrotóxicos e utilizam algas, micro-organismos, minhocas, abelhas, microcrustáceos, peixes e aves (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA, 1996). Mas, com organismo especificamente do solo, somente o teste de toxicidade aguda para minhocas *Eisenia fetida* já foi normatizado no país, pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2007). Para realizar testes com demais organismos aceitam os procedimentos de protocolos da Organização Internacional para Padronização (ISO - International Organization for Standardization), da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD - Organization for Economic Co-operation and Development) e da Agência Americana de Proteção do Ambiente (EPA - Environmental Protection Agency). De acordo com Luo et al. (1999), os estudos de ecotoxicidade com organismos do solo são feitos para avaliar a toxicidade de poluentes ambientais e os possíveis riscos sobre os ecossistemas terrestres. O protocolo do teste de toxicidade aguda em minhocas (ABNT, 2007) dá a receita do solo artificial a ser usado e não utiliza solos naturais.

Várias investigações foram realizadas utilizando os testes de toxicidade da OCDE com minhocas para determinar as concentrações tóxicas

demetais em solos (EDWARDS; BOHLEN, 1996; SPURGEON; HOPKIN, 1995, 1996).

### 2.8.1 Organismos do solo

Os organismos do solo apresentam papel fundamental nos processos de decomposição da matéria orgânica, ciclagem de nutrientes e estruturação do solo (SWIFT et al., 1979), os quais são essenciais para o crescimento vegetal.

O teor em matéria orgânica contribui para o aumento da atividade microbiana do solo (DÜRING; GÄTH, 2002). Contudo a possibilidade da presença de agentes patogênicos, metais pesados e contaminantes orgânicos põe em risco, não só a sobrevivência e a reprodução dos organismos do solo (NATAL-DA-LUZ et al., 2009).

#### a) Minhocas

As minhocas pertencem à classe Oligochaeta e representam aproximadamente 80% da fração da biomassa de invertebrados edáficos (AQUINO et al., 2005; EDWARDS, 1996, 2004; RIGHI, 1997).

Dentre os invertebrados mais abundantes no sistema orgânico, destacam-se as minhocas, provavelmente pela melhor qualidade e maior oferta de matéria orgânica (EDWARDS; LOFT, 1977), estas desempenham um papel vital no funcionamento saudável do solo (EDWARDS; BATER, 1992). Elas são, portanto, os organismos adequados para avaliar a significância de altos níveis de contaminantes nos solos e do sucesso das técnicas de remediação aplicadas a solos contaminados.

Segundo Andréa (2014) as espécies de minhocas *Eisenia fetida* (Savigny, 1826) e *Eisenia andrei* (Bouché, 1972) têm sido usadas como bioindicadores da poluição do solo porque exibem alterações em resposta à

contaminação, são facilmente encontradas no solo, toleram doses subletais do contaminante e estão na base de teias alimentares, podendo servir de alimento para outros organismos. Além de ficarem em contato direto com os contaminantes ali presentes e ingeri-los junto com as partículas do solo, segundo Reinecke e Reinecke (2007) algumas espécies de minhocas podem sentir a presença de produtos químicos por meio de receptores existentes na superfície do seu corpo.

Dentre os organismos de solo, as minhocas compreendem de 40% a 90% da biomassa de macrofauna da maioria dos ecossistemas tropicais (FRAGOSO et al., 1999). A sua importância é imensa visto que têm papel destacado na formação do solo; e são organismos da base de várias teias alimentares, indicando o potencial de contaminação dos organismos que se alimentam delas; são importantes na decomposição de resíduos de plantas e reciclagem de nutrientes da matéria orgânica; na formação do húmus e de agregados de solo, onde a atividade biológica é mais intensa; no melhoramento da estrutura, fertilidade, porosidade e capacidade de infiltração, drenagem e retenção de água, ar e também no transporte de microrganismos e nutrientes do solo por meio dos canais formados pela escavação e pelos seus deslocamentos no solo (INGHAM, 2013).

A quantidade e a qualidade da matéria orgânica têm forte influência sobre a comunidade das minhocas, pois é a matéria orgânica (restos vegetais) a principal fonte de alimento e ingerida em grandes quantidades. Logo processos que aceleram a decomposição da matéria orgânica ou solos com baixo teor, são favoráveis a uma baixa população de minhocas.

Segundo ISO (1996) e Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - SEBRAE (2006), ambientes quentes e úmidos (não muito molhados), pH não excessivamente ácido, temperatura = entre 17 ° e 22 °C e a aeração intensa do solo, são os preferíveis pelas minhocas.

#### b) Colêmbolos

Os colêmbolos (Classe insecta, Subclasse Apterygota) constituem juntamente com os ácaros a maior parte da mesofauna edáfica. São animais de tamanho reduzido (0,5 a 5 mm). Apresenta alta capacidade reprodutiva, constituindo uma importante fonte de alimento para predadores como aranhas, coleópteros e ácaros. A população de colêmbolos pode variar de acordo com vários aspectos como a espessura do horizonte orgânico, proteção do solo, espécies cultivadas e microclima, macroporosidade do solo e disponibilidade de alimento e requerem umidade no solo entre 40 e 70%. Os colêmbolos são organismos da mesofauna, os quais colaboram na humificação, redistribuem a matéria orgânica, estimulam a atividade microbiana, entre outros benefícios (MORSELLI, 2007; NATAL-DA-LUZ; RIBEIRO; SOUSA, 2004). Segundo Spurgeon, Hopkin e Jones (1994) a reprodução dos colêmbolos mostra nenhuma relação clara com o pH do solo. Já Sandifer e Hopkin (1996) verificaram que a reprodução de colêmbolos não ocorreu em pH 5,0 e 4,5 em concentrações de Pb no solo a partir de 8000 µg/g.

Colêmbolos, assim como outros macroorganismos necessitam de alimentos para viver, principalmente carbono e nitrogênio que estão presentes na palhada das culturas e no esterco de animais. Em função disso, é importante que o solo tenha um determinado teor de matéria orgânica para fornecer os alimentos e energia que os micróbios precisam para viver (PAULUS et al., 2001).

Na literatura trabalhos de pesquisa têm focado os colêmbolos em relação ao impacto de metais pesados no solo, efeitos residuais de defensivos agrícolas e como bioindicadores das condições hídricas do solo (KISS; BAKONYI, 1992; PHILLIPS; KUPERMAN; CHECKAI, 2002; THOMPSON; GORE, 1972).

Como resultado de sua importância ecológica, os colêmbolos e as minhocas são candidatos para serem utilizados para se avaliar níveis tóxicos de chumbo.

Segundo Andersen (1999) a fauna do solo colabora na sua regeneração e traz benefícios para as plantas, por meio de uma maior disponibilidade de nutrientes e pelo aumento de inimigos naturais. Neste sentido, é possível dizer que a densidade populacional de colêmbolos e minhocas é um dos componentes importantes da qualidade biológica do solo. Por este motivo, torna-se indispensável avaliar o comportamento destes organismos em áreas alteradas por atividades antrópicas.

Efeitos comuns para os organismos do solo podem ser semelhante ou mais forte ou mais fraca do que o esperado a partir dos efeitos da exposição a substâncias químicas simples, dependendo de fatores tais como a natureza dos produtos químicos na mistura, a variação de vias de exposição e as gamas de sensibilidade dos organismos receptores (DE ZWART; POSTHUMA, 2005).

## **2.9 Solos e plantas representativas no Estado de Minas Gerais**

De acordo com o mapa de solos do Estado de Minas Gerais (FEAM, 2010) e com os relatórios do Projeto Solos de Minas da FEAM, cerca de 70% dos solos mineiros são correspondentes àqueles muito intemperizados, sendo os Latossolos a classe mais representativa do Estado de Minas Gerais cobrindo 57% da área. Em segundo lugar, com 17% vêm os Cambissolos.

Os Latossolos normalmente estão situados em relevo plano a suavemente ondulado, com declividade que raramente ultrapassa 7%, o que facilita a mecanização. São profundos (normalmente a profundidade ultrapassa os 2 metros), de alta a baixa saturação por bases e atividade química da fração argila, formados por uma mistura, em que predominam óxidos hidratados de ferro e/ou

alumínio, ou argilo-minerais 1: 1, porosos, bem drenados, bem permeáveis mesmo quando muito argilosos, friáveis e de fácil preparo (KER et al., 2012). Estas características fazem com que esta classe de solo seja bastante utilizada para cultivos com culturas anuais, perenes, pastagens e reflorestamento. Segundo Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2014) no Cerrado, os Latossolos ocupam praticamente todas as áreas planas a suave-onduladas, sejam chapadas ou vales. Ocupam ainda as posições de topo até o terço médio das encostas suave-onduladas, típicas das áreas de derrames basálticos e de influência dos arenitos.

Cambissolos apresentam uma heterogeneidade de matéria de origem, da forma de relevo e das condições climáticas, as características desses solos variam de um local para outro (KER et al., 2012). Assim, essa classe comporta com solos fortemente até imperfeitamente drenados, rasos a profundos. Estes são solos "jovens" que possuem minerais primários e altos teores de silte até mesmo nos horizontes superficiais. O alto teor de silte e a pouca profundidade fazem com que estes solos tenham permeabilidade muito baixa.

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB (2013), Minas Gerais é o segundo Estado brasileiro com maior área plantada com Feijão, tendo apresentado nas safras de 2012/2013, 427,4 (em mil ha). Além disso, o feijão está presente diariamente na alimentação dos brasileiros. Para o mesmo período de safra, Minas se destaca como o terceiro estado com a maior área plantada com milho no Brasil, ocupando o terceiro lugar com 1.254,6 (em mil ha). Segundo IBGE/LSPA Novembro/2013 de todos os grãos produzidos em Minas Gerais o milho é o cereal mais produzido com 61,7% (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2013).

### 3 METODOLOGIA GERAL

#### 3.1 Critérios para seleção dos solos, caracterização e amostragem

Os experimentos foram realizados em amostras de dois solos que ocorrem em maiores porcentagens e Uso no Estado de Minas Gerais. Estes solos foram selecionados em observância ao mapa de solos do Estado de Minas Gerais (FEAM, 2010) e aos relatórios do Projeto Solos de Minas da FEAM, para os parâmetros classe de solo e mineralogia.

Os solos selecionados para serem utilizados no experimento foram escolhidos por apresentarem os seguintes critérios: baixo teor de metais (abaixo do valor de referência de qualidade – VRQ; baixo teor de matéria orgânica [conteúdo de carbono não excede 1,5% (3% do conteúdo de matéria orgânica)]; mineralogia similar à mineralogia predominante no estado de Minas Gerais; textura média; pH adequado de modo a minimizar os efeitos de adsorção de chumbo no solo. Seguindo essas premissas foram utilizados:

- a) Latossolo Vermelho – Amarelo distrófico textura média fase floresta tropical subperenifólia (LVAd) proveniente do município de Itumirim – MG (coordenadas UTM, SAD 69, Zona 23 K, 0521.209, 7646.209).
- b) Cambissolo Háplico Tb distrófico típico (CXbd) (coordenada UTM 23K 0501439 e 7652434 NW a 881 m de altitude) proveniente do campus da Universidade Federal de Lavras – Lavras, MG.

As amostras de solos foram coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade, sob vegetação natural não antropizada, livre de adubação com fertilizantes ou agroquímicos nos últimos cinco anos. Essas amostras foram

destorroadas, secas ao ar e passadas em peneira com malha de cinco mm de abertura. Posteriormente foram tomadas subamostras dos diferentes materiais de solos, passadas em peneira de dois mm de abertura e realizadas a caracterização física e química da fração terra fina seca ao ar (TFSA). Estas atividades foram realizadas no Departamento de Ciências dos solos da Universidade Federal de Lavras.

A granulometria dos solos foi determinada pelo método da pipeta (DAY, 1965) empregando-se Na OH 0,1 mol/L como dispersante químico e agitação rápida, sendo a fração areia (2- 0,03 mm) separada por meio de peneira, os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 Valores de textura e classificação textural (CT) de CXbd e LVAd, retiradas na camada de 0 a 20 cm de profundidade

Parâmetros físicos do solo	LVAd	CXbd
Argila (%)	23	46
Areia (%)	74	35
Silte (%)	3	19
CT	Franco Argilo Arenoso	Argila Arenosa

\*Análises realizadas no Laboratório de Física do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

O pH em água, Ca, Mg, Al, P, K, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados conforme EMBRAPA (1997), sendo o Ca, Mg e Al extraídos com KCl 1 mol/L, e P, K e os micronutrientes catiônicos pelo HCl 0,05 mol/L + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol/L (Mehlich 1). Também foram determinados a acidez potencial (H+Al) e carbono orgânico, conforme Rajj et al. (1987). O fósforo remanescente foi determinado conforme Alvarez et al. (2000).

A Tabela 6 mostra os teores médios dos parâmetros químicos para o LVAd e CXbd, e a Tabela 5 apresenta a textura dos solos estudados.

Tabela 6 Características químicas de amostras de material dos solos utilizados, retirados na camada de 0 a 20 cm de profundidade

Características*	LVAd	CXbd
pH (H <sub>2</sub> O)	4,8	5,3
P mehlich (mg/dm <sup>-3</sup> )	1,1	2,6
P-rem (mg/dm <sup>-3</sup> )	26,6	20,9
K (mg dm <sup>-3</sup> )	32,0	34
Ca (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,3	1,6
Mg (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,1	0,4
Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,6	0,5
H + Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	4,5	4,0
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,5	2,1
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	1,6	2,9
V(%)	9,6	34,0
t (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,1	2,6
T (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	5,00	6,1
m (%)	55,5	19,3
S (mg dm <sup>-3</sup> )	9,9	5,9
Zn (mg dm <sup>-3</sup> )	0,5	2,8
B (mg dm <sup>-3</sup> )	0,2	0,2
Fe (mg dm <sup>-3</sup> )	41,6	121,3
Mn (mg dm <sup>-3</sup> )	4,1	18,6
Cu (dag kg <sup>-1</sup> )	0,5	0,8

\*Análises realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFPA e interpretação de acordo com Ribeiro et al. (1999).

As concentrações de metais foram determinadas de acordo com o método USEPA 3051 A (USEPA, 1999), conforme requerido na Resolução Conama 420 de 2009. As amostras de solo foram suavemente trituradas com um almofariz de porcelana. Neste método, três repetições de 0,5 g de solo foi digerido em 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e 5 ml de água tridestilada, em frascos de Teflon hermerticamente fechados, aquecidos em forno de micro-ondas, por

10 minutos. Para a caracterização do solo foram realizadas leituras dos elementos Pb, Cd, Zn, determinados em espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetileno análise (AAS; A Analyst 300, Perkin-Elmer). Para verificar a qualidade desta análise, foi utilizado como material de referência BCR 142 R, certificado pela Community Bureau of Reference, Simple Identification N° 0640, e as concentrações de metais foram entre 90% e 110% dos valores de referência certificados. Todas as análises foram consideradas válidas apenas quando o controle de qualidade recuperação padrão ocorreu entre 80% e 115%.

Os teores médios de elementos-traços para cada solo constam no Quadro 1, relacionando-os com os valores de referência de qualidade (VRQ).

Amostra	Zn	Cd	Pb
	----- mg/kg de solo seco -----		
LVAd	4,38	0,23	7,58
CXbd	12,59	0,16	16,87
Valores Orientadores			
VRQ <sup>(2)</sup>	46,5	<0,4	19,5
VI Agrícola <sup>(3)</sup>	450	3	180
VI Residencial	1000	8	300
VI Industrial <sup>(5)</sup>	2000	20	900

Quadro 1 Análise dos teores semitotais de elementos-traço (USEPA 3051A) das amostras <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Valores certificados do padrão BCR 142. <sup>(2)</sup> Valor de Referência de Qualidade. <sup>(3)</sup> Valor de Investigação Agrícola. <sup>(4)</sup> Valor de Investigação Residencial <sup>(5)</sup> Valor de Investigação Industrial. Fonte: Minas Gerais (2010).

Os atributos mineralógicos dos solos foram os adotados pelos trabalhos realizados por Silva (2003) e Souza (2005). Na fração argila, foram quantificados caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) mediante Análise Termo-Diferencial (ATD), sendo as amostras da mesma fração submetidas à Difração de raios-X (método de pó) (KLUG; ALEXANDER, 1974). Os óxidos foram determinados

pelo ataque sulfúrico ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) segundo EMBRAPA (1997). Os valores da caracterização mineralógica encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 Atributos mineralógicos e químicos de CXbd e LVAd na profundidade 0 a 20 cm

Solo	Ct	Gb	Ct/ (Ct +Gb)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
	----- g Kg <sup>-1</sup> -----			----- g Kg <sup>-1</sup> -----		
CXbd	330	190	0,63	239	33	223
LVAd	188	15,8	0,92	24,4	9,1	23,8

Ct: caulinita; Gb: gibbsita;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ : óxido do ataque sulfúrico.

### 3.2 Capacidade de retenção de água

A capacidade de retenção de água dos solos foi definida de acordo com a ISO 11268-2 (ISO, 1998) e ISO 17512-1.2 (ISO, 2006), para isso foi utilizado um tubo de plástico com fundo aberto conectado a um papel filtro preenchido com o solo até uma altura aproximada de 5 cm. Em um recipiente contendo água destilada submergiu-se o tubo gradualmente até o ponto em que a água atinja a superfície do solo de modo que não atinja o solo pela borda superior do tubo; as amostras foram deixadas nesta condição pelo período de 3 horas e posteriormente foram levadas a um recipiente com areia contendo altura de aproximadamente 5 cm por 2 horas para ocorrer o processo de drenagem gravitacional, e após este período as amostras foram pesadas em balança de precisão e levadas a estufa com temperatura constante de 105 °C por 17 horas, os dados foram utilizados. Após a determinação da capacidade máxima de retenção de água, as amostras coletadas a campo e o SAT foram corrigidas com água destilada até atingirem 50% desta capacidade.

Para calcular a capacidade máxima de campo do solo utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{WHC} = \frac{S-T-D}{D} \times 100$$

Onde:

S = substrato saturado de água + massa de tubo + massa de papel de filtro;

T = tara (massa de papel de filtro + massa do tubo);

D = massa seca de substrato;

Os valores encontrados para a capacidade de retenção de água do LVAD e do CXbd encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 Capacidade de Retenção de Água dos solos estudados

Solo	Capacidade de Retenção de Água (%)
CXbd	59
LVAd	40

### 3.3 Determinação do valor de Prevenção

Mediante as referências e experiências internacionais, a sugestão metodológica para obter o valor de prevenção para solos de Minas Gerais é encontrar valores de EC50 e EC20 para cada concentração teste em solos do Estado de Minas Gerais, utilizando espécies de plantas e organismos do solo recomendadas pelas normas internacionais e que ao mesmo tempo sejam representativas no estado. Após os EC50 determinados, calcular o valor de HC5 e HC50 para cada meio (classe de solo) avaliado.

A vantagem desta abordagem em se ter diferentes ECx e HCx é que com o mesmo conjunto de dados originais se pode derivar valores mais ou menos restritivos considerando o nível de proteção pretendido para diferentes usos de solo e que podem ser utilizados como diferentes valores orientadores. Por exemplo, podem derivar-se valores de HC5 que podem atuar como um parâmetro para que se obtenham valores de prevenção ou derivar HC50 e que podem atuar como valores de intervenção requerendo, por exemplo, ações corretivas. Ou seja, com a utilização desta abordagem, os órgãos ambientais possuem uma ferramenta que lhes permite derivar diferentes valores orientadores com diferentes finalidades. Algumas considerações são importantes:

Se a distribuição dos pontos de EC50 dos diferentes grupos de organismos testes (no caso plantas e organismos do solo) estiverem aproximadamente uniformes ao longo de toda uma curva gráfica, poderá ser determinado um valor único de HC5 ou HC50 para várias classes de solo.

Se a distribuição dos pontos de EC50 dos diferentes grupos de organismos testes (no caso plantas e organismos do solo) não estiverem uniforme ao longo de toda uma curva gráfica, deverão ser determinados valores de HC5 para cada classe de solo, pois unir organismos diferentes na mesma curva de sensibilidade pode resultar no cálculo de um HC5 que exclua um grupo inteiro de organismos.

Como os valores de HC5 são mais protetores que HC50, estes se tornam passíveis de serem utilizados, para estabelecer o valor de VP.

Após os HC5 estabelecidos, estes serão somados ao valor de referência de qualidade (VRQ) por meio das equações 1 ou 2:

$$VP = VRQ + HC5 \text{ (produzido por EC50)} \quad (1)$$

$$VP = VRQ + HC5 \text{ (produzido por EC20)}. \quad (2)$$

Os valores de EC50 e HC50 poderão ser determinados por meio de modelos estatísticos.

#### **4 CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Considerando que áreas contaminadas podem causar riscos à saúde humana, plantas e demais organismos; considerando que os valores de prevenção adotados pela FEAM para solos do Estado de Minas Gerais, até o momento são aqueles estabelecidos pela resolução CONAMA nº 420, que adotaram os valores da CETESB para solos de São Paulo; considerando que Minas Gerais poderá se tornar o estado pioneiro para o estabelecimento de metodologia e do valor de prevenção; considerando que artigo 11 da Resolução CONAMA 420/2009 permite a revisão dos valores de prevenção e investigação dos solos par para níveis estaduais ou regionais; faz-se necessário o estabelecimento de valor de prevenção para solos contaminados, em especial para o Chumbo no Estado de Minas Gerais.

## REFERÊNCIAS

ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation exchange materials. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v. 32, p. 271-183, 1981.

ADRIANO, D. C. et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, n. 2, p. 121-142, Jan. 2004.

AGÊNCIA DE SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E REGISTRO DE DOENÇA.

**Perfil toxicológico para o chumbo**. Disponível em:

<<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp13.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2013.

ALEXANDRINO, R. C. S. et al. Interação das áreas contaminadas e o direito de uso da água no Estado de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 16.; ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 17., 2010, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Água Subterrânea, 2010. p. 1-10.

ALEXANDRINO, R. C. S. et al. Investigação da concentração natural de Pb em solos do Estado de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. p. 1-4.

ALVARENGA, P. **Utilização de resíduos orgânicos biodegradáveis na remediação de solos degradados por atividades mineiras**. 2009. 99 p. Tese (Doutorado em Engenharia do Ambiente) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

ALVAREZ, V. H. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 27-32, jan./mar. 2000.

ALVES, J. do C. et al. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 3, p. 1329-1336, jun. 2008.

ANDERSEN, A. Plant protection in spring cereal production with reduced tillage: II., pests and beneficial insects. **Crop Protection**, Guildford, v. 18, n. 10, p. 651-657, Dec. 1999.

ANDRÉA, M. M. **Bioindicadores ecotoxicológicos de agrotóxicos**. São Paulo: Biológico, 2008. (Comunicado Técnico, 83). Disponível em: <[http://www.biologico.sp.gov.br/artigos\\_ok.php?id\\_artigo=83#](http://www.biologico.sp.gov.br/artigos_ok.php?id_artigo=83#)>. Acesso em: 2 fev. 2014.

ARAÚJO, W. S. et al. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 1, p. 17-27, 2002.

ASSCHE, F. van; CLIJSTERS, H. A biological test system for the evaluation of the phytotoxicity of metal-contaminated soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 66, n. 2, p. 157-172, Aug. 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15537**: ecotoxicologia terrestre: ecotoxicidade aguda: método de ensaio com minhocas. Rio de Janeiro, 2007. 11 p.

BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, Monticello, v. 3, p. 643-654, 1981.

BERRY, W. L. Plant factors in influencing the use of plant analysis as a tool for biogeochemical prospecting. In: CARLISLE, D. et al. (Ed.). **Mineral exploration: biological systems and organic matter**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1986. p. 13-32.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 47 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

BLAYLOCK, M. J. et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 31, n. 27, p. 860-865, Feb. 1997.

BOSSO, A.; TAGLIAFERRI, S.; ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.

BRECKLE, S. W. Growth under stress: heavy metals. In: WAISEL, Y.; ESHEL, A.; KAFKATI, U. (Ed.). **Plant roots: the hidden half**. New York: Wiley, 1991. p. 351-357.

CAIRES, S. M. D. E. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade.** 2009. 270 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **A protocol for the derivation of Environmental and Human Health soil quality guidelines.** Winnipeg, 2006. 186 p.

CARVALHO, F. M. et al. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Publica**, Washington, v. 13, n. 1, p. 9-24, 2003.

CHECKAI, R.; GENDEREN, E. van; SOUSA, P. **Deriving site-specific clean up criteria to protect ecological receptors (plants and soil invertebrates) exposed to soil contaminants via the direct contact exposure pathway.** Washington: Army Edgewood Chemical Center, 2013. 31 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, v. 115, n. 227, p. 22-23, 3 dez. 2005. Seção 1.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 387/2010/P, de 20 de dezembro de 2010. Dispõe sobre os procedimentos para licenciamento de fábricas de baterias chumbo ácido elaborado na câmara ambiental do setor de processamento de chumbo. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, v. 120, n. 243, p. 47, 2010. Seção 1. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/institucional/do/2010/DD\\_387\\_DO.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/institucional/do/2010/DD_387_DO.pdf)>. Acesso em: 10 dez. 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2001. 14 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: safra 2012/2013, décimo levantamento, julho de 2013.**

Disponível em:

<[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13\\_07\\_09\\_09\\_04\\_53\\_boletim\\_graos\\_junho\\_\\_2013.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_07_09_09_04_53_boletim_graos_junho__2013.pdf)>. Acesso em: 1 dez. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

CORDEIRO, R. et al. Subnotificação de acidentes do trabalho não fatais em Botucatu, SP. **Revista Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 39, n. 2, p. 254-260, abr. 2005.

COTTA, J. A. O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR**. 2003. 116 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CROMMENTUIJN, T. et al. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 60, n. 2, p. 121-143, Oct. 2000.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical and mineralogical properties including statistics of measurement and sampling, part 1**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 545-567.

DE ZWART, D.; POSTHUMA, L. Mixture toxicity for ecological communities: a proposed methodology. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 24, n. 4, p. 2665-2676, Sept. 2005.

DURING, R. A.; GATH, S. Tillage effects on the accumulation of polychlorinated biphenyls in biosolidamended soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Tharandt, v. 165, n. 3, p. 249-373, June 2002.

EDWARDS, C. A.; BATER, J. E. The use of earthworms in environmental management. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 24, n. 12, p. 1683-1689, Dec. 1992.

EDWARDS, C. A.; BOHLEN, P. J. **Biology and ecology of earthworms**. London: Chapman & Hall, 1996. 85 p.

EDWARDS, C. A.; LOFTY, J. R. **Biology of earthworms**. New York: J. Wiley, 1977. 333 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Agência de informação Bioma Cerrado**. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01\\_96\\_10112005101956.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_96_10112005101956.html)>. Acesso em: 2 fev. 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **Guidance on information requirements and chemical safety assessment**: characterisation of dose [concentration]: response for environment European Chemicals Agency. Helsinki, 2008a. Disponível em: <[http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information\\_requirements\\_r10\\_en.pdf](http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r10_en.pdf)>. Acesso em: 3 dez. 2013.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **Guidance on information requirements and chemical safety assessment**: environmental risk assessment for metals and metal compounds. Helsinki, 2008b. Disponível em: <[http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information\\_requirements\\_r7\\_13\\_2\\_en.pdf](http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r7_13_2_en.pdf)>. Acesso em: 3 dez. 2013.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: ESAL/FAEPE, 2004. 183 p.

FEAM publica o mapa dos solos do Estado. Disponível em: <<http://www.feam.br/noticias/1/950-feam-publica-mapa-dos-solos-do-estado>>. Acesso em: 28 nov. 2013.

FITZGERALD, E. J. Copper and lead concentrations in salt marsh plants on the Suir Estuary, Ireland. **Environmental Pollution**, Barking, v. 123, n. 1, p. 67-74, May 2003.

FRAGOSO, C. et al. A survey of tropical earthworms: taxonomy, biodegraphy and environmental and environmental plasticity. In: LAVELLE, P.; BRUSSAARD, L.; HENDRIX, P. E. (Coord.). **Earthworm management in tropical agroecosystems**. Oxon: CAB International, 1999. p. 1-25.

FUJIKWA, Y.; FUKUI, M.; KUDO, A. Vertical distributions of trace metals in natural soil horizons from Japan: part 1, effect of soil types. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 124, n. 127, p. 1-21, Nov. 2000.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Inventário de áreas suspeita de contaminação e contaminadas do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2010a. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/inventario/areascontaminadas2010/inventario\\_de\\_reas\\_suspeitas\\_e\\_contaminadas\\_2010.pdf](http://www.feam.br/images/stories/inventario/areascontaminadas2010/inventario_de_reas_suspeitas_e_contaminadas_2010.pdf)>. Acesso em: 21 set. 2013.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Inventário de áreas suspeita de contaminação e contaminadas do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/arquivos/areas\\_contaminadas/2013/inventario\\_ac\\_2013.pdf](http://www.feam.br/images/stories/arquivos/areas_contaminadas/2013/inventario_ac_2013.pdf)>. Acesso em: 7 jan. 2014.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Mapa de solos do Estado de Minas Gerais: legenda expandida**. Belo Horizonte, 2010b. 49 p.

GOPAL, R.; RIZVI, A. H. Excess lead alters growth, metabolism and translocation of certain nutrients in radish. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, n. 9, p. 1539-1544, Feb. 2008.

GURER-ORHAN, H.; SABIR, H. U.; OZGUMES, H. Correlation between clinical indicators of lead poisoning and oxidative stress parameters in controls and lead-exposed workers. **Journal of Toxicology**, New York, v. 195, n. 15, p. 147-154, Feb. 2004.

HALLIWELL, B. Biochemistry of oxidative stress. **Biochemical Society Transactions**, London, v. 35, p. 1147-1150, Nov. 2007.

HARTER, R. D. Effect of soil-pH on adsorption of lead, Copper, Zinc, and Nickel. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 47-51, 1983.

HU, H. et al. Fetal lead exposure at each stage of pregnancy as a predictor of infant mental. **Environmental Health**, London, v. 114, n. 11, p. 1730-1735, Nov. 2006.

INGHAM, E. R. **The soil biology primer**. Disponível em: <[http://soils.usda.gov/sqi/concepts/soil\\_biology/fw&soilhealth.html](http://soils.usda.gov/sqi/concepts/soil_biology/fw&soilhealth.html)>. Acesso em: 4 set. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Perfil do agronegócio mineiro, novembro/dezembro de 2013**. Disponível em: <[http://www.agricultura.mg.gov.br/images/files/perfil/perfil\\_minas1.pdf](http://www.agricultura.mg.gov.br/images/files/perfil/perfil_minas1.pdf)>. Acesso em: 20 dez. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Portaria Normativa IBAMA nº 84**, de 15 de outubro de 1996. Brasília, 1996. Disponível em: <[http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria\\_84.pdf](http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf)>. Acesso em: 8 jan. 2010.

INTERNATIONAL COUNCIL ON METALS AND THE ENVIRONMENT. **Hazard classifications of metals in abundance toxicity classification**. Ottawa, 1997. 38 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11268-2**: soil quality: effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*): part 2, determination of effects on reproduction. Geneva, 1996. 15 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11268-2**: soil quality: effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*): part 2, determination of effects on reproduction. Geneva, 1998. Disponível em: <[http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=20993](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=20993)>. Acesso em: 10 jan. 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 22030**: soil quality: biological methods: chronic toxicity in higher plants. Geneva, 2011. 18 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/DIS 17512-1.2**: draft, soil quality: avoidance test for testing the quality of soils and effects of chemicals on behavior: part 1, test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*). Geneva, 2006. 26 p.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY.

**Environmental health criteria:** inorganic lead. Geneva, 1995. 165 p.

JOHNSON, F. M. The genetic effects of environmental lead mutation research. **Reviews in Mutation Research**, Amsterdam, v. 410, n. 2, p. 123-140, Apr. 1998.

KABATA-PENDIAS, A. **Soil-plant transfer of trace elements:** an environmental issue. Amsterdam: Geoderma, 2004. 149 p.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants.** 4<sup>th</sup> ed. Boca Raton: CRC, 2011. 467 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Boca Raton: CRC, 1984. 315 p.

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton: CRC, 1992. 365 p.

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

KER, J. C. et al. Elementos traços em Latossolos Roxos desenvolvidos de diferentes materiais de origem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., 1993, Goiânia. **Resumos...** Goiânia: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 1993. p. 319-320.

KER, J. C. et al. **Pedologia fundamentos.** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 343 p.

KISS, I.; BAKONYI, G. Guideline for testing the effects os pesticides on *Folsomia candida* Willem (Collembola): laboratory test. **West Palaeartic Regional Section**, Zurich, v. 15, n. 3, p. 131-137, Sept. 1992.

KLUG, H. P. **X-ray diffraction procedures for pycrystalline and amorphous materials.** New York: J. Wiley, 1974. 716 p.

KOMÁREK, M. et al. Lead isotopes in environmental sciences: a review. **Environment International**, New York, v. 34, n. 4, p. 562-577, May 2008.

KOPITTKE, P. M. et al. Toxic effects of  $Pb^{2+}$  on the growth and mineral nutrition of signal grass (*Brachiaria decumbens*) and Rhodes grass (*Chloris gayana*). **Plant and Soil**, The Hague, v. 300, p. 127-136, Aug. 2007.

KOSOBROUKHOV, A.; KNYAZEVA, I.; MUDRIK, V. Plantago major plants responses to increase content of lead in soil: growth and photosynthesis. **Plant Growth Regulation**, Dordrecht, v. 42, p. 145-151, Oct. 2004.

LANE, S. D.; MARTINS, E. S. Ahistochemical investigation of lead uptake in *Raphanus sativus*. **New Phytologist**, Cambridge, v. 79, p. 281-286, 1977.

LEE, S. Z. et al. Absorption characteristics of lead onto soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 63, p. 37-49, 1988.

LI, J. et al. Risk assessment of heavy metal contaminated soil in the vicinity of a lead/zinc mine. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 17, n. 6, p. 881-885, Aug. 2005.

LI, X.; THORNTON, I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 16, n. 15, p. 1693-1706, Dec. 2001.

LINHAREAS, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 3, p. 291-299, mar. 2009.

LUO, Y. et al. Toxicological study of two novel pesticides on earthworm *Eisenia fetida*. **Chemosphere**, Oxford, v. 39, n. 13, p. 2347-2356, 1999.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 215 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 528 p.

MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 20, p. 92-98, maio 2005.

MARTINEZ, J. et al. Determination of the geochemical background in a metal mining site: example of the mining district of Linares, South Spain. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 94, p. 19-29, Sept. 2007.

MARTINEZ-LLADO, X. et al. Trace element distribution in topsoils in Catalonia: background and reference values and relationship with regional geology. **Environmental Engineering and Science**, Ottawa, v. 25, n. 6, p. 863-878, May 2008.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background: can we calculate it? **Environmental Geology**, Berlin, v. 39, n. 9, p. 990-1000, July 2000.

MCKENZIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 18, p. 61-73, 1980.

MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L. E.; MELLO, J. W. V. (Ed.). **Avaliação do resíduo alcalino do refino de bauxita como condicionador de solos e do estabelecimento de dendê nos tanques de estocagem**. Viçosa, MG: UFV, 1998. p. 45-57.

MICÓ, C. et al. **Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region**. New York: The Science of the Total Environment, 2007. 378 p.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental. **Deliberação Normativa COPAM nº 116**, de 27 de junho de 2008. Dispõe sobre a declaração de informações relativas à identificação de áreas suspeitas de contaminação e contaminadas por substâncias químicas no Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=7974>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental. **Deliberação Normativa COPAM nº 166**, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental; Conselho Estadual de Recursos Hídricos. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 02**, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

MOLNÁR, L.; FISCHER, E.; KÁLLAY, M. Laboratory studies on the effect, uptake and distribution of chromium in *Eisenia fetida* (Annelida, Oligochaeta). **Zoo Anz Journal**, Richmond, v. 223, p. 57-66, 1989.

MONNA, F. et al. Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province, Lower Saxony, Germany. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 68, n. 3, p. 201-210, Apr. 2000.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Revista Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 167-181, jun. 2004.

MORSELLI, T. B. G. A. **Biologia do solo**. Pelotas: UFPel, 2007. 145 p. Apostila.

NATAL-DA-LUZ, T. et al. The use of sewage sludge as soil amendment: the need for an ecotoxicological evaluation. **Journal of Soils and Sediments**, New York, v. 9, n. 3, p. 246-260, Apr. 2009.

NATAL-DA-LUZ, T.; RIBEIRO, R.; SOUSA, J. P. Avoidance tests with collembola and earthworms as early screening tools for site-specific assessment of polluted soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 23, n. 9, p. 2188-2193, Sept. 2004.

NATALE, W. et al. Resposta de mudas de goiabeira à aplicação de zinco 1. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 1, n. 3, p. 770-773, dez. 2002.

NATIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION COUNCIL. **Guideline on method to derive ecological investigation levels in contaminated soils, Schedule B5b**. Canberra, 2011a. 82 p.

NATIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION COUNCIL. **Guideline on soil quality guidelines for Arsenic, Chromium (III), Copper, DDT, Lead, Naphthalene, Nickel & Zinc, Schedule B5c**. Canberra, 2011b. 179 p.

OK, Y. S.; LIM, J. E.; MOON, D. H. Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells. **Environmental Geochemistry and Health**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 83-91, Feb. 2011.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Lead background and national experience with reducing risk**. Paris, 1993. 295 p.

PAIVA, H. P. et al. Influência de doses crescentes de chumbo sobre o teor e o conteúdo de nutrientes e de Pb em mudas de ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.). **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 27, n. 2, p. 151-158, fev. 2003.

PAIVOKÉ, A. E. A. Soil lead alters phytase activity and mineral nutrient balance of *Pisum sativum*. **Environmental and Experimental Botany**, Elmsford, v. 48, n. 1, p. 61-73, July 2002.

PAULUS, M. P. et al. Prefrontal, parietal, and temporal cortex networks underlie decision-making in the presence of uncertainty. **NeuroImage**, Orlando, v. 13, n. 3, p. 91-100, Nov. 2001.

PAYE, H. D. S. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, n. 6, p. 2041-2051, dez. 2010.

PATRICK, L. Lead toxicity, a review of the literature: part 1, exposure, evaluation, and treatment. **Alternative Medicine Review**, Napa, v. 11, n. 1, p. 2-22, Mar. 2006.

PELFRÊNE, A. et al. Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: a statistical modeling approach. **Environmental Pollution**, Barking, v. 160, n. 1, p. 8-130, Jan. 2011.

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. C.; MENEGUELLI, N. A. Avaliação dos teores totais de alguns elementos micronutrientes e metais pesados em alguns solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 1995, Viçosa, MG. **Resumos Expandidos...** Viçosa, MG: SBCS, 1995. p. 214-216.

PHILLIPS, C. T.; KUPERMAN, R. G.; CHECKAI, R. T. Toxicity of chemical-warfare agent HD to *Folsomia candida* in different soil types. **European Journal of Soil Biology**, Braunschweig, v. 38, n. 4, p. 281-285, June 2002.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001.

QIAN, J. et al. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, Barking, v. 91, n. 3, p. 309-315, Apr. 1996.

RAIJ, B. van et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 170 p.

REDDY, M. S.; BOUCHER, O. Aerosol optical depths and direct radiative perturbations by species and source type. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 32, p. 1-13, June 2005.

REINECKE, S. A.; REINECKE, A. J. Using biomarkers to study effects of chlorpyrifos on the earthworm *Aporrectodea caliginosa* in microcosms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 66, n. 12, p. 92-101, May 2007.

RIBEIRO-FILHO, M. R. et al. Poluição do solo e qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, n. 2, p. 453-464, maio 1999.

RIVM, C. et al. **Maximum permissible concentrations for metals, taking background concentrations into account**. Disponível em: <<http://www.rivm.nl/English>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

SALONEN, V.; KORRKANIEMI, K. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 22, n. 5, p. 906-918, May 2007.

SANDIFER, R. D.; HOPKIN, S. P. Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *Folsomia Candida* Willem, 1902 (Collembola) in a standard laboratory test system. **Chemosphere**, Oxford, v. 33, n. 12, p. 2475-2486, Dec. 1996.

SANTOS, G. C. G. et al. Pó de acearia como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, dez. 2002.

SEGANFREDO, M. A. Visualizando além dos benefícios, na análise do uso dos dejetos de animais como fertilizante. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVALÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 15., 2004, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: SBCS, 2004. 1 CD-ROM.

SEREGIN, I. V.; IVANIOV, V. B. Histochemical investigation of cadmium and lead distribution in plants. **Russian Journal of Plant Physiology**, Moscow, v. 44, p. 951-921, 1997.

SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Ponto de partida para início de negócio: criação de minhoca**. Belo Horizonte, 2006. 58 p. Disponível em <[http://www.dce.sebrae.com.br/bte/bte.nsf/01BBBCFAAE279CC183256F660045F51C/\\$File/NT000A2122.pdf](http://www.dce.sebrae.com.br/bte/bte.nsf/01BBBCFAAE279CC183256F660045F51C/$File/NT000A2122.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2014.

SHARMA, K.; REUTERGARDH, L. B. Exposure of preschoolers to lead in the Makati area of Metro Manila, the Philippines. **Environmental Research**, New York, v. 83, n. 3, p. 322-332, July 2000.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Journal of Plant Physiology**, New Delhi, v. 17, n. 1, p. 35-52, Aug. 2005.

SILVA, A. M. **Erosividade, erobilidade e perdas por erosão em Cambissolo e Latossolo sob chuva natural**. 2003. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

SOUZA, A. F. et al. **Avaliação de doses de molibdato de sódio em solução aquosa na germinação de sementes de alface**. Brasília: EMBRAPA Hortaliças, 1998. Disponível em: <<http://www.cnph.embrapa.br/pa/pa20.html>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

SOUZA, R. F. **Dinâmica de fósforo em solos sob influência da calagem e adubação orgânica, cultivados com feijoeiro**. 2005. 72 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

SPIVEY, A. The weight of lead: effects add up in adults. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 115, n. 1, p. A30-A36, Jan. 2007.

SPURGEON, D. J.; HOPKIN, S. P. The effects of metal contamination on earthworm populations around a smelting works: quantifying species effects. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 4, n. 2, p. 147-160, Sept. 1996.

SPURGEON, D. J.; HOPKIN, S. P. Extrapolation of the laboratory-based OECD earthworm toxicity test to metal-contaminated field sites. **Ecotoxicology**, New York, v. 4, n. 5, p. 190-205, Mar. 1995.

SPURGEON, D. J.; HOPKIN, S. S.; JONES, D. T. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, Barking, v. 84, n. 4, p. 123-130, Nov. 1994.

STEFANOV, K. et al. Effects of lead ions on the phospholipid composition in leaves of *Zea mays* and *Phaseolus vulgaris*. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v. 147, n. 2, p. 243-246, Feb. 1995.

STEINNES, E. et al. Quantification of pollutant lead in forest soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 69, n. 4, p. 1399-1404, Aug. 2005.

STEVENSON, F. J.; COLE, M. A. **Micronutrients and toxic metals**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: J. Wiley, 1999. 43 p.

SU, Y.; YANG, R. Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, North-west China. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 98, n. 3, p. 57-64, Sept. 2008.

SWIFT, M. J.; HEAL, O. W.; ANDERSON, J. M. **Decomposition in terrestrial ecosystems**. London: Blackwell Scientific, 1979. 372 p.

THOMPSON, A. R.; GORE, F. L. Toxicity of twenty-nine insecticides to *Folsomia candida*: laboratory studies. **Journal of Economic Entomology**, Berkeley, v. 65, p. 1255-1259, 1972.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidance for developing ecological soil screening levels: OSWER directive 9285.7-55**. Washington, 2005. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/>>. Acesso em: 3 dez. 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Microwave assisted acid digestion of sediments sludges, soils, and oils: EPA SW 846 3051a**. Washington, 1999. 24 p.

VAN-CAMP, L. et al. **Reports of the technical working groups established under the thematic strategy for soil protection**. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2004. 872 p.

VERBRUGGEN, E. M. J.; POSTHUMUS, R.; VAN WEZEL, A. P. R. **Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for soil, sediment and (ground) water: updated proposals for first series of compounds**. Neatherlands: RIVM, April 2001. 263p. (RIVM report 711701 020) 2001.

VERNA, S.; DUBEY, R. S. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. **Plant Science**, Shannon, v. 164, n. 4, p. 645-655, Apr. 2003.

VISSER, W. J. F.; VISSER, W. J. F. **Contaminated land policies in some industrialized countries**. 2<sup>nd</sup> ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 1994. 149 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria 134: cadmium**. Geneva, 1992. 341 p.

ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P.; MERRINGTON, G. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment. **Environmental Pollution**, Barking, v. 148, n. 1, p. 221-229, July 2007.

ZHAO, Y. F. et al. Spatial distribution of heavy metals in agricultural soils of an industry-based peri-urban area in Wuxi, China. **Pedosphere**, Bethesda, v. 17, n. 1, p. 44-51, Feb. 2007.

ZIMDAHL, R. L.; SKOGERBOE, R. D. Behavior of lead in soil. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 11, p. 1200-1207, 1977.

## **CAPÍTULO 2 Fitotoxicidade de solos de Minas Gerais contendo chumbo**

### **RESUMO**

Ensaio de fitotoxicidade possibilitam entender como as plantas se comportam quando submetidas a solos com diferentes concentrações de elementos químicos. Consequentemente, o entendimento das respostas às plantas em relação à concentração que promove redução de parâmetros fisiológicos das plantas é fundamental, considerando seu possível uso para prevenir o solo. O objetivo deste estudo foi conhecer a funcionalidade do solo pela presença do elemento Pb por meio de testes de fitotoxicidade que resultem em valores de EC50. Para este estudo foram utilizadas as espécies de plantas *Zea mays* e *Phaseolus aureus*, cultivadas nos solos: Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd) e Cambissolo Háptico distrófico (CXbd). As plantas foram cultivadas em vasos contendo os solos em câmara de crescimento com controle de temperatura e luminosidade. O Pb foi testado nas concentrações de 0, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200 mg/kg de solo seco, com quatro repetições, e comparado ao grupo controle. O experimento foi montado inteiramente casualizado. Foram realizadas análises fisiológicas com o acompanhamento da produção de massa seca da parte aérea e da raiz, a altura de plantas. Efeitos iniciais na redução dos parâmetros fisiológicos foram observados na faixa de concentração entre 50 e 100 mg/kg para ambos os solos. O LVAd apresentou maior sensibilidade que o CXbd quando considerados os valores de EC50.

Palavras-chave: Valor de prevenção. Toxicidade. Pb.

## ABSTRACT

Phytotoxicity trials make possible to understand how plants behave when subjected to soils with different concentrations of hazardous chemical elements. Consequently, understanding plant responses to chemical elements that decrease physiological parameters is essential, particularly considering its possible use to prevent soil. The aim of this study was to understand the soil functionality upon the presence of Pb by means of phytotoxicity tests resulting in EC50 values. A Red-Yellow dystrophic Latosol (LVAd) and an Haplic Cambisol (CXbd) were used. For this study, the plant species *Zea mays* and *Phaseolus aureus* were selected. Plants were grown in pots containing soil in a growth chamber with controlled temperature and luminosity. Pb was tested at concentrations of 0 , 50 , 100 , 200 , 400 , 800 , 1600 , 3200 mg/kg dry soil, with four replicates, and compared to the control group. The experiment was completely randomized. Physiological analyses and measurements of the dry weight of shoot and root and the height of the plants were performed. Initial reducing effects in physiological parameters were observed in the concentration range between 50 and 100 mg/kg for both soils. The LVAd was shown to have higher sensitivity than the CXbd by taken into account observed EC50 values.

Keywords: Prevention value. Toxicity. Pb.

## 1 INTRODUÇÃO

No mapa de solos do estado de Minas Gerais (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE - FEAM, 2012), a classe de solo Latossolos é a mais representativa, com média de 57%. Em segundo lugar, 17% dos solos são correspondentes a Cambissolos. Segundo Alexandrino et al. (2013) as classes de solos que apresentaram maiores concentrações de Pb no solo em áreas naturais são os Latossolos e Cambissolos. Esses autores demonstram que existem solos em áreas não antropizadas em Minas Gerais com potencial de contaminação de Pb que requerem atenção quanto ao uso e ocupação, a fim de prevenir riscos prováveis.

Pb é considerado um tóxico protoplasmático geral, que é cumulativo, de ação lenta e sutil. Solos contaminados com Pb podem causar reduções acentuadas na produtividade das culturas, constituindo assim um problema sério para a agricultura.

Pesquisas desenvolvidas em solos destinados à agricultura e contaminados por metais pesados mostraram sérias influências negativas sobre a saúde humana. Devido ao rápido desenvolvimento de determinadas regiões da China, estas apresentaram, nas áreas produtoras de vegetais elementos como Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Zn e Ni (LIU, 2011). Estes autores mostraram que as concentrações de Hg e Pb eram provenientes de atividades antropogênicas, tais como fumaças oriundas, tanto dos veículos, quanto de origem industrial, além da água de irrigação proveniente de rios e lagos contaminados; enquanto o Cd, Cu e Zn eram provenientes do uso de produtos agroquímicos, e o Cr, As e Ni eram provenientes de suas rochas de origem. Nas áreas produtoras, as que utilizaram estufas tinham maior quantidade de Cd, cuja origem foi atribuída ao uso de rochas fosfáticas e fertilizantes orgânicos. Quanto aos solos de campos abertos,

estes apresentaram uma maior quantidade de contaminação por Cu, provenientes do uso intensivo de agroquímicos (LIU, 2011).

O conhecimento dos impactos promovidos pelo chumbo em espécies de plantas contribui para a sustentabilidade das funções do solo (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2009), que é determinar a sustentabilidade agropecuária, a disposição de resíduos no solo e de demais materiais que contenham chumbo, ao longo dos anos. Algumas espécies de plantas têm sido usadas como sensores para detectar a ecotoxicidade do solo. An et al. (2004) verificaram que a germinação das sementes e o crescimento das plantas são bons indicadores da presença de metais. An et al. (2006) demonstraram que esses elementos influenciam na germinação de sementes e no crescimento das plantas, sendo o chumbo prontamente assimilado por elas quando disponível no solo.

A pesquisa realizada para o presente trabalho centra-se nos efeitos do chumbo em plantas e solos predominantes do Estado de Minas Gerais, objetivando estimar um valor de concentração de chumbo no solo que proteja uma população de plantas.

## 2 OBJETIVO

O objetivo geral com este trabalho foi avaliar a funcionalidade do solo pela presença do elemento Pb por meio de teste de fitotoxicidade. Os objetivos específicos foram:

- a) Identificar o comportamento das espécies de plantas monocotiledôneas e dicotiledôneas em diferentes concentrações de Pb no solo, a fim de subsidiar a definição de valores de prevenção para solo no Estado de Minas Gerais;
- b) Obter um valor ou faixa de valores que não prejudique a produção de massa de vegetais plantados no solo;
- c) Obter um referencial teórico da qualidade do solo pela presença de chumbo.

### 3 METODOLOGIA

Para avaliar o potencial fitotóxico de solos com a presença de chumbo do estado de Minas Gerais, buscou-se trabalhar com solos, plantas e ambiente, representativos de Minas Gerais.

#### 3.1 Ensaio com plantas

O ensaio fitotóxico foi realizado conforme a norma ISO 11.269-2:2012 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO, 2012).

Duas espécies de plantas superiores foram selecionadas a partir da lista de espécies sugeridas pela ISO 11269-2: a espécie monocotiledônea milho (*Zea mays*) e dicotiledônea Feijão (*Phaseolus aureus* cv Carioquinha). As sementes de ambas as espécies foram adquiridos a partir de fontes comerciais. Estas foram escolhidas dentre outros fatores, por serem plantas de ciclo anual e de rápido crescimento.

#### 3.2 Tratamento dos solos

Para dar condições ao crescimento das plantas foi elevada a saturação de bases a 50% e o pH do solo foi estabilizado em torno de 6, conforme revelado aos fatores que limitam a disponibilidade de chumbo. Antes do plantio aplicou-se Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e o Carbonato de Magnésio (MgO) na relação Cálcio-Magnésio 3:1, conforme recomendado por Alvarez e Ribeiro (1999). Depois de misturados ao solo e incubados por 20 dias, resultaram em pH 6,1 e 5,7 para LVA de CXbd respectivamente. Para a escolha da fonte e dose de cálcio necessária para elevar a saturação de bases e pH, foi realizada curva de pH com

doses e fontes diferentes de cálcio. As fontes experimentadas foram fosfato de cálcio, calcário e carbonato de cálcio e magnésio estes foram avaliados buscando encontrar a fonte que resultasse no menor tempo de reação e de elevação do pH. Carbonato de Cálcio e Magnésio apresentaram os melhores resultados.

Posteriormente foi realizada uma adubação básica. A adubação foi realizada respeitando o nível crítico requerido para solos do Estado de Minas Gerais (5ª aproximação); os níveis mínimos requeridos para adubação em vasos por Malavolta (1980), bem como a percentil 75 dos teores de nutrientes existentes nos solos de Minas Gerais, segundo os relatórios do projeto solos de Minas.

Foi fornecido aos solos, via solução nutritiva, os nutrientes K, P, Zn, Cu, B, Mn, respectivamente nas seguintes quantidades 150 mg/kg, 200 mg/kg, 5 mg/kg, 1,5 mg/kg, 1 mg/kg, 3 mg/kg via os sais Cloreto de Potássio, Fosfato de Amônio Monobásico, Sulfato de Zinco, Sulfato de Cobre, Ácido Bórico e Sulfato de Manganês (PA). As doses de N e K foram parceladas aos 7 e 14 dias após a germinação de 50% das plântulas do grupo controle. Sendo aplicados 300 m/Kg de N na forma de Ureia.

Após 15 dias de incubação, foram adicionadas soluções aquosas de acetato de chumbo, cujas concentrações variaram de acordo com o tratamento. Após 24 horas da incorporação do acetato de chumbo os recipientes foram preenchidos e 10 sementes foram semeadas. Após essa incubação, uma amostra de solo de cada vaso foi retirada para análise de pH. O LVAd ficou com pH em 5,1 e CXbd pH 5,3

A irrigação foi feita por capilaridade com utilização de água destilada. Para isso, o recipiente contendo o solo com 50% da capacidade de retenção de água foi furado no fundo e por ele passado uma corda e depositado sobre outro recipiente contendo água. Assim, a água sobe por capilaridade até a superfície do recipiente. Foi feito um experimento com três tipos de corda: seda trançada,

barbante e corda de nylon. A corda de seda trançada foi a que obteve o melhor resultado, alcançando 72% da capacidade de retenção de água para LVA de 80% para o CXbd. Com este método foi possível reduzir o período de rega no solo e mantida o fornecimento de água homogêneo para as plantas. A capacidade de retenção de água foi determinada pelo método recomendado da ISO 11269-2:2012 (ISO, 2012). O teor de umidade de cada repetição foi verificado a cada três dias, pesando recipientes de ensaio e restaurando a perda de água (massa de plantas foi assumida ser insignificante em comparação com a massa do solo).

### **3.3 Delineamento experimental e tratamentos**

O experimento foi conduzido em câmara de crescimento, no departamento de sementes da Universidade Federal de Lavras, com controle de luminosidade de 16 horas de luz e 8 horas de escuro, intensidade luminosa de  $8.000 \pm 2.000$  lux e temperatura média de  $25 \pm 2$  °C. Foram semeadas 10 sementes uniformes por vaso. Após a emergência de pelo menos 50% das plântulas do grupo controle realizou-se o desbaste das plântulas de todo o experimento, deixando cinco plantas por vaso. Os tratamentos foram constituídos de oito doses de chumbo (0, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200 mg/kg), por meio de solução de acetato de chumbo [ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] correspondente a 70% da capacidade de retenção de água dos solos; e de duas classes de solo LVAd e CXbd. Cada unidade experimental (parcela) foi constituída por um vaso com 5 plantas com capacidade de  $750 \text{ dm}^3$  de solo, repetidos 4 vezes. Os recipientes de ensaio foram distribuídos aleatoriamente e rearranjadas a cada três dias, para evitar efeitos de iluminação desigual, a temperatura, a umidade, ou de ventilação no crescimento das plantas.

### 3.4 Avaliações

Ao final de 21 dias após a germinação de 50% do grupo controle foram avaliados os seguintes parâmetros: massa seca da parte aérea (MSPA), massa seca de raiz (MSR), altura de plantas (Alt) e parte aérea e sintomas visuais nas plantas. A altura das plantas foi medida por régua, a massa seca da parte aérea e da raiz foi obtida após serem secas em estufa a 75 °C por 72 h, momento no qual obteve peso constante, os sintomas visuais foram fotografados.

Ao final do período de 24 horas de incubação, foram coletadas amostras de solo de cada concentração teste para determinação do pH.

Os dados obtidos nos ensaios com as plantas foram analisado utilizando o programa Estatística Stat Scott 7.0. As variáveis respostas: massa seca e altura de plantas foram analisadas estaticamente com uma análise ANOVA one-way, seguindo o teste de Dunnett post hoc. Os valores de EC50 foram calculados utilizando os modelos log exponencial, modelo Gompertz, modelo Hormesis e modelo Logistic, sendo utilizado o modelo que apresentou o melhor valor de R<sup>2</sup> e significância em 95%. Estes modelos estatísticos forma utilizado apenas para o conjunto de dados caracterizado por tendências decrescentes dos valores de ECx. ECx é definida como a concentração que reduz a taxa de reprodução em uma determinada porcentagem em relação ao controle (Capítulo 2, item 3). O modelo logístico, exponencial e gompertz foram os que mais se adequaram para explicar o comportamento dos dados de EC50 e EC20, as equações desses modelos são as seguintes:

$$\text{EC50: Variável Resposta} = t / (1 + (\text{conc}/X)^b)$$

$$\text{EC20: Variável Resposta} = t / (1 + (0,2/0,8) \times (\text{conc}/X)^b)$$

(1) Modelo Logistic

$$\text{EC50: Variável Resposta} = g \times \exp((\log(0,5)) \times (\text{conc}/X)^b)$$

$$\text{EC20: Variável Resposta} = g \times \exp((\log(0,8)) \times (\text{conc}/X)^b)$$

(2) Modelo Gompertz

$$\text{EC50: Variável Resposta} = a \times \exp(\log((a - a \times 0,5 - b \times 0,5) / a) \times (\text{conc}/X)) + b$$

$$\text{EC20: Variável Resposta} = a \times \exp(\log((a - a \times 0,2 - b \times 0,8) / a) \times (\text{conc}/X)) + b$$

(3) Modelo Exponencial

Onde:

b = Parâmetro estimado entre 1 e 4

X = ICP para um conjunto de dados

log conc = concentração de exposição, transformada em log

a, g ou t = interseção y (resposta do controle)

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são apresentadas as médias dos valores de EC50, seus limites de confiança, entre parênteses, e valor do R<sup>2</sup> dos modelos matemáticos. Pode-se observar que de modo geral os parâmetros avaliados tiveram comportamento estatístico não linear.

Tabela 1 Valores de EC50 para LVAd e CXbd

Parâmetro	Espécie	Solo	EC50 mg/kg	Modelo estatístico	R <sup>2</sup> (%)
Altura	Feijão	LVAd	2197 (1565 – 2830)	Gompertz	75
MSPA	Feijão	LVAd	357,4 (160,2 - 554,7)	Logistic	91
Altura	Milho	LVAd	-	-	-
MSPA	Milho	LVAd	973 (569,2 – 1376,9)	Exponencial	92
EC50 (mg/kg) total LVAd			3527,4		
Altura	Feijão	CXbd	3192,9 (2359,1 - 4026,8)	Exponencial	60
MSPA	Feijão	CXbd	511 (263,2-758,8)	Logistic	92
Altura	Milho	CXbd	-	-	-
MSPA	Milho	CXbd	397,3 (165,8 – 628,7)	Logistic	89
EC50 (mg/kg) total CXbd			4101,2		

#### 4.1 Diferenças observadas nos valores de EC50 dos parâmetros avaliados para CXbd e LVAd

As plantas de milho e feijão no LVAd apresentaram maior sensibilidade às concentrações avaliadas ao se comparar com o CXbd esta sensibilidade é demonstrada nos mais altos valores de EC50 (Tabela 1).

Os menores valores de EC50 encontrados no CXbd ao se comparar com o LVAd, apresentados na Tabela 2, podem ser justificados pelos principais fatores que limitam a disponibilidade de chumbo no solo.

Tabela 2 Capacidade de Retenção de Água dos solos estudados

Solo	Capacidade de Retenção de Água (%)
CXbd	59
LVAd	40

Ao observar a Tabela 3, verifica-se que o LVAd é mais arenoso e possui menor teor de matéria orgânica, estes fatores predizem menores valores de EC50 para LVAd ao ser comparado como o CXbd.

Tabela 3 Valores de textura e classificação textural (CT) de CXbd e LVAd, retiradas na camada de 0 a 20 cm de profundidade

Parâmetros físicos do solo	LVAd	CXbd
Argila (%)	23	46
Areia (%)	74	35
Silte (%)	3	19
CT	Franco Argilo Arenoso	Argila Arenosa
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	1,6	2,9

\*Análises realizadas no Laboratório de Física do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

Solos com maior teor de matéria orgânica, a disponibilidade de chumbo parece ser menor, uma vez que os valores de EC50 tendem a ser mais altos. O LVAd utilizado neste trabalho tinha um teor de matéria orgânica inferior do que o CXbd (Tabela 3) e uma vez que o LVAd apresenta textura mais arenosa enquanto o CXbd textura mais argilosa (Tabela 2). A maior superfície específica, normalmente apresentada por solos mais argilosos, contribui para a maior fixação e menor disponibilidade de chumbo (item 2.3 B). Logo, menores valores de EC50 para LVAd é esperado.

Conforme apresentado na Tabela 2 o LVAd apresenta menor capacidade de retenção de água. Demattê (1988) e Reichardt (1987) afirmaram que, em solos de textura mais fina, a distribuição dos poros por tamanho é maior e mais uniforme, proporcionando a adsorção de maior conteúdo de água. A capacidade de retenção de água nesses solos é um indicativo do LVAd ter apresentado maiores valores de EC50 para altura de plantas e massa seca da parte aérea. Segundo Beutler et al. (2002) solos que apresentam maior capacidade de retenção de água apresentam maior potencial para o crescimento radicular, para as reações químicas, movimento e absorção de nutrientes e consequente produção das culturas.

O maior teor de argila apresentada no CXbd (Tabela 3) foi responsável por maior retenção de água. Para Emerson e McGarry (2003), a textura do solo não pode ser interpretada isolada, a presença de matéria orgânica provoca um aumento da porosidade e das cargas negativas do solo, resultando em um aumento da capacidade de retenção de água, principalmente nos solos mais arenosos.

#### **4.2 Comportamento das plantas nos solos Testes**

##### **a) Cambissolo**

Ao observar o Gráfico 1A, é possível verificar que as plantas de feijão apresentaram redução estatisticamente significativo ( $p \geq 0,05$ ) da taxa de crescimento em altura de plantas e massa seca da parte aérea a partir da concentração de 100 mg/kg de chumbo.

Plantas de milho (Gráfico 1B) apresentaram na mesma concentração de 100 mg/kg, mesmo comportamento estatístico para massa seca da parte aérea. De acordo com Alloway (1990), o valor crítico de fitotoxidez é de 100 a 400 mg/kg de chumbo no solo.

A altura de plantas de milho não foi significativamente diferente do que no controle ( $p > 0,05$ ) e apresentou comportamento não linear. Assim como também não foi observado efeito significativo para as raízes de milho e feijão em ambos os solos.

#### b) Latossolo

Conforme apresentado no Gráfico 1C as plantas de feijão apresentaram diferenças significativas em relação ao controle para massa seca da parte aérea inicialmente na concentração de 50 mg/kg, e em concentrações superiores. Para altura de plantas houve efeito significativo na concentração de 3200 mg/kg.

As plantas de milho (Gráfico 1D) apresentaram diferenças significativa a partir da mesma concentração de 50 mg/kg para massa seca da parte aérea e mesmo comportamento estatístico.

Para altura de plantas houve efeito significativo crescente a partir da concentração de 800 mg/kg. A altura de plantas demonstrou diminuição do crescimento em altura com o aumento da concentração de Pb no solo. A diminuição do crescimento da planta observada nas plantas de milho e feijão pode ser devido aos elevados níveis de chumbo neste solo.

Efeitos significativos foram observados nas raízes de milho e feijão na concentração de 3200 mg/kg.

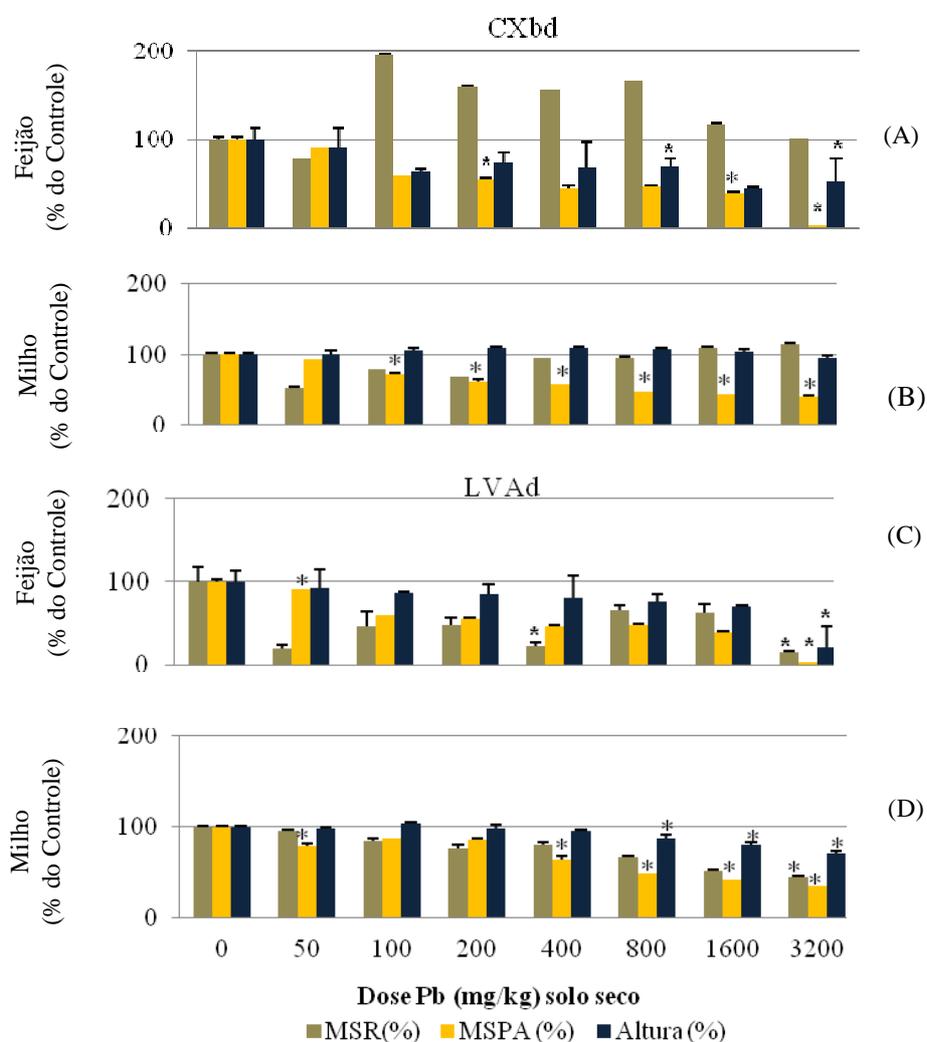


Gráfico 1 Efeitos de diferentes doses de chumbo em comparação a um solo controle, sem adição de chumbo, no crescimento de Feijão e Milho

Nota: Os valores são as porcentagens de massa seca da raiz (média + desvio padrão), a porcentagem de massa seca da parte aérea (média + desvio padrão), após 21 dias de exposição, todos em relação à média do solo controle. Os Gráficos A e B representam valores obtidos no Cambissolo (CXbd), os Gráficos C e D representam os valores obtidos no Latossolo (LVAd). O Asterisco representa a diferença estatisticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ), em comparação com o controle (0 mg/kg de Pb), pelo teste de Dunnett.

### 4.3 Contaminação dos solos

Como apresentado na Quadro 1, os solos selecionados foram aceitos para este trabalho por apresentar concentração de chumbo e de metais que competem com o mesmo, com valor abaixo dos limites legais, ou seja, do valor de referência de qualidade – VRQ da Deliberação Normativa 02 de 2010 do Estado de Minas Gerais.

Amostra	Zn	Cd	Pb
	----- mg/kg de solo seco <sup>(1)</sup> -----		
LVAd	4,38	0,23	7,58
CXbd	12,59	0,16	16,87
VRQ <sup>(2)</sup>	46,5	<0,4	19,5

Quadro 2 Análise dos teores semitotais de elementos-traço (USEPA 3051A) das amostras <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Valores certificados do padrão BCR 142. <sup>(2)</sup> Valor de Referência de Qualidade. Fonte: Minas Gerais (2010).

As concentrações naturais de Pb presentes nos solos foram consideradas o ponto inicial para adição de chumbo por meio do acetato de chumbo.

Das oito concentrações de chumbo aos solos, três (0, 50 e 100 mg/kg) estão abaixo do valor de intervenção agrícola; cinco concentrações (200, 400, 800, 1600, 3200 mg/kg) ultrapassam o limite estabelecido da Deliberação Normativa nº 2 de 2010 (MINAS GERAIS, 2010), para o cenário agrícola (VI agrícola). Os valores acima de VI fazem com que as áreas sejam classificadas como área contaminada e sejam inadequadas para utilização em campos agrícolas. As doses mais elevadas 1600 e 3200 mg/kg adotadas neste estudo ultrapassam o atual valor máximo permitido no solos, que corresponde aos valores aceitos para solos de áreas industriais (VI industrial). Tendo em conta o

nível de metais a ser adicionado nos solos por meio de solução, foi respeitada a capacidade de retenção de água de cada solo, conforme apresentado na Tabela 2

#### **4.4 Teste de crescimento das plantas**

A emergência de plantas obtidos do grupo controle (concentração 0 t/ha) foi de 80%, para CXbd e 70% para LVAd, cumprindo os critérios de teste de validade, que exigência de que a emergência deve ser suficiente para fornecer cinco mudas por vaso saudáveis no controle (ISO, 2012).

No LVAd, na concentração de 3200 mg/kg todas as plantas de feijão morreram. Para CXbd, nesta mesma concentração 30% da população de plantas de feijão permaneceram vivas, porém, as plantas desenvolveram com crescimento retorcido, este mesmo comportamento foi observado para o milho. Nessa concentração uma variabilidade elevada da altura de plantas para ambos os solos foi observado, não permitindo cálculo de EC50 e EC20 (Tabela 1).

A massa seca de raiz das plantas de milho e feijão apresentou grande variação não permitindo os cálculos de EC50 e EC20 para esse parâmetro. Conforme apresentado na Tabela 4 a produção de MSR foi pequena, ocasionada pelo tempo pequeno do período do ensaio (21 dias após a germinação de 50% das plantas do controle). As raízes ao serem lavadas perdem parte das raízes finas, com isso é observada no Gráfico 1 a variação da MSR.

Tabela 4 Média da produção de Massa Seca das Raízes de milho e feijão, de plantas inseridas no CXbd e LVAd sob diferentes concentrações de Pb

Dose de Pb (mg/kg)	CXbd		LVAd	
	Feijão	Milho	Feijão	Milho
0	0,2	0,4	0,5	0,8
50	0,1	0,2	0,1	0,7
100	0,3	0,3	0,2	0,7
200	0,2	0,3	0,2	0,6
400	0,2	0,4	0,1	0,6
800	0,4	0,4	0,3	0,5
1600	0,2	0,5	0,3	0,4
3200	0,2	0,5	0,01	0,3

Valores de EC50 menores são considerados ambientes mais sensíveis. Ao utilizar EC50 para um parâmetro específico, estamos a estimar a concentração na qual 50% do parâmetro estão sendo reduzido em relação ao grupo controle. O modelo logístico, gompertz e exponencial foram os que mais se adequaram para explicar o comportamento dos dados (Tabela 1).

O chumbo inibiu o crescimento em altura, produção de massa seca da parte aérea e da raiz em todas as concentrações testadas, este resultado pode ser confirmado por meio do Gráfico 1, e estes parâmetros variaram com a classe desolo, espécie de planta e com a concentração teste. Segundo Berry (1986) cada concentração do metal afeta órgãos das plantas de diferentes maneiras e resulta no comportamento não linear dos dados nas barras do Gráfico 1, o autor sugere três estratégias básicas de resposta das plantas quando absorvem chumbo: prevenção, desintoxicação e tolerância bioquímica, por isso é comum encontrar no Gráfico regiões de decréscimo nas baixas concentrações, acúmulo nas concentrações intermediárias e decréscimo nas concentrações mais elevadas. De modo geral, chumbo em pequenas quantidades é de ocorrência geral em plantas

e em animais. Em tais condições parece estimular o desenvolvimento de algumas plantas, porém, se torna tóxico em concentrações mais elevadas (30 a 300 mg/kg de chumbo), conforme relatam Kabata-Pendias e Pendias (1984) e Mello e Abrahão (1998).

Este comportamento foi observado no crescimento das raízes de feijão de ambos os solos. Estes resultados demonstram o potencial que as raízes das plantas possuem em acumular chumbo. Destaca-se que a queda da curvatura do Gráfico para as concentrações mais altas foi observada nas raízes de feijão enquanto o milho apresentou produção de massa seca de raízes crescente. Estes resultados demonstram o milho com maior potencial em extrair chumbo pelas raízes em relação ao feijão. Estes resultados vão ao encontro dos encontrados por Fitzgerald (2003) o qual verificou que o chumbo concentrou-se, principalmente, nas raízes das monocotiledôneas (milho). Porém, em dicotiledôneas (feijão cv carioquinha), especialmente leguminosas, nenhum dado foi encontrado. Leite e Zampieron (2012), por análise via EDS evidenciou que a cultura de feijão não absorveu metais pesados, mostrando-se seletiva quanto à absorção desses elementos em suas partes. E quando se avaliou o milho verificou o aumento gradual da dose de fertilização ocasionou um incremento nos teores foliares de Pb, demonstrando que estas fontes possibilitam grande disponibilização deste metal pesado tóxico para as plantas.

## 5 CONCLUSÕES

O chumbo inibe o crescimento de plantas em altura, massa seca da parte aérea e massa seca de raiz. Dos parâmetros avaliados a massa seca da parte aérea das plantas demonstraram o parâmetro mais sensível para avaliar o comportamento das plantas submetidas à diferentes doses de chumbo.

A espécie dicotiledônea (feijão) demonstrou ser mais sensível ao chumbo que a monocotiledônea (milho).

Para plantas em LVAd a partir de 50 mg/kg e em CXbd à partir de 100 mg/kg foi observado redução para os parâmetros avaliados, verificando que plantas submetidas a solos com concentração entre 50 e 100 mg/kg iniciam os efeitos fitotoxicológicos. Estas concentrações podem servir de referência para ensaios com plantas nos estudos do projeto de determinação de valores de prevenção para solos de Minas Gerais contaminados por chumbo.

O LVAd demonstrou ser mais sensível que o CXbd, tendo apresentado menor valor de EC50, os fatores mineralogia, textura do solo, e teor de matéria orgânica são favoráveis as diferenças nos valores encontrados.

As doses de chumbo que causaram redução de 50% na biomassa das plantas (EC50) foi de 1175,8 para LVAd e 1367,1 para o CXbd. Estes valores são sugestivos para serem recomendados para o estabelecimento de VI para chumbo nos solos de Minas Gerais.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDRINO, R. C. S. et al. Investigação da concentração natural de Pb em solos do Estado de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2013. p. 1-4.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2<sup>nd</sup> ed. Colchester: University of Essex, 1990. 363 p.

ALVAREZ, V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, MG: CFSEMG, 1999. p. 43-60.

AN, Y. J. Assessment of comparative toxicities of lead and copper using plant assay. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, n. 8, p. 1359-1365, Mar. 2006.

AN, Y. J. et al. Combined effect t of copper, cadmium, and lead upon *Cucumis sativus* growth and bioaccumulation. **Science of the Total Environmental**, Amsterdam, v. 3, n. 1/3, p. 85-93, June 2004.

BERRY, W. L. Plant factors in influencing the use of plant analysis as a tool for biogeochemical prospecting. In: CARLISLE, D. et al. (Ed.). **Mineral exploration: biological systems and organic matter**. Englewood Cliffs: J. Wiley, 1986. p. 13-32.

BEUTLER, A. N. et al. Retenção de água em dois tipos de Latossolos sob diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, p. 829-834, maio 2002.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

DEMATTE, J. L. I. **Manejo de solos ácidos dos trópicos úmidos-região amazônica**. Campinas: Fundação Cargill, 1988. 215 p.

EMERSON, W. W.; MCGARRY, D. Organic carbon and soil porosity. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 41, n. 1, p. 107-118, Jan. 2003.

FITZGERALD, E. J. Copper and lead concentrations in salt marsh plants on the Suir Estuary, Ireland. **Environmental Pollution**, Barking, v. 123, n. 1, p. 67-74, May 2003.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Inventário de áreas suspeita de contaminação e contaminadas do Estado de Minas Gerais.**

Disponível em:

<[http://www.feam.br/images/stories/inventario/areascontaminadas2010/inventario\\_o\\_de\\_reas\\_suspeitas\\_e\\_contaminadas\\_2012.pdf](http://www.feam.br/images/stories/inventario/areascontaminadas2010/inventario_o_de_reas_suspeitas_e_contaminadas_2012.pdf)>. Acesso em: 21 set. 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11269-2**: soil quality: determination of the effects of pollutants on soil flora: part 2, effects of contaminated soil on the emergence and early growth of higher plants. Geneva, 2012. 19 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Boca Raton: CRC, 1984. 315 p.

LEITE, P. R. V.; ZAMPIERON, J. V. Avaliação da cultura de feijão (*Phaseolus vulgaris* cv carioquinha) em solo contaminado por metais pesados, utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por dispersão de energia. **Revista Agrogeoambiental**, Porto Alegre, v. 4, n. 3, p. 1-8, dez. 2012.

LIU, P. Analysis of heavy metal sources for vegetable soils from Shandong province, China. **Agricultural Sciences in China**, Beijing, v. 10, n. 1, p. 109-119, Jan. 2011.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 215 p.

MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P. **Geoquímica da drenagem ácida.** Viçosa, MG: UFV, 1998. 57 p.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental. Conselho Estadual de Recursos Hídricos. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 02**, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

REICHARDT, K. **A água em sistemas agrícolas**. São Paulo: EDUSP, 1987. 188 p.

### **CAPÍTULO 3 Ecotoxicidade de solos de minas gerais contendo chumbo**

#### **RESUMO**

A avaliação do comportamento e da toxicidade de um elemento ou composto químico no solo não deve basear-se exclusivamente em parâmetros químicos, mas também deverá incluir parâmetros biológicos. Na literatura científica brasileira são poucos os trabalhos que apresentam valores de EC50 para solos contendo Pb. O objetivo deste estudo é conhecer o comportamento de organismos do solo quando expostos a diferentes concentrações de chumbo e conhecer a concentração que limita a reprodução e sobrevivência dos organismos do solo em 50%. Almeja-se utilizar esta estimativa para propor um valor de prevenção para solos contaminados por chumbo em MG. Foram realizados teste de reprodução com *E. Andrei* e *F. candida* seguindo padrões metodológicos da ISO, para solos representativos de Minas Gerais (LVAd e CXbd). Ambos os organismos foram expostos a oito doses de chumbo (0, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, 12800 mg/kg de peso seco). O Pb inibiu a reprodução de *E. Andrei* e *F. candida*. Para o ensaio de reprodução, em ambos os solos, a partir de 200 mg/kg foi observado redução do número de juvenis. O LVAd demonstrou ser mais sensível que o CXbd, tendo apresentado menor valor de EC50.

Palavras-chave: Organismos do solo. Valor orientador. Pb.

### ABSTRACT

An evaluation of the behavior and toxicity of a chemical element or compound in soils should not be based solely on chemical parameters, but should also include biological parameters. Brazilian literature is not abundant in papers showing EC50 values for soils containing Pb. The aim of this study is to understand the behavior of soil organisms when exposed to different concentrations of Pb, hence knowing the concentration that limits reproduction and survival of soil organisms in 50%. The final objective is to use this estimate to propose a prevention value for Pb in contaminated soils in the State of Minas Gerais. Reproduction tests with *E. andrei* and *F. candida* were performed following ISO methods, for representative soils of Minas Gerais (LVAd and CXbd). Both organisms were exposed to eight doses of Pb (0, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, 12800 mg/kg dry weight). Lead inhibited the reproduction of *F. candida* and *E. Andrei*. The LVAd was more sensitive than the CXbd, according to the EC50 value.

Keywords: Soil organisms. Reference value. Pb.

## 1 INTRODUÇÃO

Diversas estratégias têm sido observadas para avaliar o efeito potencialmente nocivo em áreas contaminadas ou poluídas pela disposição de resíduos ou em áreas classificadas como contaminadas. O chumbo (Pb) por ser considerado um elemento químico sem função biológica conhecida, ter efeito carcinogénico e ser persistente no organismo, merece ser avaliado seu potencial nocivo. Em muitas pesquisas têm sido usado organismos representativos das comunidades do solo como bioindicadores de ecotoxicidade, como por exemplo, *F. Cândida*, popularmente conhecida por Colêmbolos (LUBBEN, 1989; NATAL-DA-LUZ et al., 2009) e *F. Andrei*, popularmente conhecido como Minhocas (REINECKE; REINECKE, 2003). Respostas em nível de população de *E. Andrei* e *F. cândida* para Cu, Pb e Zn são bem conhecidos internacionalmente (BRADHAM et al., 2006; WILES; KROGH, 1998). Organismos do solo são utilizados, pois a avaliação do comportamento e da toxicidade de um elemento ou composto no solo não deve basear-se exclusivamente em parâmetros químicos, mas também deverá incluir parâmetros biológicos.

Para detectar efeitos adversos gerados pela exposição de minhocas e colêmbolos a contaminantes em doses sub-letais, os testes que envolvem observação de mudanças comportamentais são mais indicados (WEEKS; COMBER, 2005). Bioensaios que avaliam os efeitos de contaminantes sobre os parâmetros de reprodução são utilizados e têm se mostrado sensíveis (SOUSA et al., 2008). Em ensaios de toxicidade crônica com esses organismos, organismos adultos são expostos durante várias semanas após o qual o número de casulos ou juvenis produzidos é contado. A facilidade de criar essas espécies em condições controladas de laboratório e sua rápida taxa de reprodução fazem com que sejam utilizados com frequência em ensaios ecotoxicológicos.

Na União Europeia os ensaios com organismos do solo são realizados seguindo padrões, que, requerem o uso de um solo padrão artificial, no qual é adicionada a substância química de interesse ISO (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO, 1996, 1999). Como as características dos solos têm influência no destino e na disponibilidade de substâncias ou compostos químicos, para melhor compreensão das possibilidades de contaminação em ambientes reais e de solos regionais e, faz-se necessário realizar estes testes com solos naturais do Estado de Minas Gerais.

Destaca-se que no Brasil, não é encontrado na literatura trabalhos com organismo em solos representativos brasileiros com doses diferenciadas do chumbo, não tendo referências nacionais publicadas para ser utilizadas no presente trabalho. Na literatura brasileira encontram-se trabalhos com organismos do solo em maior número para áreas contaminadas por agrotóxicos e áreas de mineração.

Os valores de prevenção para substâncias químicas preconizados na Resolução CONAMA nº 420 de 2009 (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2009), foram definidos a partir de revisão bibliográfica de valores orientadores internacionais estabelecidos com base em dados de ecotoxicidade. Os valores da Holanda, Canadá, Alemanha e Estados Unidos, foram derivados de ensaios toxicológicos de dose-resposta, crônicos ou agudos, realizados em plantas, organismos do solo (meso e microfauna), aves e mamíferos. Em alguns casos, como nos valores do Canadá e da Holanda, também são considerados estudos sobre efeitos adversos nos processos do solo.

Objetiva-se ter a coerência com a metodologia adotada para derivação dos valores orientadores internacionais, com a adoção de organismo do solo, visto que no Brasil, assim como em Minas Gerais, ainda não possui a metodologia regional, ou legislação específica para estabelecimento de valor de prevenção do solo.

Mediante as premissas apresentadas objetiva-se conhecer o comportamento de organismos do solo quando expostos a diferentes concentrações de chumbo em solos representativos de Minas Gerais; conhecer a concentração que limita a reprodução e sobrevivência dos organismos do solo e, almeja-se utilizar esta estimativa para propor um valor de prevenção para solos contaminados por chumbo em MG.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de ecotoxicidade foram conduzidos no Laboratório de Ciência do Solo da Universidade de Coimbra (Soil Ecology e Ecotoxicology Lab) no período de fevereiro a maio de 2013.

Os ensaios foram realizados por meio das metodologias: ISO 11267:1999 – Qualidade do Solo – Inibição da Reprodução de Collembola (*Folsomia Cândida*) para solos poluídos; e ISO 11268-2 – Qualidade do Solo – Efeito de poluentes na Reprodução de Minhocas (*Eisenia fétida*) (ISO, 1998, 1999).

Os organismos, foram originados das culturas de laboratório, foram climatizados a uma temperatura constante de  $25 \pm 2$  °C (por ser uma temperatura média do clima tropical do Brasil e ao mesmo por ser temperatura tolerável pelos organismos do solo) com fotoperíodo de 16 horas de luz e 8 horas de escuro.

### 2.1 Caracterização e amostragem dos solos

O experimento foi realizado em amostras de dois solos, predominante do Estado de Minas Gerais: LVAd e CXbd e em solo artificial de referência.

As normas ISOs, utilizadas para fazer testes ecotoxicológicos recomendam que para se avaliar o efeito de um contaminante no solo seja utilizado um solo padrão, o substrato utilizado como solo padrão é uma mistura de 75% de areia industrial (fina), 20% de argila caulínica e 5% de turfa (moída e seca) par atendimento das áreas de clima temperado (ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD, 1984). No entanto para esse estudo, para propiciar características de climas tropicais foi utilizada uma mistura com as mesmas proporções de areia e argila caulínica,

mas a turfa foi substituída por casca de coco (seca e peneirada). Esta mistura é conhecida como Solo Artificial Tropical (SAT) (GARCIA; ROEMBKE; MARTIUS, 2004). O pH do SAT foi corrigido para  $6,0 \pm 0,5$  com adição de  $\text{CaCO}_3$  e a umidade corrigida para 50% da capacidade máxima de retenção de cada solo, no início do teste (ISO, 2003).

O uso do SAT neste experimento tem como objetivo verificar se os valores ecotoxicológicos (EC50 ou LC50) encontrados neste trabalho são similares aos valores encontrados na literatura para solos artificiais de regiões temperadas da Europa, preconizado nas normas ISSO para ensaios com organismos do solo.

As amostras dos solos em estudo foram encaminhadas para a Universidade de Coimbra, posteriormente os solos foram desfaunados pela aplicação de dois ciclos de congelação-descongelação (48 horas à temperatura de 20 °C seguido por 48 h a 25 °C por ciclo). A comunidade microbiana dos solos foi restabelecida pela inoculação do solo com uma massa elutriado obtido a partir de uma amostra de solo seco (proporção de 1:10 da solução do solo, por agitação durante 30 min).

## **2.2 Concentrações testes**

Foram realizados teste de reprodução com *E. Andrei* e *F. cándida* seguindo a metodologia ISO (1996, 1999), respectivamente. Ambos os organismos foram expostos a oito doses de chumbo (0, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, 12800 mg/kg de peso seco). Estes gradientes foram preparados separadamente para cada uma das espécies de ensaio. As concentrações foram baseadas em dados de toxicidade crônica de chumbo descrito na literatura (para o metal atuando isoladamente) segundo Davies, Hodson e Black (2002, 2003), Jie et al. (2009), Lock e Janssen (2003), Neuhauser et al. (1985), Sandifer e

Hopkin (1996, 1997) e Spurgeon, Hopkin e Jones (1994), e informações não publicadas da Rede Brasileira de Ecotoxicologia.

A partir de uma solução estoque de Acetato de Chumbo diluído em água destilada, foram preparadas diferentes soluções para obter volumes finais semelhantes, misturou-se com o solo teste para se obter as concentrações desejadas aos mesmos. Foram determinados o pH e teor de umidade no início do experimento.

#### a) Ensaio com Colêmbolos

Os Colêmbolos foram cultivados em recipientes de plástico revestidas com uma mistura de gesso de Paris e carvão ativado (Figura 1). Os revestimentos foram mantidos húmidos e uma pequena quantidade de granulado seco de levedura foi adicionada como fonte de alimento. Após os colêmbolos adultos botarem ovos, estes foram retirados da placa de gesso e carvão e colocados em nova placa. Após os ovos eclodirem foram deixados os adultos com a idade máxima de 10 a 12 dias por ser o período no qual os Colêmbolos começam a se reproduzir.

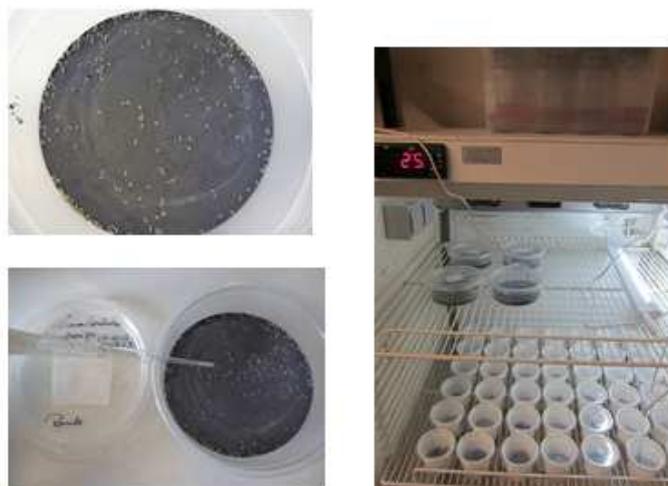


Figura 1 Ambiente de Reprodução dos Colêmbolos

Após o período de 10 a 12 dias de idade foram separados 10 Colêmbolos adultos reprodutores, para serem inseridos em cada repetição de amostras do solo. Os ensaios com *F. cándida* foram realizadas com cinco repetições para cada concentração teste, que consiste em recipientes plásticos (7,5 cm de diâmetro superior; 5,5 cm de diâmetro inferior e 6,3 cm de altura) com 30 g de solo húmido e adicionado 2 mg de levedura seca granulada como fonte de alimento. Os recipientes foram colocados em câmara, com adequação de temperatura e umidade, sendo a  $25 \pm 2$  °C.

Após 14 dias de exposição, os recipientes de teste foram abertos por alguns segundos para permitir arejamento. A umidade do solo foi verificada por pesagem dos recipientes de ensaio. Quando a perda de peso era superior a 2%, a perda de água foi restaurada.

No final do período do teste de 28 dias, cada recipiente de ensaio foi esvaziado para um recipiente pequeno, que subseqüentemente foi cheio com água. Após a adição de algumas gotas de tinta azul e agitação suave, os animais

que flutuaram na superfície da água foram fotografadas e contadas e determinada o número de jovens e adultos sobreviventes (Figura 1).

Quando observado menos que 10 colêmbolos adultos foram considerados adultos mortos. Uma repetição adicional por concentração do ensaio, mas sem organismos, foi preparado e submetido às mesmas condições, a fim de permitir que o pH e a umidade no final do teste fossem medidos.

#### b) Ensaio com Minhocas

As minhocas foram mantidas em recipientes de cultura de plástico (36 cm de comprimento, 22 cm de largura, e 11 cm de altura) (Figura 2) utilizando uma mistura 1:1 (w / w) de estrume de cavalo e turfa, como substrato, a um teor de 40% a 60% da Capacidade de Retenção de Água. Mingau foi fornecido como alimento das minhocas no período de duas vezes por mês.



Figura 2 Recipientes com minhocas

Nos testes com *E. Andrei*, quatro repetições por concentração de ensaio foram preparadas, cada uma composta por uma caixa cilíndrica de plástico (11 cm de diâmetro e 12 cm de altura) contendo cerca de 500 g (peso seco equivalente) do solo. Dez minhocas previamente lavadas, com clitelo totalmente desenvolvida, mais do que um mês idade e com um peso individual médio de 250 a 550 mg, foram colocados em cada replicata. Para evitar a fuga dos vermes, os recipientes de ensaio foram cobertos com tampas transparentes com alguns furos para facilitar a aeração. Quinze gramas de peso fresco de granulado estrume de cavalo, anteriormente defaunada e humedecido, foram adicionadas por recipiente de teste como alimento no início e após 14 e 28 dias de exposição. No dia 28, os vermes adultos sobreviventes foram retirados, contados e pesados para determinar as alterações na massa corporal. No dia 56, o número de jovens nascidos foi determinado em cada replicado utilizando um banho de água a 50-60 °C para juvenis recuperação do solo.

### **3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E TRATAMENTOS**

Sempre que possível, foi calculado algum dos seguintes parâmetros ecotoxicológicos: EC50 e LC50.

A partir dos resultados obtidos nas diferentes doses de Pb testados (mortalidade e número de juvenis por réplica) foi feita uma análise de variância (ANOVA) utilizando o teste de Dunnet, de modo a detectar as diferenças estatisticamente significativas observadas entre os dois solos (LVAd e CXbd). Ao número de juvenis observado em cada réplica, ao longo dos gradientes de doses analisados, foi aplicada uma regressão não linear, de modo a determinar a dose de contaminante correspondente a um efeito de 50% na população de organismos (EC50).

Valores de EC50 para conhecer os efeitos sobre a reprodução foram calculados utilizando um modelo logístico, hormético, gompertz ou exponencial e valores de LC50 foram calculadas por meio do programa estatístico probit 1,63 (SAKUMA, 1998). A ANOVA e EC50 foram determinados por meio do programa STATISTICA, versão 7.0.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Capacidade de retenção de água (CRA)

O teor de umidade dos tratamentos não foi significativamente diferente do grupo controle, tanto no início quanto no final dos testes crônicos. Entretanto, o potencial de reter água dos solos é diferente (Tabela 1), segue a seguinte ordem: CXbd > SAT > LVAd. Segundo Dias Júnior, Bertoni e Bastos (2000) os microorganismos do solo tem preferência em estabelecer nos solos que apresentam potencial para permanecer saturado por mais tempo, e estão associados ao espaço intra agregados do solo.

Tabela 1 Capacidade de Retenção de Água e teor de matéria orgânica dos solos estudados e sua classificação. Valores de textura e classificação textural (CT) de CXbd e LVAd, retiradas na camada de 0 a 20 cm de profundidade

Solo*	CRTA (%)	Matéria Orgânica (%)	Argila (%)	Areia (%)	Silte (%)	CT	
CXbd	59	2,87	Médio	46	35	19	Argila Arenosa
SAT	49	5	Bom	20	75	-	Franco Arenoso
LVAd	40	1,64	Baixo	23	74	3	Franco Argilo Arenoso

\*Análises realizadas no Laboratório de Física do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA. Classificação agrônômica do pH da matéria orgânica foi feita segundo Ribeiro et al. (1999) e a classificação textural segundo a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

A Tabela 2 mostra o pH dos solos do ensaio. O pH do solo aumentou nas concentrações mais elevadas de chumbo. Esta proporção não foi obtida nas concentrações mais baixas, exceto na dose 0 do LVAd, mas isso não compromete a avaliação da toxicidade da presença de chumbo no solo. Experiências anteriores realizadas por Arnold (2001), indicaram que esta gama de pH não tem efeito sobre a sobrevivência de minhocas ou de parâmetros de toxicidade calculados. Sandifer e Hopkin (1996) revelaram que o pH sozinho tem pouco efeito sobre a mortalidade dos organismos. Por conseguinte pensa-se que a mortalidade de minhocas após adição de doses de  $Pb(NO_3)_2$  foi devido às concentrações mais elevadas de Pb do que pela diminuição do pH. Além disso, é especificamente indicado no protocolo da OCDE (OCDE, 2000) que o pH do solo não ser ajustado após a adição da substância de ensaio.

Tabela 2 pH em KCl dos solos estudados e sua classificação agronômica

Dose de Pb (mg/kg)	LVAd	CXbd	SAT
0	4,3 MB	4,8 B	5,1 B
200	4,5 B	4,8 B	5,3 B
400	4,6 B	4,9 B	5,5 M
800	4,8 B	5,0 B	5,7 M
1600	5,0 B	5,2 B	5,9 M
3200	5,2 B	5,5 M	6,1 BM
6400	5,4 B	5,5 M	5,9 M
12800	5,7 M	5,6 M	5,8 M

MB: Muito baixo, B:Baixo, M: médio ou bom, BM: Alto ou muito bom, MBM: muito alto. Classificação agronômica do pH do solo segundo Ribeiro et al. (1999)

O LVAd apresentou menor Capacidade de retenção de água, baixos teores de matéria orgânica e textura arenosa. Estas características, são indicativos do menores valores de EC50 para ambos os organismos.

A textura do LVAd é mais arenosa apresenta 74% de areia (Tabela 1), segundo Dias Júnior, Bertoni e Bastos (2000), a fração areia é solta, não forma

agregados, não pode ser deformada, predominam poros grandes, entretanto, é higroscópica. Aliado a textura arenosa, este solo possui baixo teor de matéria orgânica, fatores estes que limitam a sobrevivência dos organismos. Soma a estes fatores o aumento das doses de chumbo no solo.

O CXbd apresentou uma maior capacidade de retenção de água, associados a médios teores de matéria orgânica. Maior capacidade de retenção de água cria um ambiente com um teor de humidade mais favorável ao desenvolvimento destes organismos. Condições estas mais favoráveis a reprodução dos organismos, que as condições apresentados no LVAd.

O SAT apresentou bom teor de matéria orgânica parece ter sido favorável a sobrevivência e reprodução dos organismos do solo, conforme apresentado no ítem 2.3 C.

Para colêmbolos parece que a maior macroporosidade, normalmente encontrado em solos arenosos, permitiu melhor arejamento ao meio, criando um ambiente favorável para os macroorganismos.

#### **4.2 Ensaio de Reprodução**

Foi verificado efeito significativo para a reprodução dos organismos do solo em função das doses crescentes de chumbo, tendo o experimento apresentado boa precisão.

A Tabela 3 mostra o potencial ecotoxicológico do chumbo no solo em cada tratamento, para os organismos *F.cândida* e *E. Andrei*. Para ambos os organismos do solo, os valores de EC50 do CXbd foram menores do que os valores de EC50 para LVAd, isso demonstra que CXbd foi menos tóxico a organismos do solo que LVAd. O LVAd evidenciou um maior efeito de inibição da reprodução para *F.Cândida*, com um valor de LC50 de 826 mg/kg de Pb, por isso foi considerado o solo mais tóxico que os demais.

Tabela 3 Efeito observado em 50% da reprodução de *E.Andrei* e *F.Cândida*, EC50 e LC50 (com 95% de confiança, no intervalo entre parênteses) no LVAd, CXbd e SAT submetidos a diferentes concentrações de chumbo e valor R<sup>2</sup> dos modelos matemáticos

Solo	Organismo	EC50 mg/kg <sup>(b)</sup>	LC50 mg/kg <sup>(c)</sup>	Modelo estatístico	R <sup>2</sup> (%)
LVAd	<i>E. Andrei</i>	90,4 (30,4 -150,4)	(-) <sup>a</sup>	Logistic	98
	<i>F. Cândida</i>	966,6 (807-1010,7)	826 (114,8-5985,1)	Gompertz	90
Total EC50 LVAd		1057			
CXbd	<i>E. Andrei</i>	113,9 (71,7-156,0)	2073,75 (2456,3- 179,2)	Logistic	94
	<i>F. Cândida</i>	1224,4 (87,6-2536,4)	1947 (-) <sup>a</sup>	Exponencial	74
Total EC50 CXbd		1338,3			
SAT	<i>E. Andrei</i>	236,7 (133,2-340,2)	12605,8 (-) <sup>a</sup>	Logistic	96
	<i>F. Cândida</i>	2931 (1834,8-4029)	1954 (434-2406,4)	Gompertz	87
Total EC50 SAT		3167,7			

<sup>a</sup> Os dados não permitem prever um intervalo de confiança de 95%.

<sup>b</sup> Valor de concentração onde se observa efeito em 50% dos organismos expostos, ou onde se observa uma redução de 50% na resposta, relativamente ao controlo (% , m/m). <sup>c</sup>: Valor da concentração letal quando 50% da população dos organismos foram mortos. Os

valores entre parênteses referem-se ao intervalo de confiança para o valor de EC50 ou LC50 calculados ao nível de confiança de 95%.

Ao observar o Gráfico 1, é possível verificar que houve efeito estatisticamente significativo ( $p \geq 0,05$ ) na taxa de reprodução de minhocas\_e colêmbolos, em relação ao grupo controle, quando adicionado doses crescentes de chumbo. As minhocas demonstraram maior sensibilidade ao chumbo, que os Colêmbolos, para ambos os tratamentos este efeito pode ser devido à biodisponibilidade de chumbo nos solos.

A partir da concentração de 6400 mg/kg todos os organismos morreram, não sendo recomendado utilizar concentrações superiores a essa para se avaliar o efeito de chumbo para os solos deste experimento.

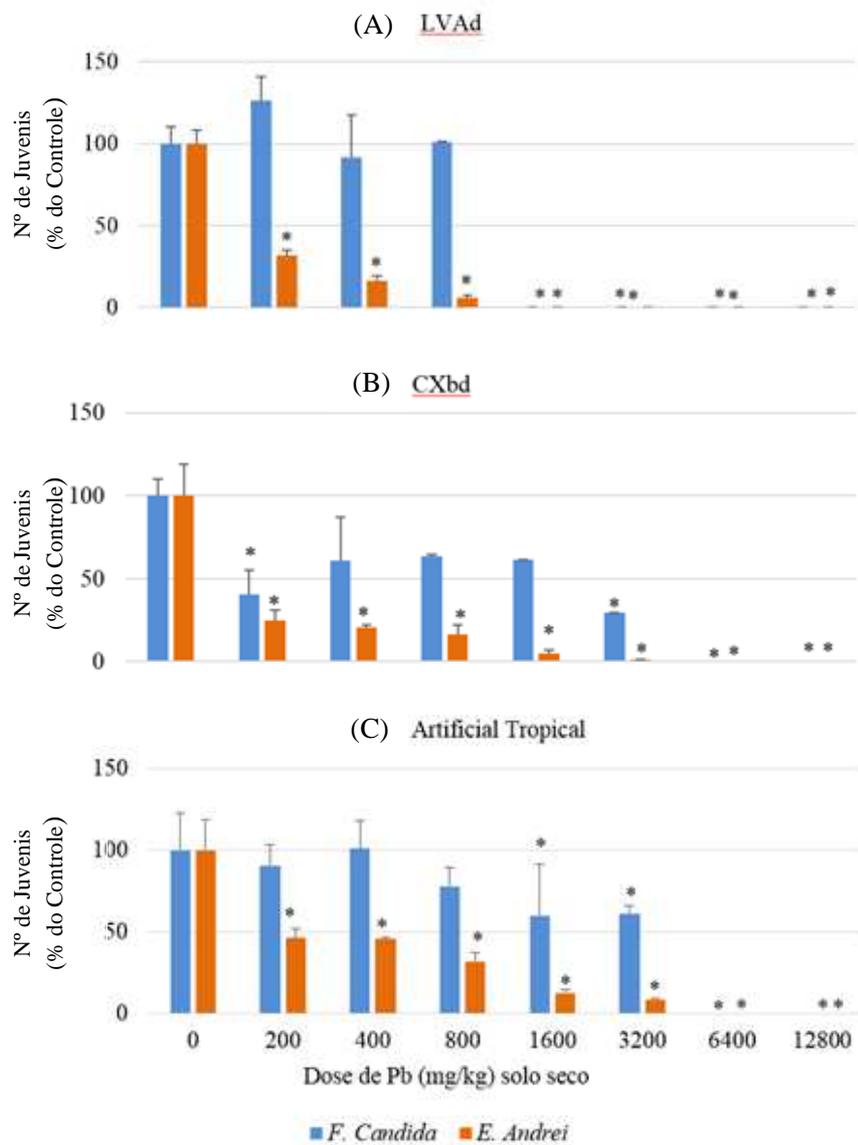


Gráfico 1 Efeito de diferentes solos (LVAd, CXbd e SAT) em relação a um solo controle na reprodução de Collembola (*F.Cândida*) e Minhocas (*E.Andrei*). Número de juvenis (média + desvio padrão) em porcentagem

Legenda: O asterisco representa a diferença estatisticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ), em comparação com o controle (0 mg/kg de Pb), pelo teste de Dunnet.

a ) Latossolo

Ao observar o Gráfico 1A, verificamos que a partir da primeira dose adicional de chumbo de 200 mg/kg, foi observado redução significativa na taxa de reprodução de minhocas. Tendo em vista este resultado e pensando em trabalhos futuros, recomenda-se que doses inferiores a 200 mg/kg podem ser testadas para avaliar efeitos precisos e não estimados quando há presença de chumbo no solo.

A partir de 800 mg/kg todas as minhocas morreram, evidenciado a possibilidade de se reproduzir e um indicativo da concentração máxima possível de ser utilizada em trabalhos futuros a citar “Determinação de Valores de Prevenção para solos do Estado de Minas Gerais”, para o LVAd ou em solos com características físico-químicas similares.

Concentrações de chumbo acima de 800 mg/kg inviabilizaram a reprodução de colêmbolos, assim como observados para as minhocas, enfatizando a não necessidade de se avaliar doses superiores.

b) Cambissolo

A partir de 200 mg/kg de Pb no solo, e em concentrações superiores foi observado efeito significativo na taxa de reprodução de ambos os organismos do solo.

Os colêmbolos e minhocas no CXbd conseguiram se reproduzir em concentrações mais elevadas que LVAd. É possível observar no Gráfico 1B, que a reprodução de colêmbolos CXbd aconteceu até a concentração de 3200 mg/kg e concentrações superiores a essa não é observado juvenis.

Os dados resultaram em concentração letal (LC50) de 1947 mg/kg para *F. Cândida* e 2073,75 mg/kg para *E. Andrei*.

Davies, Hodson e Black (2002) ao avaliar a reprodução de *E.fetida* para um solo natural, contendo 80% de areia, 16% da Argila, 4% de Matéria orgânica e 56% de CRA encontrou valores de EC50 de 971 mg/Kg ( $\pm$  633), para sobrevivência de *E.fetida* durante 28 dias de exposição. Enquanto Substrato artificial sugerido pela norma ISO, por Davies, Hodson e Black (2003), apresentou LC50 de 2000 mg/kg para *F.Cândida*, para o SAT deste estudo foi encontrado LC50 de 1954 mg/kg, valores estes similares ao Davies, Hodson e Black (2002, 2003), respeitando os limites de confiança.

#### c ) Solo Artificial Tropical (SAT)

Foi observado efeito significativo a partir de 200 mg/kg para minhocas e 1600 mg/kg para colêmbolos (Figura 1C). Acima de 3200 não foram observados juvenis.

O SAT resultou em EC50 de 236,7 para *E.Andrei* e 2931 para *F. Cândida* (Tabela 1).

### 4.3 Ensaio de sobrevivência

Foi observado efeito significativo na sobrevivência de *E. Andrei* e *F. Cândida*, para LVAd e CXbd a partir da concentração de 800 mg/kg (Tabela 4).

Enquanto no Solo Artificial Tropical, efeito significativo foi observado em concentração superior. A mortalidade significativa dos organismos do solo foi observada nas concentrações mais elevadas de chumbo.

Ruby, Davis e Nicholson (1994) determinaram mudanças na bioacumulação de Pb na minhoca *Eisenia fetida* inserida em solo natural (com 80% de areia, 16 % de argila, 4% de matéria orgânica e com 56% da CRA), contaminado por adição de chumbo. Em concentrações de Pb acima de (EC50) 1000 mg / kg de solo, os fatores de bioacumulação de Pb foram reduzidas.

Conder, Lanno e Basta (2001) determinaram alterações no tempo de sobrevivência para *Eisenia fetida* em solo contaminado com zinco (Zn) em 12749 mg / kg de solo, Pb em 495 mg /kg de solo e, de cobre (Cu) a 167 mg / kg de solo e obteve valor de EC50 próximo de 100 mg/kg de Pb.

Enquanto Davies, Hodson e Black (2003) ao avaliar o solo artificial (OECD) encontrou valor de EC50 de 5321 mg/kg, para sobrevivência de *E.fetida* durante 28 dias de exposição.

Os resultados encontrados por Conder, Lanno e Basta (2001), Davies, Hodson e Black (2003) e Ruby, Davis e Nicholson (1994), corroboram com os encontrados neste trabalho para LVAd, CXbd e SAT, (Tabela 5) respeitando o limite de confiança dos dados.

Tabela 4 Efeitos de diferentes solos (LVAd, CXbd e SAT) em relação a um solo controle na sobrevivência de colêmbolos (*F. cândida*) e minhocas (*E.Andrei*). Porcentgem de adultos sobreviventespor dose de chumbo, valor R<sup>2</sup> dos modelos matemáticos

Dose de Pb (mg/kg)	CXbd		LVAd		SAT	
	<i>E. Andrei</i>	<i>F. Cândida</i>	<i>E. Andrei</i>	<i>F. Cândida</i>	<i>E. Andrei</i>	<i>F. Cândida</i>
0	100	82	97,5	84	100	82
200	97,5	66	97,5	84	100	80
400	100	84	95	96	100	88
800	100	58	65	84	100	84
1600	7,5 *	78	75*	0 *	100	70
3200	50 *	84	52,5*	0 *	100	68
6400	25 *	0 *	5*	0 *	50 *	0 *
12800	2,5 *	0 *	0*	0 *	65	0 *

O asterisco representa a diferença estatisticamente significativa, ( $p \leq 0,05$ ), em comparação com o controle (0 mg/kg de Pb) pelo teste de Dunnet

Tabela 5 Efeito observado em 50% da sobrevivência de *E.Andrei* e *F.Cândida*, EC50 (com 95% de confiança, no intervalo entre parênteses) no LVAd, CXbd e SAT submetidos a diferentes concentrações de chumbo e valor R<sup>2</sup> dos modelos matemáticos

Solo	Organismo	EC50 mg/kg	Modelo estatístico	R <sup>2</sup> (%)
LVAd	<i>E. Andrei</i>	1630,2 (656,8-2603,5)	Logistic	89
LVAd	<i>F. Cândida</i>	N.D	-	-
CXbd	<i>E. Andrei</i>	1120,3 (714,8-1525,8)	Logistic	87
CXbd	<i>F. Cândida</i>	N.D	-	-
SAT	<i>E. Andrei</i>	6648,1 (4090,9-9205,3)	Logistic	81
SAT	<i>F. Cândida</i>	N.D		

As doses de chumbo utilizadas não permitiram estimar um efeito tóxico de mortalidade em 50% da população (LC50). Utilizar maiores doses poderia ser necessário para estabelecimento do LC50.

## 5 CONCLUSÕES

O chumbo inibiu a reprodução de *F.cândida* e *E.Andrei*. Dentre os parâmetros avaliados o teor de matéria orgânica e a capacidade de retenção de água dos solos demonstraram ser o parâmetro mais sensível para avaliar o comportamento dos organismos do solo.

A *E.Andrei* (minhoca) demonstrou ser mais sensível ao chumbo que *F.cândida* (colêmbolos).

Para o ensaio de reprodução dos organismos do solo o LVAd e o CXBd a partir de 200 mg/kg foi observado redução do número de juvenis. Estas concentrações podem servir de referência para ensaios com plantas nos estudos do projeto de determinação de valores de prevenção para solos de Minas Gerais contaminados por chumbo.

O LVAd demonstrou ser mais sensível que o CXbd, tendo apresentado menor valor de EC50 e LC50.

## REFERÊNCIAS

ARNOLD, R. E. **The effects of the form of copper on calculated toxicity parameters using the OECD standard worm test.** 2001. 123 p. Thesis (Ph.D. in Soil Science) - University of Reading, Reading, 2001.

CONDER, J. M.; LANNO, R. P.; BASTA, N. T. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 4, p. 1231-1237, July 2001.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

DAVIES, N. A.; HODSON, M. E.; BLACK, S. Changes in toxicity and bioavailability of lead in contaminated soils to the earthworm *Eisenia Fetida* (Savigny 1826) after boné meal amendments to the soil. **Environmental Toxicology**, New York, v. 21, n. 12, p. 2685-2691, 2002.

DAVIES, N. A.; HODSON, M. E.; BLACK, S. The influence of time on lead toxicity and bioaccumulation determined by the OECD earthworm toxicity test. **Environmental Pollution**, Barking, v. 121, p. 55-61, Apr. 2003.

DIAS JÚNIOR, M. S.; BERTONI, J. C.; BASTOS, A. R. R. **Física do solo teórica.** Lavras: UFLA, 2000. 151 p. Apostila.

GARCIA, M. V. B.; ROEMBKE, J.; MARTIUS, C. Proposal for an artificial soil substrate for toxicity tests in tropical regions. In: ANNUAL MEETING OF SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY, 25., 2004, Portland. **Proceedings...** Portland: SETAC, 2004. Disponível em: <<http://abstracts.co.allenpress.com/pweb/setac2004/document/?id=41943>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11267**: soil quality: effects of pollutants on Enchytraeidae (*Enchytraeus sp.*) determination of effects on reproduction and survival. Geneva, 2003. 19 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11267**: soil quality: inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants. Geneva, 1999. 16 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11268-2**: soil quality-effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*): part 2, determination of effects on reproduction. Geneva, 1996. 15 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11268-2**: soil quality: effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*): part 2, determination of effects on reproduction. Geneva, 1998. 15 p.

JIE, X. U. et al. Effects of copper, lead and zinc in soil on egg development and hatching of *Folsomia candida*. **Journal of Insect Science**, Madison, v. 16, n. 1, p. 51-55, Feb. 2009.

KAREN, D. et al. Effect of soil properties on lead bioavailability and toxicity to earthworms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 25, n. 3, p. 769-775, Mar. 2006

LOCK, K.; JANSESEN, C. R. Multi-generation toxicity of zinc, cadmium, copper and lead to the potworm *Enchytraeus albidus*. **Environmental Pollution**, Barking, v. 117, p. 89-92, Apr. 2003.

LUBBEN, B. Influence of sewage sludge and heavy metals on the abundance of Collembola on two agricultural soils. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON APTERYGOTA, 3., 1989, Siena. **Proceedings...** Siena: University of Siena, 1989. p. 419-428.

NATAL-DA-LUZ, T. et al. The use of sewage sludge as soil amendment: the need for an ecotoxicological evaluation. **Journal of Soils and Sediments**, New York, v. 9, n. 4, p. 246-260, Mar. 2009.

NEUHAUSER, E. F. et al. Toxicity of metals to the earthworm *Eisenia fetida*. **Biology and Fertility of Soils**, Ithaca, v. 1, p. 149-152, 1985.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Annual report 2000**. Paris, 2000. 122 p. Disponível em: <[http://www.oecd-ilibrary.org/economics/oecd-annual-report-2000\\_annrep-2000-en](http://www.oecd-ilibrary.org/economics/oecd-annual-report-2000_annrep-2000-en)>. Acesso em: 9 jan. 2014.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **OECD n° 207**. Earthworm, 1984. 9 p.

REINECKE, A. J.; REINECKE, S. A. The influence of exposure history to lead on the lysosomal response in *Eisenia fetida* (Oligochaeta). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 55, n. 1, p. 30-37, June 2003.

RIBEIRO-FILHO, M. R. et al. Poluição do solo e qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, n. 33, p. 453-464, jan. 1999.

RUBY, M.; DAVIS, A.; NICHOLSON, A. *In situ* lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 28, n. 4, p. 646-654, Apr. 1994.

SAKUMA, M. Probit analysis of preference data. **Applied Entomology and Zoology**, Tokyo, v. 33, p. 339-347, Mar. 1998.

SANDIFER, R. D.; HOPKIN, S. P. Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *Folsomia Candida* Willem, 1902 (Collembola) in a standard laboratory test system. **Chemosphere**, Oxford, v. 33, n. 12, p. 2475-2486, Dec. 1996.

SANDIFER, R. D.; HOPIKIN, S. P. Effects of temperature on the relative toxicities of Cd, Cu, Pb, and Zn to *Folsomia candida* (Collembola). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 37, p. 125-130, July 1997.

SOUSA, A. et al. Validation of avoidance assays for the screening assessment of soils under different anthropogenic disturbances. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 71, n. 3, p. 661-670, Nov. 2008.

SPURGEON, D. J.; HOPKIN, S. S.; JONES, D. T. Effects os cadmium, copper, lead and zinco n growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, Barking, v. 84, p. 123-130, Oct. 1994.

WEEKS, J. M.; COMBER, D. W. Ecological risk assessment of contaminated soils. **Mineralogical Magazine**, London, v. 69, n. 2, p. 601-613, Oct. 2005.

WILES, J. A.; KROGH, P. H. Tests with the Collembolans *Isotoma viridis*, *Folsomia cãndida* and *Folsomia fimetaria*. In: LØKKE, H.; GESTEL, C. A. M. van (Ed.). **Handbook of soil invertebrate toxicity tests**. Chichester: J. Wiley, 1998. p. 131-156.

## **CAPÍTULO 4 Derivação dos valores de prevenção de solos contendo chumbo em Minas Gerais**

### **RESUMO**

A disposição de Pb no solo deve ser limitada, assim como a de outros poluentes persistentes. O presente estudo pretende contribuir com uma bateria de testes de ensaios ecotoxicológicos e fitotoxicológicos em solos representativos do Estado de Minas Gerais. Este trabalho fornece informações para a proposição de um valor de prevenção para solos que contenham Pb. Duas classes de solo foram testadas (LVAd e CXbd) por meio de testes de reprodução e sobrevivência com minhocas (*E. Andrei*) e colêmbolos (*F. cândida*) e testes de crescimento de plantas com milho (*Zea Mays*) e feijão (*Phaseolus aureus*). Diferentes concentrações de Pb foram testadas. O LVAd demonstrou maior sensibilidade ao Pb resultando em um valor de prevenção de 85,4 mg/kg, sendo este o valor sugerido a ser utilizado como VP para os solos que contiverem Pb no Estado de Minas Gerais.

Palavras-chave: Valor orientador. Áreas contaminadas. Fitotoxicidade. ecotoxicidade

### ABSTRACT

The disposition of Pb, as well as other persistent pollutants, in soils should be limited. The present study aimed to realize a batch of ecotoxicological and phytotoxicological tests in soils from Minas Gerais. This work aimed to propose a prevention value for Pb containing soils. Two soils were tested (LVAd and CXbd) by means of reproduction and survival of worm (*E. Andrei*) and colembula (*F. candida*) tests and also plant growth trials with maize (*Zea mays*) and beans (*Phaseolus aureus*). Several different concentrations of Pb were tested. The LVAd demonstrated greater sensitivity to Pb, resulting in a prevention value of 85.4 mg/kg. Such value is suggested for use as VP for Pb containing soils in Minas Gerais.

Keywords: Reference value. Contaminated areas. Phytotoxicity. Ecotoxicity.

## 1 INTRODUÇÃO

As plantas são grandes indicadoras da qualidade dos solos; Já é sabido pela literatura agrônômica, que a deficiência de nutrientes no solo é visualizada nas folhas das plantas pela cor diferenciada ou posição da cor na planta. Para metais este efeito também ocorre, mas nem sempre expressivos e tão precisos como os nutrientes, os efeitos visuais de metais em plantas podem ser observados muitas das vezes pela redução da altura das plantas, escurecimento do sistema radicular, acamamento das plantas, por exemplo. O que precisa ficar claro é que as plantas dão sinais da qualidade que o solo se encontra. Logo, os ensaios fitotoxicológicos tornam-se uma ferramenta adequada para se avaliar o potencial de alteração da qualidade dos solos e assim prevenir suas funções.

Organismos dos solos são utilizados como bioindicadores em áreas contaminadas ou poluídas. Em muitas atividades, agrotóxicos, por exemplo, é definida a concentração potencial de matar os organismos do solo ou as plantas em 50%, a chamada DL50 (dose letal em 50%). Logo, avaliar a qualidade dos solos por meio de ensaios ecotoxicológicos é uma ferramenta interessante para se obter valores preventivos para solos, e além disso, ensaios com organismos do solo é requerido pelo IBAMA (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA, 1996).

Neste capítulo objetiva-se unir os resultados encontrados nos ensaios de fitotoxicidade e ecotoxicidade (capítulos III e IV, respectivamente), mediante as informações apresentadas no capítulo II, sobre valores orientadores.

Conforme apresentado em capítulos anteriores o HC5 é um bom parâmetro que pode ser utilizado para se obter um valor de prevenção para solos contaminados, quer seja calculado por valores de EC50, EC20, EC10 ou outro valor de EC mais restritivo ou não. Pois assim estaremos seguros que iremos

proteger 95% das espécies, ou seja, 95% de confiança em prevenir as funções do solo, é uma confiança confortável.

O problema de o HC5 não ser utilizado para determinar valor de prevenção é quando os parâmetros incluídos na curva de sensibilidade (EC50) não têm relação com a pesquisa, ou quando os valores de EC50 menores que HC5 não contemplam partes de todos os parâmetros avaliados, desta forma não contemplarão todos os parâmetros analisados.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os valores de HC5 e HC50 foram baseados nos valores de EC50 obtidos nos ensaios de fitotoxicidade e ecotoxicidade. Na Tabela 1 são apresentados os valores de EC50 encontrados para os ensaios realizados com plantas e organismos do solo.

Tabela 1 Valores de EC50 dos ensaios de fitotoxicidade e ecotoxicidade dos solos representativos do Estado de Minas Gerais, contendo Pb

Solo	Espécie	Parâmetro	EC50 mg/kg
CXbd	Feijão	Altura	3192,9 (2359,1 - 4026,8)
CXbd	Feijão	MSPA	511(263,2 - 758,8)
CXbd	Milho	MSPA	397,3 (165,8 – 628,7)
CXbd	<i>E. Andrei</i>	Reprodução	113,9 (71,7 – 156,0)
CXbd	<i>F. Cândida</i>	Reprodução	1224,4 (87,6 – 2536,4)
LVAd	Feijão	Altura	2197 (1565 – 2830)
LVAd	Feijão	MSPA	357,4 (160,2 - 554,7)
LVAd	Milho	MSPA	973 (569,2 – 1376,9)
LVAd	<i>E. Andrei</i>	Reprodução	90,4 (30,4 – 150,4)
LVAd	<i>F. Cândida</i>	Reprodução	966,6 (807 – 1010,7)

Por meio do programa ETX 2.0 (VLAARDINGEN et al., 2004) foi determinada uma curva de sensibilidade e de valores de HC5 e HC50. A estes valores serão somados aos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) do Estado de Minas Gerais, conforme apresentado nas equações 1 e 2.

$$VP = VRQ + HC5 \quad (1)$$

$$VP = VRQ + HC50 \quad (2)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentadas as curvas de sensibilidade (SSD) com os valores de EC50 dos parâmetros de plantas e ensaio de reprodução dos organismos do solo (Tabela 1), obtido pelo programa ETX 2.0.

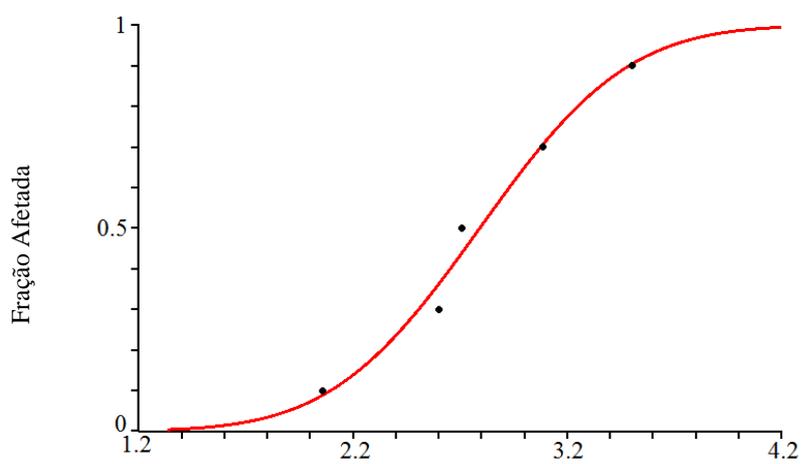


Figura 1 Curva de Sensibilidade (SSD) de Pb para CXbd

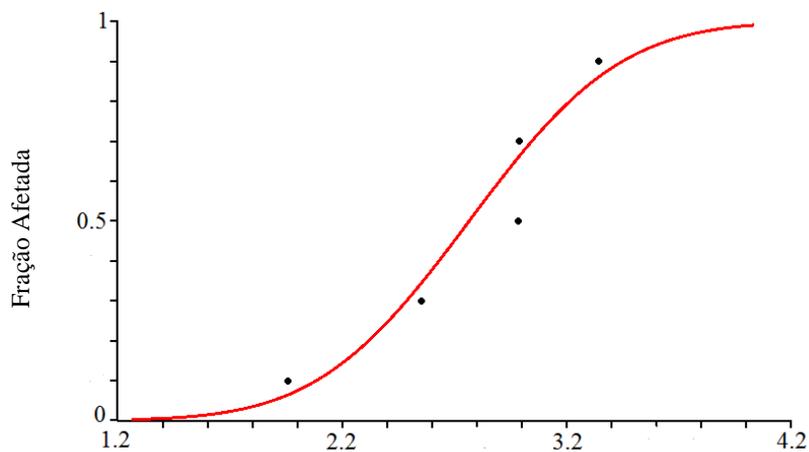


Figura 2 Curva de Sensibilidade (SSD) de Pb para LVAd

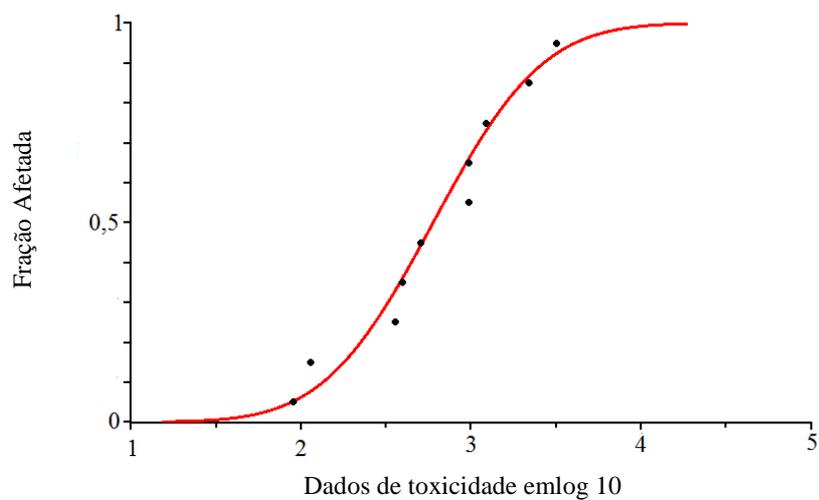


Figura 3 Curva de Sensibilidade (SSD) de Pb para LVAd e Cxbd

Na Tabela 2 são apresentados os valores de HC5 e HC50 obtidos pelos valores médios de EC50 dos parâmetros apresentados na Tabela 1.

Menor o valor de HC5 mais sensível é organismo, mais tóxico é o elemento Pb, a mesma interpretação se faz para os valores de HC50.

Tabela 2 Valores de HC5 e HC50 para CXd e LVAd

Solo	HC5 (mg/kg) <sup>(a)</sup>	HC50 (mg/kg)
CXbd	66,8	618,4
LVAd	65,9	582,0
CXbd + LVAd	82,4	599,9

Conforme apresentado na Tabela 2, os valores médios de HC5 e HC50 foram diferentes para CXbd e LVAd logo a toxicidade no LVAd foi maior que no CXbd. Verifica-se na Tabela 2 que a toxicidade por Pb é maior quando se une os valores médios de HC5 para LVAd e CXbd, enquanto o valor de HC50 é menor para o CXbd, quando se compara com os valores de HC50 de LVAd e CXbd unidos. Os valores obtidos de EC50 para CXbd foi unido com os valores de EC50 para LVAd por terem apresentados valores de HC5 próximos.

O cálculo do valor de HC5 permite derivar um valor de alerta, enquanto que o cálculo do valor de HC50 permite derivar, por exemplo, um valor de investigação agrícola. Estes resultados, aliados as curvas de sensibilidade permitem utilizar valores mais ou menos restritivos para uma avaliação de risco ecotoxicológico ou no gerenciamento de áreas contaminadas. É possível estabelecer HCs para diferentes níveis (exemplo 10%, 20%, 50%, 70% etc.) dependendo do nível que se quer proteger e qual cenário abranger (agrícola, residencial ou industrial). A variação nos valores de HC pode existir, uma vez que existem solos com características físicas e químicas diferentes. Para solos menos restritivos podemos ser mais permissivos, enquanto para solos menos restritivos podemos ser mais conservadores.

Ao utilizar as equações 1 e 2, temos:

## a) Cambissolo

$$VP = VRQ + HC5, \text{ logo: } 19,5 + 66,8 = 86,3 \text{ mg/kg de peso seco}$$

$$VP = VRQ + HC50, \text{ logo: } 19,5 + 618,4 = 637,9 \text{ mg/kg de peso seco}$$

## b) Latossolo

$$VP = VRQ + HC5, \text{ logo: } 19,5 + 65,9 = 85,4 \text{ mg/kg de peso seco}$$

$$VP = VRQ + HC50, \text{ logo: } 19,5 + 582 = 601,5 \text{ mg/kg de peso seco}$$

## c) Cambissolo e Latossolo

$$VP = VRQ + HC5, \text{ logo: } 19,5 + 82,4 = 101,9 \text{ mg/kg de peso seco}$$

$$VP = VRQ + HC50, \text{ logo: } 19,5 + 599,9 = 619,4 \text{ mg/kg de peso seco}$$

De acordo com os valores encontrados para VP, verifica-se que os VPs originados por HC5 são valores mais restritivos que VPs originados de HC50.

Visando garantir a proteger as espécies mais sensíveis, o VP originado do HC5 parece ser recomendável por ser mais preventivo que o valor HC50. Logo é mais seguro trabalhar com HC5 para derivar VP. Enquanto utilizar HC50 se torna sugestivo para ser utilizado como VI agrícola, por ser menos restritivo.

Os solos apresentaram características químicas, físicas e mineralógicas diferentes, entretanto, estas diferenças não foram suficientes para obter valores de prevenção específicos para cada classe de solo.

O VRQ para chumbo em Minas Gerais, anterior do ano de 2011 era 17,5 mg/kg e atualmente é de 19,5 mg/kg. Destaca-se que os valores de VP e VI não

foram alterados após o estabelecimento do novo VRQ o qual aumentou em 2 mg/kg, logo é de se esperar que os valores de VP assim como de VI sejam aumentados.

Os valores obtidos de VP neste trabalho, tiveram um aumento médio de 13,4 mg/kg para LVAd e de 14,3 para CXbd. Os valores encontrados para LVAd e CXbd encontram-se abaixo do VI agrícola, preconizado na Deliberação Normativa nº 02 de 2010, sendo considerado um valor preventivo para áreas agrícolas, assim como para áreas residenciais e industriais (MINAS GERAIS, 2010).

Algumas considerações são sugeridas:

- a) Utilizar um valor único de VP, o qual proteja os solos em geral, e que agilize os trabalhos de gerenciamento de áreas contaminadas dos técnicos ambientais e demais interessados em saber um valor limite preventivo e específico para um elemento químico presente no solo;
- b) Utilizar um valor único de prevenção com a possibilidade do responsável pela área suspeita de contaminação, justificar os fatores do solo principais que limitam o elemento químico de interesse;
- c) Ter valores de prevenção diferentes para diferentes grupos de solo, com características físico-químicas similares;
- d) Aumentar o número de parâmetros para estabelecer uma gama de EC50 e uma curva de sensibilidade mais representativa.

Cabe ao órgão ambiental do Estado de Minas Gerais, mediante câmara técnica, discutir a metodologia mais adequada, visando um gerenciamento que atenda a prevenção da funcionalidade do solo, e ao mesmo tempo auxilie os trabalhos em agilidade dos estudos de qualidade do solo. Destaca-se que pelo projeto “Determinação de Valores Orientadores para Solos do Estado de Minas

Gerais”, este trabalho pode ser utilizado para auxiliar nos valores de doses de chumbo a ser utilizadas para solos representativos de Minas Gerais, contaminados por Pb.

Espera-se que este trabalho possa contribuir com a CONAMA e com demais Estado Brasileiros, tendo em vista que ainda não há no Brasil, Estado que definiu os valores preventivos do solo, utilizando ensaios com plantas e organismos do solo, ou mesmo Estado que atendeu a possibilidade de estabelecer VP conforme estabelecido na Resolução Conama 420 de 2009 (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2009). Os dados deste trabalho são sugeridos como uma alternativa para somar no banco de dados do Estado de Minas Gerais e a metodologia como uma primeira aproximação para derivar valores de prevenção.

#### 4 CONCLUSÃO

O Valor de Prevenção para o elemento chumbo em solos do Estado de Minas Gerais para LVAd foi de 85,4 mg/kg e 86,3 mg/kg para CXbd. Ao unir os valores médios de EC50 das duas classes de solos o VP foi de 102 mg/kg, sendo o valor obtido para LVAd mais restritivo e que possibilita prevenir os efeitos do chumbo quando presente no CXbd.

Os diferentes valores encontrados nos solos podem estar relacionados à mineralogia dos solos, teor de matéria orgânica, textura do solo, capacidade de troca catiônica e capacidade de retenção de água. Sugere-se utilizar um valor único de prevenção com a possibilidade do responsável pela área suspeita de contaminação, justificar os fatores do solo principais que limitam o elemento químico de interesse.

Recomenda-se utilizar o valor de 85,4 mg/kg para prevenir os solos do Estado de Minas Gerais que contenham chumbo, este valor torna o VP menos restritivo do que o valor atual de 72 mg/kg, porém com uma segurança de ter sido estabelecido com solos, plantas e organismos representativos no Estado de Minas Gerais.

## REFERÊNCIAS

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Portaria Normativa IBAMA nº 84**, de 15 de outubro de 1996. Brasília, 1996. Disponível em: <[http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria\\_84.pdf](http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf)>. Acesso em: 8 jan. 2010.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental; Conselho Estadual de Recursos Hídricos. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 02**, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

VLAARDINGEN, P. L. A. van et al. **ETX 2.0**: a program to calculate hazardous concentrations and fraction affected, based on normally distributed toxicity data: RIVM report 601501028/2004. Bilthoven: Rijks Instituutvoor Volksgezondheid en Milieu, 2004. Software.