

Teores Naturais e Valor de Referência de Qualidade para Selênio em Solos do Estado de São Paulo⁽¹⁾

**Thiago Assis Rodrigues Nogueira⁽²⁾; Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni⁽³⁾;
Zhenli He⁽⁴⁾; Felipe Carlos Alvarez Villanueva⁽⁵⁾; Giovana Clarice Poggere⁽⁶⁾;
Cassio Hamilton Abreu Junior⁽⁷⁾**

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

⁽²⁾ Professor; Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"; Botucatu, SP; tarnogueira@fca.unesp.br. ⁽³⁾ Professor; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo; ⁽⁴⁾ Professor, Indian River Research and Education Center, University of Florida; ⁽⁵⁾ Pós-doutor, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo; ⁽⁶⁾ Pós-graduanda; Universidade Federal do Paraná; ⁽⁷⁾ Professor; Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

RESUMO: As agências de proteção ambiental brasileiras estabeleceram valores de referência de qualidade (VRQ) como instrumento de fácil aplicação para ações de prevenção e controle da poluição dos solos. Todavia, ainda existem poucas pesquisas que validaram esses valores. Diante disso, objetivou-se com esse estudo, determinar os teores naturais e reavaliar o VRQ para selênio (Se) em solos do Estado de São Paulo. Foram utilizadas amostras de 30 solos do Estado de São Paulo, que apresentam ampla variação dos atributos químicos, físicos e mineralógicos. Para extração dos teores semitotais de Se, foram adotados procedimentos de digestão ácida, assistida em forno micro-ondas e determinação por espectrometria de massas com plasma acoplado (ICP-MS). Foram realizadas análises físicas e químicas de rotina, no qual foram determinados os teores de Fe, Al, Si, Mn e Ti, expressos na forma de óxidos. Os resultados foram avaliados por correlação e análise descritiva, e o VRQ foi extraído a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, utilizando o programa estatístico SAS e comparados com valores nacionais e internacionais. Os teores naturais de Se, analisados nos solos do Estado de São Paulo, variaram de 0,01 a 0,70 mg kg⁻¹. O teor natural médio de Se (0,12 mg kg⁻¹) está dentro dos teores obtidos para solos brasileiros e de outros países. O VRQ obtido para Se (0,11 mg kg⁻¹) permite inferir que o atual valor adotado para solos paulistas apresenta coerência no limite estabelecido para a proteção da qualidade dos solos nesse Estado.

Termos de indexação: Contaminação do Solo; Legislação Ambiental; Elementos-Traço.

INTRODUÇÃO

O Se é considerado essencial para os seres humanos e animais (Rayman, 2002) e, até o momento, não é essencial para as plantas. No entanto, alguns estudos já descreveram o efeito benéfico de baixas concentrações de Se estimulando o crescimento vegetal (Hartikainen et

al., 2000; Rios et al., 2010). Por outro lado, sua faixa de deficiência e toxidez é muito estreita, fazendo com que teores elevados de Se no solo possam ser tóxicos e comprometer o crescimento das plantas (Ramos et al., 2011). O teor total de Se em solos varia de <0,005 até >20 mg kg⁻¹. Entretanto, na maioria dos solos agricultáveis os teores totais de Se variam de 0,1 a 2,0 mg kg⁻¹, com média de 0,2 mg kg⁻¹ (He et al., 2010). Conhecer os teores naturais de Se nos solos é importante pois permite orientar e/ou prevenir explorações inadequadas dos recursos naturais (solos e águas subterrâneas), monitorando, com isso, a existência de um risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana. No Brasil, as agências de proteção ambiental utilizam valores genéricos de metais pesados obtidos em referências bibliográficas que, por terem sido gerados a partir de condições distintas das da região tropical, podem levar a incorretas estimativas de risco (CONAMA, 2009). Dessa forma, pesquisas vêm sendo realizadas com vistas a estabelecer VRQ para algumas regiões brasileiras (Paye et al., 2010; Biondi et al., 2011; Santos & Alleoni, 2013). Porém, ainda são poucas as pesquisas realizadas com intuito de validar os valores orientadores já estabelecidos. Diante do exposto, objetivou-se com esse estudo, determinar os teores naturais e reavaliar o valor de referência de qualidade para Se em solos paulistas.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e preparo das amostras de solos

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de 30 solos representativos do Estado de São Paulo (**Tabela 1**), que apresentam ampla variação dos atributos químicos, físicos e mineralógicos (Soares, 2004). As amostras de solo foram coletadas em áreas com mínima perturbação antrópica, em fragmentos de matas, matas nativas e reflorestamento antigo. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha.

Tabela 1 – Solos selecionados em cidades do Estado de São Paulo com mínima perturbação antrópica.

⁽¹⁾ Solo	Símbolo	Cidade
Latossolo Vermelho-Amarelo	LVA-1	Araras/Conchal
Latossolo Vermelho-Amarelo	LVA-2	São Carlos/Itirapina
Latossolo Vermelho-Amarelo	LVA-3	Araras/Conchal
Latossolo Vermelho	LV-1	São Carlos/São Carlos
Latossolo Vermelho	LV-2	Piracicaba/Piracicaba
Latossolo Vermelho Eutroférico	LVef	Ribeirão Preto/Bonfim Paulista
Latossolo Vermelho Acriférico	LVwf	Ribeirão Preto/Ribeirão Preto
Latossolo Amarelo	LA-1	São Carlos/Itirapina
Latossolo Amarelo	LA-2	São Carlos/Ibaté
Latossolo Amarelo Acriférico	LAWf	Guaira/Miguelópolis
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-1	Piracicaba/São Pedro
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-2	Marília/Marília
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-3	Americana/Cosmópolis
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-4	Piracicaba/Capivari
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-5	Piracicaba/Capivari
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-6	Piracicaba/Piracicaba
Argissolo Vermelho	PV-1	Marília/Gália
Argissolo Vermelho	PV-2	Piracicaba/Ibitiruna
Neossolo Quartzarênico	RQ	Piracicaba/São Pedro
Neossolo Litólico	RL	Marília/Garça
Neossolo Regolítico	RR	Marília/Alvinlândia
Nitossolo Háptico	NX	Mogi Mirim/Espirito Santo do Pinhal
Nitossolo Vermelho Eutroférico	NVef	Ribeirão Preto/ Ribeirão Preto
Gleissolo Háptico	GX	Pariquera Açu/Pariquera Açu
Gleissolo Melânico	GM	Piracicaba/Piracicaba
Organossolo Háptico	OX	Pariquera Açu/Pariquera Açu
Cambissolo Háptico	CX	Araras/Mogi-Guaçu
Planossolo Háptico	SX	Piracicaba/Piracicaba
Luvissolo Crômico	TC	Marília/Garça
Chernossolo Argilúvico	MT	Descalvado/Analândia

Adaptado de Soares (2004).

Análises químicas e físicas

Análises do solo para determinações de pH, P, K, Ca, Mg e Al seguiram as recomendações da Embrapa (1997). A acidez total (H+Al) foi estimada após extração com acetato de cálcio 1 M e posterior titulação com NaOH 0,025 M. Os valores de pH foram determinados potenciométricamente em suspensões de terra fina seca ao ar (TFSA) em água (pH_{H2O}) na proporção solo-água e solo-solução de 1:2,5. Com os resultados das análises do complexo sortivo foram calculadas a soma de bases trocáveis (SB), a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC) e as saturações por bases (V%) e por Al (m%). Para determinação das frações granulométricas utilizou-se o método do densímetro. O teor de carbono orgânico (CO) foi determinado após combustão a seco no analisador elementar LECO CN-2000. Foram determinados por ataque sulfúrico e alcalino os teores de Fe, Al, Si, Mn e Ti e expressos na forma de % de óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e MnO). A partir desses valores foram calculadas as relações moleculares $K_i = 1,7 \times SiO_2 / Al_2O_3$; $K_r = 1,7 \times SiO_2 / (Al_2O_3 + 0,64 Fe_2O_3)$. Os teores de óxidos de ferro livres foram determinados pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, enquanto os teores dos óxidos pouco cristalinos de Fe, Al e de Mn foram determinados pelo método do ácido oxálico e oxalato.

Nos extratos obtidos dos processos de digestão, método 3051A da USEPA (2007), determinaram-se, por ICP-MS, os teores semitotais de Se.

Análise estatística

Os resultados analíticos foram avaliados por análise descritiva considerando os parâmetros de média, mediana e valores mínimos e máximos. Os valores de referência de qualidade (VRQ) foram extraídos, a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugere o CONAMA (2009). Foram realizados também análises de correlação de Pearson a 0,05 de significância. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores naturais de Se diferiram entre as classes de solo (**Figura 1**), variando de 0,01 a 0,70 mg kg⁻¹ (**Tabela 2**). Os maiores teores de Se foram obtidos nos dois Gleissolos (GX e Gm) e no Organossolo Háptico (OX). Já os menores teores de Se foram obtidos nos Neossolos (RQ, RL e RR), solos com baixo teor de óxidos e com elevado teor de areia (dados não apresentados). Os teores de Se encontrados nestes solos estão associados ao material de origem. As diferenças entre os teores naturais de metais pesados em solos são atribuídas, principalmente, ao material de origem e a fatores pedogenéticos (Alleoni et al., 2005). Os teores naturais de Se apresentaram elevada correlação positiva com os teores de MO, SiO₂, Al₂O₃, P, além da CTC, Al, H+Al e argila (**Tabela 3**). Tais correlações ajudam a explicar os menores teores de Se nos solos que apresentavam menor CTC, MO e argila. Esses resultados corroboram os encontrados na Gabos (2012). As correlações altamente significativas Se-Al₂O₃, Se-Arg e Se-P (**Tabela 3**) corroboram as afirmações de Alleoni et al. (2009) e reforçam a hipótese de que os maiores teores de Se nos Latossolos Vermelhos e Argissolos Vermelhos estão associados não apenas à riqueza do material de origem mas também das reações de adsorção.

Tabela 2 – Valores de referência de qualidade para Se em solos (n = 30) do Estado de São Paulo

Variável	Se
Média	0,12
Mediana	0,06
Máximo	0,70
Mínimo	0,01
P 75⁽¹⁾	0,11
P 90	0,32
VRQ⁽²⁾	0,25

⁽¹⁾ Sugerido como valor de referência de qualidade (VRQ) pela proposta da Resolução N^o 420 do CONAMA (2009) para gerenciamento de áreas contaminadas. ⁽²⁾ Valores estabelecidos pela CETESB (2005).



Considerando o quartil superior (percentil 75), o VRQ para Se neste estudo foi de $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ (**Tabela 2**). Este valor ficou abaixo do VRQ estabelecido pela CETESB (2005) que é de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ para Se. Considerando a proximidade do VRQ para Se obtido neste estudo com o VRQ adotado pela CETESB (2005) para solos paulistas, pode-se constatar coerência entre os limites atuais estabelecidos para a proteção da qualidade dos solos nesse Estado. Além disso, o teor natural médio de Se ($0,12 \text{ mg kg}^{-1}$) é relativamente baixo e está dentro dos teores reportados para solos brasileiros e de outros países (**Tabela 4**).

CONCLUSÕES

1. O VRQ para Se obtido neste estudo é inferior ao atual valor adotado para solos paulistas.
2. O teor natural médio de Se está dentro dos teores encontrados em solos brasileiros e de outros países.
3. Existe correlação significativa dos teores de Se com alguns atributos físicos e químicos dos solos, especialmente para os teores de MO, SiO_2 , Al_2O_3 , P, além da CTC, Al, H+Al e argila.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo suporte financeiro e pela bolsa de Doutorado (Ref. Proc. 2007/59402-0) concedida ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum*, 27:729–737, 2005.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELLO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira do Solo, 2009. v. 2. p. 381-447.
- BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; NETA, A.B.F.; RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, 35:1057–1066, 2011.
- CETESB. Decisão de diretoria Nº195-2005-E, 23/11/2005. (http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf).
- CONAMA. Resolução nº 420/2009. (<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>).
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.
- FORDYCE, F.M.; BRERETON, N.; HUGHES, J.; LUO, W.; LEWIS, J. An initial study to assess the use of geological parent materials to predict the Se concentration in overlying soils and in five staple foodstuffs produced in them in Scotland. *Science of the Total Environment*, 408:5295–5305, 2010.
- GABOS, M. B. Background concentrations and adsorption of selenium in tropical soils. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 2012. 90 p. (Tese Doutorado).
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. Trace elements from soil to human. Berlin: Springer-Verlag. 2007. 550p.
- HARTIKAINEN, H.; XUE, T. L.; PIIRONEN, V. Selenium as an antioxidant and pro-oxidant in ryegrass. *Plant and Soil* 225:193–200, 2000.
- HE, Z. L.; SHENTU, J.; YANG, X. E. Manganese and selenium. In: HOODA, P. S. ed. Trace elements in soils. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2010. p. 481–496.
- PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FERNANDES FILHO, E.I.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; MELO, S.B.; FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:2041–2051, 2010.
- PÉREZ-SIRVENT, C.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, M.J.; GARCÍA-LORENZO, M.L.; MOLINA, J.; TUDELA, M.L.; MANTILLA, W.; BECH, J. Selenium content in soils from Murcia region (SE, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 107:100–109, 2010.
- RAMOS, S. J.; MICHAEL, R.; RYAN, H.; FAQUIN, V.; GUILHERME, L. R. G.; LI, L. Selenium accumulation in lettuce germplasm. *Planta*, 233:649–660, 2011.
- RAYMAN, M. P. The argument for increasing selenium intake. *Proceedings of the Nutrition Society*, 61:203–215, 2002.
- RIOS, J. J.; BLASCO, B.; ROSALES, M. A.; SANCHEZ-RODRIGUEZ, E.; LEYVA, R.; CERVILLA, L. M.; ROMERO, L.; RUIZ, J. M. Response of nitrogen metabolism in lettuce plants subjected to different doses and forms of selenium. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90:1914–1919, 2010.
- SANTOS, S. N. & ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environmental Monitoring and Assessment*. (No prelo)
- SILVA, J.; BRUSTOLINE, C. R.; FERREIRA, V. P.; SANTOS JUNIOR, L.; MELLO, J. W. V.; MICHEREFF FILHO, M. Teor natural de selênio em solos do estado de Minas Gerais. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS. 30., 2012. Anais. Maceió: UFAL, 2012. CD-ROM
- SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 2004. 202p.(Tese de Doutorado)
- TAN, J.; ZHU, W.; WANG, W.; LI, R.; HOU, S.; WANG, D.; YANG, L. Selenium in soil and endemic diseases in China. *Science of the Total Environment*, 284:227–235, 2002.
- USEPA. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and soils. 2007. 30p.
- YAMADA, H.; KAMADA, A.; USUKI, M.; YANAI, J. Total selenium content of agricultural soils in Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 55:616–622, 2009.

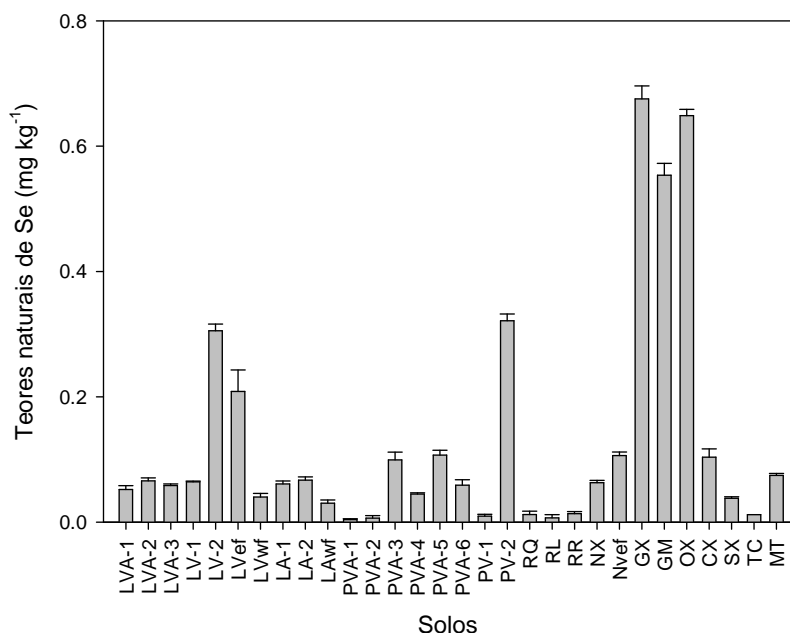


Figura 1 – Teores naturais de Se em amostras de solos representativos do Estado de São Paulo. Média ($n = 6$) \pm o desvio-padrão.

Tabela 3 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t , obtidos entre os teores naturais de Se e alguns atributos físicos e químicos dos solos ($n = 30$) do Estado de São Paulo

Atributo	Se	Atributo	Se
MO	0,80**	SiO ₂ (AS)	0,70**
pH _{H2O}	-0,13 ^{NS}	Al ₂ O ₃ (AS)	0,47*
P	0,69**	Fe ₂ O ₃ (AS)	-0,10 ^{NS}
K	0,11 ^{NS}	Mn ₂ O ₃ (AS)	-0,01 ^{NS}
Ca	0,09 ^{NS}	TiO ₂ (AS)	-0,02 ^{NS}
Mg	0,15 ^{NS}	Ki	-0,11 ^{NS}
Al	0,72**	Kr	-0,14 ^{NS}
H+Al	0,75**	Fe _{ox}	-0,05 ^{NS}
SB	0,11 ^{NS}	Al _{ox}	0,04 ^{NS}
CTC _t	0,63*	Mn _{ox}	-0,01 ^{NS}
CTC _e	0,55*	Argila	0,41*
V	-0,23 ^{NS}	Silte	0,36 ^{NS}
m	0,24 ^{NS}	Areia	-0,53**

AS = Ataque sulfúrico. Ox = Oxalato de amônio. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% e não significativo, respectivamente.

Tabela 4 – Teores de Se em solos do Estado de São Paulo em comparação com dados compilados da literatura.

Local	Teor de Se mg kg ⁻¹
China ¹	0,12 - 0,17
Solos do mundo ²	0,05 - 0,50
Solos do mundo ³	0,05 - 0,80
Escócia ⁴	0,11 - 0,88
Japão ⁵	0,05 - 2,80
Espanha ⁶	0,01 - 2,70
Minas Gerais, SP, Brasil ⁷	<0,05 - 2,14
São Paulo, SP, Brasil ⁸	0,19
São Paulo, SP, Brasil⁹	0,12

¹Tan et al. (2002). ²Kabata-Pendias e Mukherjee (2007). ³He et al. (2010). ⁴Fordyce et al. (2010). ⁵Yamada et al. (2009). ⁶Pérez-Sirvent et al. (2010). ⁷Silva et al. (2012). ⁸Gabos (2012). ⁹Valor encontrado nesta pesquisa ($n = 30$).