



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

Thiago Assis Rodrigues Nogueira⁽²⁾; Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni⁽³⁾; Zhenli Lee He⁽⁴⁾; Felipe Carlos Alvarez Villanueva⁽⁵⁾; Cassio Hamilton Abreu-Junior⁽⁶⁾

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

⁽²⁾ Pós-doutor; CENA - Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, tarnogueira@cena.usp.br;

⁽³⁾ Professor; ESALQ - Universidade de São Paulo; ⁽⁴⁾ Professor, Indian River Research and Education Center, University of Florida; ⁽⁵⁾ Pós-doutor, CENA - Universidade de São Paulo; ⁽⁶⁾ Professor; CENA - Universidade de São Paulo.

RESUMO: Valores de referência de qualidade (VRQ) são utilizados pelas agências de proteção ambiental para prevenção e controle da poluição dos solos por elementos potencialmente tóxicos. No Brasil, poucas pesquisas foram realizadas com o intuito de validar os valores orientadores já estabelecidos. Objetivou-se, com esse estudo, determinar os teores naturais e reavaliar o VRQ para arsênio (As) em solos paulistas. Foram utilizadas amostras de 30 solos do Estado de São Paulo com ampla variação dos atributos químicos, físicos e mineralógicos. Para quantificar os teores semitotais de As, foi adotado procedimento de digestão ácida, assistida em forno micro-ondas e determinação por ICP-MS. Os resultados foram avaliados por correlação e análise descritiva, e o VRQs foram obtidos a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, sendo a seguir comparados com valores nacionais e internacionais. Os teores de As variaram de 0,18 a 8,75 mg kg⁻¹, e o teor natural médio (1,38 mg kg⁻¹) está dentro dos teores obtidos para solos brasileiros e de outros países. O VRQ sugerido para As (1,4 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; Elemento-Traço.

INTRODUÇÃO

O As é classificado como o número um na lista de poluentes nocivos à saúde humana (ATSDR, 2007). Dessa forma, a possível entrada desse elemento na cadeia alimentar humana, por meio da ingestão de produtos agrícolas deve ser sempre monitorada. Conhecer os teores naturais de As em diferentes tipos de solos permite estabelecer um valor de referência de qualidade, promovendo a proteção do solo e, conseqüentemente, proteção da população. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores: Valores de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (Conama, 2009). Os VRQ são

valores que representam a medida da concentração natural de elementos químicos em solos com mínima influência humana, levando-se em consideração a variação das classes e das propriedades físicas e químicas do solo (Paye et al., 2010).

Na ausência de VRQ para As e outros elementos potencialmente tóxicos em solos brasileiros, as agências de proteção ambiental utilizam valores genéricos internacionais. Porém, por terem sido gerados a partir de condições distintas das da região tropical, em especial quanto aos aspectos geológicos, hídricos e pedológicos, o uso desses valores pode levar a incorretas estimativas de risco (Conama 2009). Dessa forma, pesquisas vêm sendo realizadas com vistas a estabelecer VRQ para algumas regiões do Brasil (Mineropar, 2005; Fadigas et al., 2006; Caires, 2009; 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 As 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. As amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha.

Extração e determinação analítica

Para extração dos teores semitotais de As foi adotado procedimento de ataque ácido, com digestão em forno micro-ondas, conforme o método 3051A proposto pela USEPA (2007) e quantificado por espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS).



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/Ibatê
LATOSSOLO AMARELO ACRIFÉRICO	LAwf	Guaíra/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 HÁPLICO	NX	Mogi Mirim/Espírito Santo do Pinhal
NITOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO	NVef	Ribeirão Preto/ Ribeirão Preto
GLEISSOLO HÁPLICO	GX	Pariquera Açu/Pariquera Açu
GLEISSOLO MELÂNICO	GM	Piracicaba/Piracicaba
ORGANOSSOLO HÁPLICO	OX	Pariquera Açu/Pariquera Açu
CAMBISSOLO HÁPLICO	CX	Araras/Mogi-Guaçu
PLANOSSOLO HÁPLICO	SX	Piracicaba/Piracicaba
LUVISSOLO CRÔMICO	TC	Marília/Garça
CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	MT	Descalvado/Analândia

⁽¹⁾Adaptado de Soares (2004).

Controle da qualidade analítica

Amostras de materiais de referência certificados (NIST SRM2710-Montana Soil e SRM2709a-San Joaquim) foram utilizadas para verificar e validar a exatidão dos resultados obtidos pelo método analítico empregado. As taxas de recuperação das amostras certificadas estiveram entre 107 e 121%, indicando que o procedimento utilizado para a análise do As foi adequado.

Análise estatística

Os resultados foram avaliados por análise descritiva considerando os parâmetros de média, mediana e valores mínimos e máximos. Os VRQs foram extraídos, a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugere o Conama (2009). Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores naturais de As diferiram entre as classes de solo, variando de 0,18 a 8,75 mg kg⁻¹ (Tabela 2). Os menores teores de As foram obtidos nos solos TC, MT, LAwf e LVwf (Figura 1). Os maiores teores naturais de As foram encontrados nos Latossolos, Argisolos e Gleisolos (Figura 1), sendo que os maiores valores, 8,75 e 8,25 mg kg⁻¹

de As, foram obtidos, respectivamente, no ARGISSOLO VERMELHO (PV-2) e no LATOSSOLO VERMELHO (LV-2), ambos coletados no município de Piracicaba (Tabela 1). 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). Solos derivados de rochas sedimentares e ígneas ácidas cristalinas, via de regra, apresentam teores bem menores de metais pesados, quando comparados aos solos originados de rochas básicas, especialmente as máficas, que são naturalmente mais ricas em metais (Paye et al., 2010). Porém, os maiores teores de As nos LV-2 e no PV-2 estão associados não apenas à riqueza do material de origem, mas também das reações de adsorção (Alleoni et al., 2009), muito comum para solos oxidicos e que possuem minerais silicatados do tipo 1:1, como a caulinita.

Para um maior entendimento das relações existentes entre os teores naturais de As e as classes de solo estudadas, foram realizados testes de correlação com alguns atributos físicos e químicos dos solos (Soares, 2004). Por meio desse teste, não foram verificadas relações entre as concentrações naturais de As no solo e os atributos avaliados (dados não apresentados). Esses resultados corroboram os encontrados por Garcia-Sanches & Alvarez-Ayuso (2003). Por outro lado, Cantoni (2010) encontraram correlações positivas entre os óxidos de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, areia grossa, argila, Al total, Fe total e os teores naturais de As no solo.

Os teores naturais de As encontrados no presente estudo variaram de 0,18 a 8,75 mg kg⁻¹ (Tabelas 3), valores bem abaixo dos teores reportados para solos de outros países e de alguns estados brasileiros. Todavia, o valor médio (1,38 mg kg⁻¹ de As) obtido foi praticamente o mesmo reportado por Cantoni (2010) para solos paulistas (Tabela 2).

Considerando o quartil superior (percentil 75), o VRQ para As sugerido neste estudo foi 1,4 mg kg⁻¹ (Tabela 3). Este valor ficou abaixo do VRQ para As estabelecido pelo Conama (2009) e pela Cetesb (2014) que é de 3,5 mg kg⁻¹. Considerando a proximidade do VRQ para As obtido neste estudo com o VRQ adotado pela Cetesb para solos paulistas, pôde-se constatar coerência entre os limites atuais estabelecidos para a proteção da qualidade dos solos nesse Estado.

O VRQ encontrado no presente estudo foi comparado aos valores de outros Estados do Brasil (Tabela 3). Dessa forma, o VRQ sugerido por Cantoni (2010) para solos paulistas (1,7 mg kg⁻¹ de As) aproxima-se muito do valor obtido nesta



pesquisa. O VRQ definido para o Estado do Pará é similar ao deste estudo ($1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de As). De forma contrária, o VRQ para As definido para os Estado de Minas Gerais ($8,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pernambuco ($0,6 \text{ mg kg}^{-1}$) eram, respectivamente, superior e inferior ao VRQ encontrado nesta pesquisa. Essas diferenças nos VRQ são comuns nesse tipo de estudo, em razão das diferenças de composição mineralógica do material de origem dos solos e das influências climáticas nos processos pedogenéticos (Vázquez & Anta, 2009). Características dos solos como teor e composição da fração argila e conteúdo de matéria orgânica, as condições físico-químicas e as diferenças entre técnicas analíticas empregadas nas determinações também contribuem para a variabilidade dos resultados (Fadigas et al., 2006).

CONCLUSÕES

O teor natural médio de As está dentro dos teores encontrados em solos brasileiros e de outros países.

O valor de referência de qualidade para As obtido neste estudo é inferior ao atual valor adotado para solos paulistas, evidenciando coerência entre os limites atuais estabelecidos para a proteção da qualidade dos solos nesse Estado.

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: Sociedade Brasileira do Solo, 2009. p. 381–447.
- ALLEONI, L.R.F.; FERNANDES, A.R. & SANTOS, S. N. 2013. Valores referência de elementos potencialmente tóxicos nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso. *Boletim Informativo*. Viçosa: SBCS. v. 38, p. 18–21.
- ANGELONE M. & BINI, C. Trace elements concentrations in soils and plants of Western Europe. In: ADRIANO D. C, ed. *Biogeochemistry of trace metals*. Boca Raton: Lewis Publishers. 2001. p. 19–60.
- ATSDR. Toxicological profile for arsenic. U.S. Department of Health and Human Services/public Health Service/Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. p. 559.
- 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.
- BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados em solos de referência de Pernambuco. Pernambuco, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010. 58p.
- BRADFORD, G.R.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; BAKHTAR, D.; FRAMPTON, J.A. & WRIGHT, H. 1996. Background concentrations of trace and major elements in California soils. Kearney Foundation of Soil Science, Division of Agriculture and Natural Resources, University of California Special Report, U.C. Riverside and Cal/EPA, DTSC.
- 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. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2009. 304p.
- CANTONI, M. Arsênio em solos do Estado de São Paulo: método analítico, concentração de base e sorção. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2010. 77p.
- Cetesb. Decisão de diretoria Nº 045/2014/E/C/I, 20/02/2014. (<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-2014.pdf>).
- Conama. Resolução nº 420/2009. (<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>).
- Copam. Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH no 02, de 08 de setembro de 2010. Disponível em <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acessado em Dez 2012.
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisol in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:153–158, 1987.
- DÍEZ, M.; SIMÓN, M.; DORRONSORO, C.; GARCÍA, I. & MARTÍN, F. Background arsenic concentrations in Southeastern Spanish soils. *Sci. Total Environ.*, 378:5–12, 2007
- FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos. *Rev. Bras. Eng. Agr. Amb.*, 10:699–705, 2006.
- GARCIA-SANCHEZ, A. & ALVAREZ-AYUSO, E. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *J. Geochem. Explor.*, 80:69–79, 2003.
- KABATA-Pendias, A. & MUKHERJEE, A.B. Trace elements from soil to human. Berlin: Springer-Verlag, 2007. 550p.
- McGRATH, S.P. The range of metal concentrations in topsoil of England and Wales in relation to soil protection guidelines. Trace substances in environmental health. II. A symposium, Columbia, MO, Hemphill D.D; 1986. p. 242–251.
- Mineropar. 2005. Minerais do Paraná S.A. Geoquímica do solo – Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba.
- 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.
- SANTOS, S.N. & ALLEONI, L.R.F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environ. Monit. Assess.*, 185:5737–5748, 2013.
- SOARES, M.R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 2004. 202p.
- USEPA. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and soils. 2007. 30p.
- VÁZQUEZ, F.M. & ANTA, R.C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. ed: Xunta de Galicia, 2009. 229p.

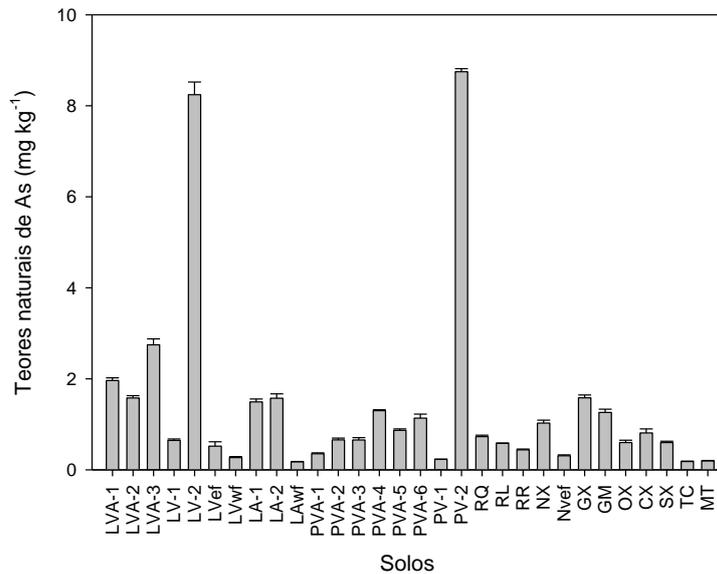


Figura 1 – Teores naturais de As em amostras de solos representativos do Estado de São Paulo. Média ($n = 6$) \pm o desvio-padrão.

Tabela 2 – Teores de As em solos do Brasil e de algumas regiões do mundo

Local	Valor médio	Faixa	Referências
	mg kg ⁻¹		
Solos do mundo	10,0	0,5-80,0	Kabata-Pendias e Mukherjee (2007)
Califórnia – EUA	3,5		Bradford et al. (1996)
Granada – Espanha	13,0	0,5-116,0	Díez et al. (2007)
Inglaterra	16,0	4,0-95,0	McGrath (1986)
Portugal	17,0	1,0-82,0	Angelone e Bini (1992)
Itália	41,0	4,0-197,0	Angelone e Bini (1992)
Japão	11,0	0,4-70,0	Mandal e Suzuki (2002)
Goiás – Brasil	9,6		Curi e Franzmeier (1987)
Minas Gerais – Brasil	35,7		Curi e Franzmeier (1987)
Paraná – Brasil	7,5		Mineropar (2005)
São Paulo – Brasil	1,34	0,81 a 669,0	Cantoni (2010)
São Paulo – Brasil	1,38	0,18 a 8,75	Valores encontrados nesta pesquisa (n = 30)

Tabela 3 – Parâmetros de média, mediana, valores mínimos e máximos e comparação dos valores de referência de qualidade (VQR) para As (mg kg⁻¹) em solos ($n = 30$) do Estado de SP obtidos a partir do percentil 75 e 90 em relação aos VRQ estabelecidos para outras regiões do Brasil

Variável	As
Média	1,38
Mediana	0,69
Máximo	8,75
Mínimo	0,18
VRQ / P 75^a	1,4
VRQ / P 90	2,0
VRQ / Brasil ^b	3,5
VRQ / São Paulo ^c	1,7
VRQ / Minas Gerais ^d	8,0
VRQ / Pernambuco ^e	0,6
VRQ / Pará ^f	1,4

^aO percentil 75 foi sugerido como valor de referência de qualidade (VRQ) pela proposta da Resolução n^o 420 do Conama (2009) para gerenciamento de áreas contaminadas. ^bValor estabelecido pelo Conama (2009) e pela Cetesb (2014). ^cCantoni (2010). ^dCopam (2011). ^eBiondi (2010). ^fAlleoni et al. (2013).