



## Teores bioacessíveis de metais pesados em solos cultivados com cana de açúcar <sup>(1)</sup>.

**Franklone Lima da Silva<sup>(2)</sup>; Fernando Bruno Vieira da Silva<sup>(3)</sup>; Clístenes Williams Araújo do Nascimento<sup>(4)</sup>; Paula Renata Muniz Araújo<sup>(5)</sup>; William Ramos da Silva<sup>(6)</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do CNPq e da Fundação de Amparo a Pesquisa e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE).

<sup>(2)</sup> Graduando em Agronomia; Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE); Recife, Pernambuco; Rua Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos; [franklone@hotmail.com](mailto:franklone@hotmail.com); <sup>(3)</sup> Doutorando do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE); <sup>(4)</sup> Professor Associado do Departamento de Agronomia; Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE); <sup>(5)</sup> Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE); <sup>(6)</sup> Mestrando do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

**RESUMO:** Metais pesados são cofatores de inúmeros efeitos adversos à saúde humana e seu enriquecimento em solos agrícolas tem sido promovido pela aplicação de fertilizantes e pesticidas. O objetivo do trabalho foi determinar a bioacessibilidade de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn a humanos em solos cultivados com cana de açúcar e correlacioná-los com as propriedades do solo. Foi determinado pH, C.O, CTC, P<sub>total</sub>, argila, os teores ambientalmente disponíveis dos metais nos solos e o teor bioacessível determinado foi o correspondente a fase gástrica do organismo humano. Os solos apresentaram contaminados por Cd, Cu e Se, sendo Cd o metal de maior problema na área de estudo. Os maiores teores médios para a fração bioacessível oralmente (FBO) foi encontrada para Zn e Cu correspondendo as concentrações de 7,32 e 1,33 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os teores de C.O e a CTC foram às propriedades do solo que mais se correlacionaram com os metais avaliados e somente correlação positiva e significativa foi observada entre os teores de Cr e Se bioacessível com o ambientalmente disponível. E por isso pode-se concluir que a contaminação existente nos solos cultivados com cana de açúcar em Pernambuco é possivelmente proveniente da aplicação de fertilizantes e pesticidas ao longo do tempo de cultivo da cultura, e por meio da determinação dos teores bioacessíveis foi possível demonstrar que não existe relação direta entre os teores dos metais ambientalmente disponíveis com as concentrações solúveis dos respectivos metais presentes no sistema gástrico humano.

**Termos de indexação:** saúde humana, contaminação e bioacessibilidade.

### INTRODUÇÃO

Atividades antrópicas como aplicação de fertilizantes, pesticidas e a emissão industrial são fontes pontuais e difusas de metais pesados para solos agrícolas (Yang et al., 2014; Kelepertzis,

2014). Em Pernambuco o cultivo em larga escala de cana de açúcar é baseado no emprego de grandes quantidades de insumos agrícolas o que potencialmente promove o aporte e acúmulo de metais pesados nestes solos e conseqüentemente danos ecológicos e a saúde pública (Zhang et al., 2014; Niagru, 1988).

Convencionalmente, adota-se como fator preponderante para avaliação da contaminação e poluição do solo por metais pesados os teores ambientalmente disponíveis, que corresponde a fração extraída mediante a ação conjunta de ácidos fortes aos diferentes constituintes do solo (CONAMA, 2009). Contudo, essa relação apresenta limitações quanto à representatividade das condições reais que solos poluídos por metais possuem com a saúde humana e, isso se fundamenta na certeza de que não é toda a fração ambientalmente disponível do metal no solo que será absorvida pelo organismo humano quando exposto por via oral (Luo et al., 2012).

Nesse sentido a construção de outra abordagem objetivando uma relação mais clara e realista da disponibilidade de metais pesados em solos a seres humanos é a determinação do teor bioacessível que corresponde à fração solúvel do metal no sistema gastrointestinal humano levando em consideração a ingestão de solo, possibilitando assim, sua entrada na corrente sanguínea e possivelmente a absorção e acúmulo do metal no organismo (Hu et al., 2013; Pelfrêne et al., 2011).

E diante deste problema econômico e socioambiental é que o presente trabalho tem por objetivo determinar os teores bioacessíveis de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn em solos cultivados com cana de açúcar em Pernambuco e estabelecer relações com as propriedades física e química dos solos.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 60 amostras compostas de solos na profundidade de 0 – 20 cm cultivados com cana



de açúcar no litoral norte e sul do estado de Pernambuco. Após coletadas as amostras foram transferidas em sacos plásticos e passadas em peneira de malha de abertura de 2 mm para assim compor a terra fina seca ao ar (TFSA).

As propriedades químicas determinadas no conjunto das amostras consistiram na determinação de pH em água na relação 1:2,5 (solo:água), no teor de carbono orgânico do solo pelo método de Walkley-Black modificado por Silva (1999), o teor total de fósforo foi determinado por colorimetria (Embrapa, 2009; US-EPA, 1998) e por fim a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos foi determinada pelo método de USSS Staff (1954). Com relação à análise física foi determinado o teor de argila nas amostras de solo pelo método do densímetro de Bouyoucos modificado por Almeida (2008).

A extração do teor ambientalmente disponível no solo foi realizada de acordo com a metodologia 3051A preconizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998).

O teste de biacessibilidade nas amostras de solos foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Drexler & Brattin (2007). Teste com base fisiológica e de forma simplificada que simula a extração do teor do metal no solo solubilizado no sistema gástrico humano.

A extração empregou 1 g de TFSA que foi combinada com 50 mL da solução de Glicina 0,4M (pH 1,5) onde foram agitados e colocados em tubos plásticos.

A porcentagem da fração bioacessível ingerida oralmente (FBO%) de cada metal foi calculada pela relação entre o teor bioacessível ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e a concentração ambientalmente disponível do metal ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) multiplicando o resultado por 100.

A determinação dos teores ambientalmente disponíveis e bioacessíveis de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados por ICP-OES, enquanto que Se foi determinado AA-FIAS.

O procedimento estatístico consistiu de uma análise descritiva dos dados gerados, determinando as variáveis de tendência central e de dispersão. Análise de correlação linear de Pearson foi realizada entre os teores bioacessíveis contra as propriedades físico-químicas do solo juntamente com os teores ambientalmente disponíveis dos metais. Todo procedimento estatístico foi realizado usando o software STATISTICA versão 10.0.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cerca de 50% dos solos apresentaram valores de pH entre 4,0 – 5,5 (muito ácido). Os solos apresentaram baixo valor médio para a CTC e baixas quantidades de argila. Os teores totais de fósforo nos solos apresentaram uma ampla variação

(9 – 1118  $\text{mg kg}^{-1}$ ) com 80 % dos solos apresentando concentrações entre 100 e 400  $\text{mg kg}^{-1}$ . As altas concentrações deste elemento nos solos avaliados demonstram o uso intensivo e continuado de fertilizantes fosfatados, com acúmulo e teores no solo acima dos requeridos pela cultura (**Tabela 1**).

Os teores médios dos metais pesados (**Tabela 1**) apresentaram a seguinte ordem decrescente  $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Se}$ , com valores de Cd, Cu e Se superiores aos valores de referência de qualidade – VRQ (0,5; 5 e 0,4  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente) para os solos do estado de Pernambuco (CPRH, 2014).

A contaminação presente para Cd, Cu e Se nos solos avaliados podem ser explicadas pelas atividades agrícolas como a aplicação de fertilizantes e pesticidas ao solo (Kabata Pendias & Pendias, 2001). A aplicação de fertilizante fosfatado é a fonte de Cd que potencialmente tem aumentado os teores deste metal nos solos agrícolas (Carvalho et al., 2012). E essa possa ser a explicação mais racional para o fato de que os teores de cádmio em todos os solos avaliados estejam acima do valor de referência de qualidade do estado de Pernambuco (0,5  $\text{mg kg}^{-1}$ ) (CONAMA, 2009).

Os valores médios das frações bioacessíveis (FBO%) apresentaram ordem decrescente  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Se} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$  (**Tabela 1**) distinta da observada para os teores ambientalmente disponíveis dos metais o que significa a princípio que não necessariamente o metal em maiores concentrações no solo implicará naquele de maior fração bioacessível, o que foi possível de se observar para o Cr que teve maior concentração média no solo (18,8  $\text{mg kg}^{-1}$ ) e a menor fração bioacessível com valor médio de 0,47% apenas.

Para Cd, metal que apresentou maiores níveis de contaminação nos solos avaliados, teve FBO médio de 4,9% o que corresponde a uma concentração média de 0,09  $\text{mg kg}^{-1}$  deste metal solúvel no organismo humano concentração relativamente baixa. Contudo, o valor máximo da FBO encontrada para Cd foi de 42,8% o que corresponde a uma concentração solúvel de 0,4  $\text{mg Cd kg}^{-1}$  de solo. Para Zn e Cu que apresentaram os maiores valores para FBO (94,52 e 92,53%, respectivamente) os teores solúveis no sistema gástrico correspondeu às concentrações de 7,32 e 1,33  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Os teores bioacessíveis para a maioria dos metais pesados (Cr, Cu, Se e Zn) apresentaram correlação significativa e positiva com as variáveis C.O. e CTC (**Tabela 2**). Uma possível explicação para essa associação é a forma com que os metais se ligam aos sítios de troca dos argilominerais e da matéria orgânica do solo (MOS) que é predominantemente do tipo eletrostática, facilmente rompida nas



condições ácidas (pH 1,5) na fase gástrica proporcionando assim maior solubilidade dos metais no sistema.

Com relação às associações entre os teores bioacessíveis e os ambientalmente disponíveis apenas Cr e Se apresentaram correlação positiva e significativa.

### CONCLUSÕES

Os solos cultivados com cana de açúcar em Pernambuco encontram-se contaminados por Cd, Cu e Se. E as possíveis fontes destes metais para o solo são os fertilizantes e pesticidas empregados no manejo da cultura.

A determinação dos teores bioacessíveis mostrou que não necessariamente existe uma relação direta entre os teores ambientalmente disponível, que define a contaminação ou poluição do solo, com as concentrações solúveis do respectivo metal possivelmente na corrente sanguínea do organismo humano, considerando como principal meio de exposição a ingestão oral de solo.

### REFERÊNCIAS

ALMEIDA, B. G. Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, 2008. 104p.

CONAMA – 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.” Disponível em: [http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegi\\_tipo=3&ano=2009](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegi_tipo=3&ano=2009). Acessado em 20 maio de 2015.

CPRH – Agência estadual de meio ambiente. Instrução Normativa nº 7, de 7 de julho de 2014. “Estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias.” Disponível em: <http://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=279789>>. Acessado em 3 de janeiro de 2015.

DREXLER, J. W., BRATTIN, W. J. An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: with validation. *Hum Ecol Risk Assess*, 13: 383–401, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília:

Embrapa Comunicações para transferência de Tecnologia, 2009. 627p.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOULARD, D. F.; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33: 1899-1907, 2009.

HU, J., WU, F., WU, S., CAO, Z., LIN, X., WONG, H. M. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an in vitro gastrointestinal model. *Chemosphere*, 91: 455-461, 2013.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, A. K. Trace elements in soils and plants, 3 ed. Miami: CRC Ann Arbor, 2001. 315 p.

LUO, S. X., DING, J., XU, B., WANG, Y. J., LI, H. B., YU, S. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Science of the Total Environment*, 424: 88-96, 2012.

NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental Pollution*, 50: 139-161, 1988.

PELFRÊNE, A., WATERLOT, C., MAZZUCA, M., NISSE, C., BIDAR, G., DOUAY, F. Assessing Cd, Pb e Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils (Northern France). *Environment Geochemistry and Health*, 33: 477-493, 2011.

SILVA, A. C., TORRADO, P. V., ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação de matéria orgânica no solo. *R. Un. Alfnas*, 5: 21 – 26, 1999.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sluges, soils, and oils. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> Acessado em: 14 de maio de 2015.

UNITED STATES SALINITY LABORATORY – USSL STAFF. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. 1.ed. Washington: Handbook, 1954. 160p.

ZHANG, W. L., DU, Y., ZHAI, M. M., SHANG, Q. Cadmium exposure and its health effects: 19-years follow-up study of polluted area in China. *Science of the Total Environment*, 470: 224 – 228, 2014.



**Tabela 1.** Propriedades físicas e químicas do solo, concentração ambientalmente disponível ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e bioacessibilidade oral (%) de metais pesados em solos cultivados com cana de açúcar em Pernambuco

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	D.P.	C.V. (%)
pH (água)	5,59	5,54	4,47	6,72	$\pm 0,57$	10,12
C.O. ( $\text{g kg}^{-1}$ )	12,95	11,82	5,57	47,19	$\pm 6,68$	51,56
$P_{\text{total}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	70,29	5,64	0,15	970,60	$\pm 143,67$	204,40
CTC ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	208,96	131,20	0,32	1118,50	$\pm 253,83$	121,47
Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	238,81	217,27	22,00	678,31	$\pm 152,17$	63,72
$\text{Cd}_{\text{AD}}$	1,94	1,72	0,95	4,34	$\pm 0,79$	40,78
$\text{Cr}_{\text{AD}}$	18,80	13,46	0,21	111,53	$\pm 22,84$	121,51
$\text{Cu}_{\text{AD}}$	6,44	3,22	0,00	36,45	$\pm 8,01$	124,52
$\text{Ni}_{\text{AD}}$	4,92	3,22	0,00	41,21	$\pm 7,40$	150,47
$\text{Pb}_{\text{AD}}$	11,17	10,12	1,05	32,29	$\pm 6,68$	59,74
$\text{Se}_{\text{AD}}$	1,27	0,50	0,13	18,14	$\pm 3,09$	242,22
$\text{Zn}_{\text{AD}}$	16,20	13,60	2,08	58,50	$\pm 10,56$	65,21
$\text{Cd}_{\text{B}}$	4,90	2,21	0,01	42,82	$\pm 9,08$	185,26
$\text{Cr}_{\text{B}}$	0,47	0,14	0,00	4,63	$\pm 0,96$	203,44
$\text{Cu}_{\text{B}}$	38,35	47,23	6,31	92,53	$\pm 25,03$	65,27
$\text{Ni}_{\text{B}}$	16,56	19,32	3,03	65,08	$\pm 13,00$	78,55
$\text{Pb}_{\text{B}}$	7,34	1,23	0,00	91,40	$\pm 17,73$	241,42
$\text{Se}_{\text{B}}$	16,02	13,63	0,46	47,32	$\pm 11,54$	72,03
$\text{Zn}_{\text{B}}$	46,09	45,21	9,37	94,52	$\pm 20,61$	44,71

**Tabela 2.** Matriz de correlação linear de Pearson entre as concentrações bioacessíveis de metais, propriedades dos solos e concentrações ambientalmente disponíveis de metais pesados

	pH	C.O.	$P_{\text{total}}$	CTC	Argila	$\text{Cd}_{\text{AD}}$	$\text{Cr}_{\text{AD}}$	$\text{Cu}_{\text{AD}}$	$\text{Ni}_{\text{AD}}$	$\text{Pb}_{\text{AD}}$	$\text{Se}_{\text{AD}}$	$\text{Zn}_{\text{AD}}$
$\text{Cd}_{\text{B}}$	0,2	0,2	-0,2	0,4*	0,2	0,2	0,2	-0,1	-0,0	0,3	0,2	0,3*
$\text{Cr}_{\text{B}}$	0,1	0,7*	-0,4*	0,7*	0,3*	0,5*	0,5*	-0,3*	-0,1	0,1	0,3*	0,3*
$\text{Cu}_{\text{B}}$	0,1	0,3*	0,1	0,2	0,1	0,3	0,4*	-0,3*	-0,5	0,1	-0,1	0,4*
$\text{Ni}_{\text{B}}$	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3*	-0,1	-0,0	-0,1	0,1	0,4*
$\text{Pb}_{\text{B}}$	-0,4*	-0,1	-0,1	0,1	0,5*	0,3*	0,4*	-0,1	0,0	0,2	0,5*	0,4
$\text{Se}_{\text{B}}$	0,1	0,6*	-0,3*	0,6*	0,1	0,5*	0,3*	0,0	0,1	0,2	0,4*	0,1
$\text{Zn}_{\text{B}}$	0,2	0,3*	0,0	0,2	-0,1	0,1	0,3*	-0,3*	-0,1	-0,0	-0,0	0,3

\* significativo a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )