

Qualidade dos solos no estado de São Paulo: bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá – UGRHI 5⁽¹⁾.

Rosângela Pacini Modesto⁽²⁾; Elaine Cristina Ruby⁽³⁾; Gisela Vianna Meneses⁽⁴⁾; Mara Magalhães Gaeta Lemos⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado pelo Setor das Águas Subterrâneas e do Solo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) com recursos próprios.

⁽²⁾ Geógrafa e Gerente de Setor das Águas Subterrâneas e do Solo; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb); São Paulo, SP; rmodesto@sp.gov.br; ⁽³⁾ Engenheira Agrônoma; ex-funcionária da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb); ⁽⁴⁾ Biólogas; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb).

RESUMO: No período de 2007 a 2012, foram realizadas campanhas de amostragem dos solos da região das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (UGRHI 5), onde está inserida a região metropolitana de Campinas. Cento e trinta e nove amostras de solos foram coletadas em locais de uso agrícola e de fragmentos de mata e analisadas para determinação de substâncias inorgânicas naturalmente presentes nos solos e substâncias orgânicas. O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos para as substâncias inorgânicas: alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cianeto, cobalto, cobre, crômio, mercúrio, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, potássio, prata, selênio, sódio, titânio, vanádio e zinco. Semelhante aos valores de referência de qualidade, a qualidade dos solos dessa região foi definida com base nos percentis 75 de cada substância. Os resultados obtidos permitem concluir que os solos investigados nas bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá – UGRHI 5 apresentaram boa qualidade ambiental, tendo como referência os Valores Orientadores para Solos publicados pela Cetesb (2014).

Termos de indexação: gestão ambiental, valores orientadores, substâncias inorgânicas.

INTRODUÇÃO

A proposta de definição dos valores orientadores de referência de qualidade - VRQ_{SP} foi objeto de avaliação por pesquisadores nacionais e internacionais no II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas (Cetesb, 2001) que aprovaram a metodologia empregada e os valores obtidos e sugeriram a ampliação do conhecimento sobre os solos paulistas. A atividade envolvia a criação de um banco de dados com aumento do número de análises de amostras de diferentes tipos de solos presentes no território paulista, com vistas à gestão regional de sua qualidade a fim de subsidiar as ações de controle de poluição.

Desta forma, iniciaram-se estudos regionais, por Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos –

UGRHI, incluindo as áreas agrícolas, que somam 76,2% do território do estado.

As Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos Bacia do Alto Tietê – UGRHI 6 (Cetesb, 2008) e a Região Metropolitana de São Paulo – RMSP e Bacia dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá – UGRHI 5 - PCJ foram selecionadas como prioritárias para essa investigação.

A UGRHI 5 é constituída pelas bacias dos rios Piracicaba (11.320 km²), Capivari (1.570 km²) e Jundiá (1.150km²), afluentes da margem direita do rio Tiete em sua porção média superior, e abrangem 58 municípios do Estado de São Paulo e quatro municípios do Estado de Minas Gerais. Região tradicionalmente agrícola, canavieira e cafeeira, transformou-se nas últimas décadas em um dos principais polos industriais do país.

O objetivo deste trabalho foi definir a qualidade dos solos a partir da avaliação das características dos solos paulistas na região das bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá – UGRHI-5, em locais com solos sob uso agrícola e fragmentos de mata nativa (Cetesb, 2015).

MATERIAL E MÉTODOS

Para distribuição dos pontos de amostragem foi utilizada uma matriz espacial formada por 58 quadrículas de 15 x 15 Km, gerada a partir das cartas planimétricas, escala 1:50.000 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Em cada quadrícula procurou-se selecionar pelo menos uma área de fragmento de mata (MA) e uma área agrícola (AG). Foram selecionados 139 pontos, o que representa aproximadamente uma amostra a cada 100 km². As informações pedológicas foram compiladas do Mapa Pedológico do Estado de São Paulo, na escala 1:500.000 (Oliveira et al., 1999).

As principais ordens de solos da região são argissolos (P) e latossolos (L), representadas respectivamente por 64 amostras (46%) e 52 amostras (37%). As demais 23 amostras (17%) são de: nitossolo (2); neossolo (5); gleissolo (1), cambissolo (1); e 14 indefinidas, devido às informações serem obtidas em mapa de escala 1:500.000 e localizarem-se no limite entre ordens,



sem que houvesse confirmação por vistoria de campo.

Tratamentos e amostragens

As campanhas de amostragem foram realizadas entre 2007 e 2012.

Cada ponto de amostragem selecionado correspondeu a uma amostra composta por 10 sub-amostras em uma área de um (1) hectare (Cetesb, 2008; Conama, 2009). As amostras foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm, com trado de aço inoxidável, homogêneas e acondicionadas em frascos descartáveis, previamente tratados com ácido nítrico a 10% e lavados com água deionizada; transportadas em caixa de isopor com gelo para os laboratórios de Química Inorgânica – Cetesb.

As amostras foram secas em estufa a 40 ± 2 °C, maceradas em almofariz de ágata com auxílio de pistilo, peneiradas em malha de Nylon de 2,0 mm de abertura e encaminhadas para a determinação dos elementos.

Para as substâncias inorgânicas o procedimento de extração foi com base no método EPA 3051 do SW 846 (U.S.EPA, 1994), conforme descrito em Quináglia (2001).

As determinações das concentrações de alumínio, bário, berílio, boro, cálcio, cobalto, cobre, crômio, ferro, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, prata, potássio, sódio, titânio, vanádio e zinco seguiram os procedimentos descritos no método 3120-B, de espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio ICP/OES. As concentrações de antimônio, arsênio, cádmio, chumbo e selênio foram determinadas segundo o método 3113, de espectrometria de absorção atômica e forno de grafite. Para mercúrio utilizou-se o método 3112, de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, enquanto para cianetos as análises foram realizadas por colorimetria com piridina/ácido barbitúrico (método 4500 CN, itens B, C,D).

Análise estatística

A partir dos resultados obtidos nas análises laboratoriais das 139 amostras (93 AG e 46 MA), foi definida uma matriz de dados para a avaliação estatística. Foram considerados todos os resultados, incluindo os valores extremos ou atípicos. Para os cálculos estatísticos, os resultados de parâmetros cujas concentrações estiveram abaixo do limite de quantificação (LQ) do método foram substituídos pelo valor correspondente a 50% do LQ.

Para as substâncias com mais de 40% dos resultados abaixo do LQ foram calculadas apenas as concentrações máximas e mínimas encontradas. (Ag, Be, Cd, CN, Co, Hg, Mo, Sb, Se).

Ao conjunto de dados das substâncias que apresentaram pelo menos 60% dos resultados acima de LQ (Al, As, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V, Zn) foi aplicado o teste não-paramétrico Kruskal-Wallis, por meio do programa

Statgraphics. O objetivo foi identificar diferenças estatisticamente significativas dos resultados entre as classes de uso da terra (AG e MA) e entre as principais ordens de solo (P e L). O nível de confiança adotado foi de 95%.

Para as substâncias, cujo teste não identificou diferenças estatisticamente significativas nem entre as classes de uso e ocupação da terra e nem entre as ordens de solo, foi estabelecida uma única concentração, com base no percentil 75 (Cetesb, 2001; Conama, 2009).

Quando os resultados do teste estatístico mostraram diferenças significativas somente entre as duas classes de uso e ocupação da terra, e não entre as ordens dos solos, foram consideradas concentrações distintas para MA e para AG.

Quando os resultados do teste mostraram diferenças estatisticamente significativas entre as ordens de solo, e não entre as classes de uso, foram consideradas concentrações distintas para argissolo e latossolo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos da região possuem textura média, com teor médio de 30% de argila para os dois usos da terra. As medianas de pH e CTC foram de 5 e 82 para AG; e de 4 e 111 para MA.

A **tabela 1** apresenta as concentrações máximas e mínimas das substâncias Ag, Be, Cd, CN, Co, Hg, Mo, Sb, Se, que tiveram mais de 40% dos seus resultados menores do que LQ.

Tabela 1 – Concentrações máximas e mínimas das substâncias com mais de 40% dos resultados abaixo de LQ na UGRHI 5 – PCJ (SP)

Substância	Resultados abaixo do LQ (%)	Uso da Terra	Mínimo Máximo	
			mg kg ⁻¹	
Ag	100	AG	<0,40	<2,00
		MA	<0,40	<2,00
Be	61	AG	<0,50	2,62
		MA	<0,50	2,98
Cd	73	AG	<0,01	0,65
		MA	<0,01	0,30
CN	98,5	AG	<2,00	3,00
		MA	<2,00	4,00
Co	48	AG	<2,00	39,6
		MA	<2,00	50,4
Hg	66	AG	<0,05	0,48
		MA	<0,05	1,45
Mo	96	AG	<2,00	5,56
		MA	<2,00	2,95
Sb	63	AG	<0,20	4,73
		MA	<0,20	3,44
Se	79	AG	<0,20	2,70
		MA	<0,20	1,30

AG – agrícola (93 amostras); MA – fragmentos de mata (46 amostras)



O LQ igual a 2 mg Kg^{-1} praticado para CN, Mo e Co se mostrou muito elevado principalmente para as duas primeiras substâncias, cujos resultados menores que LQ ultrapassaram a 98%.

Para as substâncias com mais de 60% dos resultados acima de LQ, a aplicação do teste estatístico *Kruskal-Wallis* mostrou diferenças estatisticamente significativas: (1) entre as classes de uso da terra (AG e MA) para Ba, Ca, Cu e Mn; (2) entre argissolos (P) e latossolos (L) para Al, As, B, Cr, Fe, K e V. As substâncias Pb, Mg, Ni, Na, Ti e Zn não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as classes de uso da terra e entre as ordens de solo (**Tabela 2**).

As maiores concentrações de bário foram encontradas em amostras de MA, quando se esperava que fossem nas de AG, à semelhança do que foi observado na bacia do Alto Tietê - UGRHI 6 (Cetesb, 2008). Seis amostras ultrapassaram o valor de intervenção agrícola para bário: duas em AG e quatro em MA.

As concentrações mais elevadas encontram-se nos solos sobre as rochas magmáticas e metamórficas dos terrenos Socorro-Gaxupé e Andrelândia, localizadas na porção centro-sudeste da UGRHI 5; sugerindo que a litologia influi nas nessas concentrações. Os estudos realizados por Marques *et al.* (2004) e Caires (2009) em outras regiões sugerem maiores concentrações de bário em solos originários de rochas metamórficas e ígneas.

O percentil 75 de bário, para ambos os usos da terra, quando comparado ao VRQ_{SP} mostra valores mais elevados. O percentil 75 de cobre não ultrapassou o VRQ_{SP} ; entretanto foram encontradas sete amostras acima do valor de prevenção (VP), três em MA e quatro em AG.

Comparados aos VRQ_{SP} , Ni e Zn tiveram percentis 75 mais baixos, e Pb mais elevado.

Em 2001, não foram definidos VRQ_{SP} para Al, B, Ca, Fe, K, Mn, Mg e Ti em função da maior variação de concentração desses elementos de acordo com o material de origem dos solos.

Os percentis 75 de As, Cr de ambas as ordens de solo ficaram acima do VRQ_{SP} . A maior diferença foi observada nas concentrações de arsênio em latossolos, que registraram o dobro do VRQ_{SP} .

Cantoni *et al.* (2009) em seu estudo verificaram uma tendência das rochas metamórficas e sedimentares apresentarem maior teor total de As e as rochas ígneas os menores teores.

O vanádio em argissolos apresentou percentil 75 de 68 mg kg^{-1} enquanto em latossolo o percentil foi de 128 mg kg^{-1} , inferiores aos Valores de Referência do Estado, publicados em 2001 e 2005; fato já observado na avaliação dos solos da UGRHI 6, o que determinou a sua retirada da Lista dos Valores Orientadores de 2014, até que novos estudos permitam revisá-lo.

CONCLUSÕES

Os solos das bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá – UGRHI 5 apresentam boa qualidade ambiental, tendo como base os Valores Orientadores para Solos publicados pela CETESB em 2014.

Os elementos Cd, Pb, Cu, Ni, V e Zn, que podem ocorrer em maiores concentrações em solos agrícolas e causar contaminação, não apresentam resultados acima do Valor de Prevenção - VP.

Concentrações de Sb, As, Ba, Co e Hg superiores ao VP ou VI agrícola são pontuais.

REFERÊNCIAS

- CAIRES, S.M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade. Tese (doutorado). Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 2009.
- CANTONI, M.; ABREU, C. A. de; SILVA, R. de O.; COELHO, R. M. Teor total de arsênio em amostras de solo do Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 32. Fortaleza, 2009. Anais. Fortaleza: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.02-07.
- CETESB. Estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo: Relatório Final. São Paulo : CETESB, 2001.
- CETESB. Valores da condição da qualidade dos solos da bacia hidrográfica do Alto Tietê-UGRHI 6 e região metropolitana de São Paulo-RMSP. São Paulo: CETESB, 2008.
- CETESB. Decisão de Diretoria nº 045-2014-E/C/I. 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, e dá outras providências. DOE [de] São Paulo, Poder Executivo, de 21 fev. 2014. Seção 1, v. 124, n.36, p. 53.
- CETESB. Qualidade dos solos no estado de São Paulo : bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá-UGRHI 5. São Paulo: CETESB, 2015.
- CONAMA. Resolução Conama nº 420/2009. "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas." - Data da legislação: 28/12/2009 - Publicação DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84
- OLIVEIRA, J.B.; CAMARGO, M.N.; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. Mapa Pedológico do Estado de São Paulo. Legenda Expandida. Campinas: Instituto Agrônomo; Rio de Janeiro: EMBRAPA– Solos, 1999. 64 p.
- QUINÁGLIA, G.A. Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.
- U.S. EPA - SW-846. Test method for evaluating solid waste, physical chemical methods, 1994.

Tabela 2 – Análise estatística das concentrações de substâncias inorgânicas na UGRHI 5 – bacias PCJ (SP)

Substância	Classe	p ¹	Mínimo	Máximo	Mediana	Percentil 75	VRQ ²	VP ³	VCQ ⁴
Substâncias com diferença estatisticamente significativa entre as classes de uso e ocupação da terra (mg kg⁻¹)									
Ba	AG	0,0004	3,5	672	38	82	75	120	78 ^{AG}
	MA		4,22	685	88,9	221			31 ^{MA}
Ca	AG	0,011	71,3	6.876	723	1.167	-	-	4675 ^{AG}
	MA		25	3.074	453	1.104			247 ^{MA}
Cu	AG	0,037	<1,00	708	11,4	28	35	60	40 ^{AG}
	MA		<1,00	142	7,69	15			13 ^{MA}
Mn	AG	0,002	4,71	1.391	128	247	-	-	-
	MA		16,2	2.388	241	575			-
Substâncias com diferença estatisticamente significativa entre as classes de solo argissolo e latossolo (mg kg⁻¹)									
Al	P	0,002	1.930	115.000	25.500	52.000	-	-	43.350 ^{AG}
	L		3.120	128.000	42.300	76.000			32.900 ^{MA}
As	P	0,0001	<0,20	42,6	2,03	4	3,5	15	4,35
	L		<0,20	47,5	5,68	8			
B	P	0,03	4,02	117	24,4	37	-	-	35
	L		2,92	191	36,3	56			
Cr	P	0,007	<2,00	96,6	19,4	43	40	75	41 ^{AG}
	L		3	137	35,3	50			27 ^{MA}
Fe	P	0,009	2.100	119.000	23.400	36.000	-	-	31.900
	L		2.330	150.000	34.400	53.000			
K	P	0,024	12,3	6.518	600	1.322	-	-	815
	L		61,2	6.438	343	699			
V⁵	P	0,00006	4,6	432	35,1	68	-	-	57
	L		6,62	785	86,8	128			
Substâncias sem diferença estatisticamente significativa entre as classes de uso e ocupação da terra e entre as ordens de solo (mg kg⁻¹)									
Pb	MA+AG	0,07	1,2	45,7	13,5	21	17	72	28
Mg	MA+AG	0,96	37,8	5.665	414	956	-	-	684
Ni	MA+AG	0,56	<2,00	55	5,45	11	13	30	5,7
Na	MA+AG	0,42	12,5	418	36	65	-	-	67 ^{AG}
			18,4	4.528					36 ^{MA}
Ti	MA+AG	0,17	<2,00	175	291	565	-	-	306
Zn	MA+AG	0,44	1,2	45,7	26,1	43	60	86	62 ^{AG}

AG = uso agrícola; MA = fragmentos de mata; P = argissolo; L = latossolo

¹ p<0,05 corresponde à diferença estatisticamente significativa do teste estatístico Kruskal-Wallis; ² valores de referência de qualidade – SP (Cetesb, 2001); ³ valores de prevenção (Cetesb, 2014); ⁴ valores de qualidade da bacia do Alto Tietê- UGRHI 6 (Cetesb, 2008); ⁵ Valor de Referência de Vanádio era de 275 mg kg⁻¹, em 2001 e 2005. Esse valor deve ser revisado e não foi publicado na Lista de Valores Orientadores de 2014.