



Valores Orientadores de Prevenção para a proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas⁽¹⁾

Mara Magalhães Gaeta Lemos⁽²⁾; Paulo Fernando Rodrigues⁽³⁾; Márcia Sayuri Obha⁽⁴⁾; Gisela Vianna Menezes⁽³⁾; Fábio Netto Moreno⁽⁵⁾; Rosangela Pacini Modesto⁽⁶⁾

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

⁽²⁾ Bióloga do Setor das Águas Subterrâneas e do Solo da Cetesb, São Paulo, SP; mlemos@sp.gov; ⁽³⁾ Biólogos do Setor das Águas Subterrâneas e do Solo; ⁽⁴⁾ Engenheira Química do Setor das Águas Subterrâneas e do Solo; ⁽⁵⁾ Biólogo e Gerente do Setor das Águas Interiores; ⁽⁶⁾ Geógrafa e Gerente do Setor das Águas Subterrâneas e do Solo.

RESUMO: Desenvolver critérios de gerenciamento ambiental, com o objetivo de preservar a manutenção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas é uma das atribuições da Cetesb. Em 2014 publicou no Diário Oficial a versão atualizada dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o Estado de São Paulo. Foram definidos três valores orientadores, valor de referência de qualidade (VRQ), valor de prevenção (VP) e valor de intervenção (VI). Neste trabalho será apresentada a metodologia para o estabelecimento do VP 2014 e sua aplicabilidade nas ações de controle da poluição do solo e das águas subterrâneas. Esse valor foi estabelecido com base entre três critérios de proteção: ecológico, saúde humana e água subterrânea. Estabeleceu-se como VP o valor mais restritivo entre os três critérios. No caso de ocorrência de uma ou mais substância da lista de valores orientadores apresentar concentração acima do VP e inferior ao VI, o solo será considerado alterado, indicando também a possibilidade de alteração da qualidade da água subterrânea, devendo os responsáveis legais pela introdução de cargas poluentes no solo realizarem o monitoramento dos meios, identificação das fontes de poluição e seu controle. Para dar continuidade, pretende-se derivar valores de risco ecológico para metais com base em informações nacionais.

Termos de indexação: gestão da qualidade, poluição, risco ecológico.

INTRODUÇÃO

É crescente a preocupação internacional com o aumento da poluição dos ecossistemas terrestres. A adoção de medidas reguladoras, visando a proteção da qualidade ambiental, é a base de um desenvolvimento sustentável a longo-prazo.

O solo é a parte mais biologicamente diversa da Terra, onde os organismos vivem uma interação complexa entre si e com o ambiente físico e químico e executam serviços importantes para a sociedade (Swartjes et al., 2011).

A contaminação do solo tem merecido uma grande atenção nos últimos anos principalmente

pelo risco potencial à saúde humana, embora exista também uma preocupação crescente com a manutenção da sustentabilidade de ecossistemas terrestres em áreas contaminadas. A proteção da qualidade dos solos é crucial para a manutenção dos serviços do ecossistema e para o suporte das atividades de produção agro-silvo-pastoril (Posthuma & Suter, 2011) e garantia da segurança alimentar; o que torna cada vez mais importante a elaboração de instrumentos e critérios para a proteção dos solos à contaminação e manutenção de sua sustentabilidade.

Para estabelecer estratégias para garantir a utilização sustentável do solo, com base na prevenção à contaminação e proteção das funções do solo, países como Estados Unidos e Canadá e a União Europeia criaram instrumentos de gestão com base no risco ecológico, incluindo a derivação de valores ecológicos (CCME, 2006; USEPA, 2000; Carlon, 2007; Swartjes et al., 2011). No Brasil, com o objetivo de proteção da qualidade do solo, instrumentos de avaliação de risco e procedimentos de gerenciamento de áreas contaminadas foram definidos pela Resolução CONAMA nº 420/09 e no Estado de São Paulo pela Lei Estadual nº 13.577/09, regulamentada pelo Decreto Estadual nº 59.263/14. Nessas legislações, são definidos três valores orientadores para proteção da qualidade dos solos: (i) Valor de Referência de Qualidade (VRQ), que corresponde à concentração basal de determinada substância no solo, que define a qualidade natural do mesmo; (ii) Valor de Prevenção (VP) que se refere à concentração limite de determinada substância no solo, que ainda permite a manutenção de suas funções principais, (iii) Valor de Investigação (VI), que corresponde à concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando 3 cenários genéricos de exposição (agrícola, residencial e industrial).

Os VPs no Brasil foram definidos para a maioria das substâncias inorgânicas com base em fitotoxicidade, enquanto que para as substâncias orgânicas foram utilizados os valores ecológicos derivados pela Agência Ambiental Holandesa



(RIVM), "Maximum Permissible Concentration" (MPC) (Verbruggen et al., 2001). A metodologia utilizada para o estabelecimento dos valores de prevenção foi revisada conforme descrita nesse trabalho. Os valores obtidos foram aprovados pela Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I, e publicados no Diário Oficial do Estado, em 20-02-2014.

MATERIAL E MÉTODOS

Na revisão de 2014 para os VPs, a Cetesb definiu três critérios de proteção: ecológica, da saúde humana e da água subterrânea. O valor mais restritivo entre esses critérios foi estabelecido como VP. Os casos nos quais as substâncias de interesse não estão listadas na Planilha Cetesb de Avaliação de Risco à Saúde Humana (Cetesb, 2013) manteve-se o VP publicado em 2005 e constante na Resolução CONAMA nº 420/09.

Critério 1 - Valor para proteção ecológica – VP_{eco}

Foi realizada revisão dos valores MPC estabelecidos pela Agência Ambiental Holandesa (RIVM), cuja metodologia utilizada de derivação encontra-se descrita em Vlaardingen & Verbruggen (2007) e Verbruggen et al. (2001). Esses valores têm como objetivo proteger 95% das espécies e/ou processos do solo, definida como HC5 (Hazard Concentration 5%). São calculados a partir de extrapolação estatística de resultados da concentração de nenhum efeito observado (CENO) obtidos em ensaios padronizados realizados com diferentes grupos taxonômicos do solo, considerando espécies consumidoras, produtoras e decompositoras e para diferentes processos do solo. Segundo esta metodologia, os resultados são corrigidos para solo padrão de 10% de matéria orgânica e 25% de argila.

Para as substâncias orgânicas, o valor de MPC é equivalente ao HC5. Para as substâncias inorgânicas, que ocorrem naturalmente no solo, o RIVM assumiu que os efeitos adversos são decorrentes da adição de determinada quantidade dessas substâncias aos solos. Partindo dessa premissa, o RIVM considera que a HC5 é equivalente ao "Maximum Permissible Addition" (MPA) que somado à concentração basal do solo define o valor de MPC. Para o estado de São Paulo, os VP_{eco} das substâncias inorgânicas foram calculados pela somatória do valor de MPA (RIVM) e do Valor de Referência de Qualidade-VRQ.

Critério 2 - Valor para proteção da água subterrânea – VP_{as}

Para definir a concentração máxima de uma substância no solo (VP_{as}) de modo que a mesma

não atinja a água subterrânea em concentrações superiores aos valores de intervenção para água, empregou-se a equação de equilíbrio de partição solo-água utilizada na derivação dos valores "Screening Levels" (SLs) das regiões U.S.EPA 3, 6 e 9 (U.S.EPA, 1996 e 2013), estabelecidos para a proteção das águas subterrâneas daquele país.

Para a definição do VP_{as}, utilizou-se a equação da partição solo-água, a qual calcula a concentração máxima permitida no solo (VP_{as}) a partir da concentração máxima permitível na água subterrânea, que para o estado de São Paulo corresponde ao VI. Para a derivação deste valor é utilizado um fator de diluição e atenuação no transporte da substância entre o solo e a água subterrânea, cujo valor adotado foi idêntico ao utilizado para o cálculo do VI no cenário agrícola.

Critério 3 - Valor derivado para proteção à saúde humana – VP_{sh}

Esses valores foram derivados a partir da Planilha de Cetesb de Avaliação de Risco à Saúde Humana para o cenário residencial rural (agrícola), considerando todas as vias relacionadas à contaminação do solo superficial e subsuperficial, a saber: ingestão de solo, ingestão de vegetais, ingestão de água subterrânea potencialmente contaminada pela lixiviação da substância no perfil do solo, inalação de partículas do solo, inalação de vapores em ambientes externo e interno e contato dérmico com o solo. Para o cálculo da concentração de substâncias de interesse na água subterrânea a partir da lixiviação no perfil do solo, utilizou-se o cenário mais conservativo, ou seja, aplicou-se o Fator de Diluição e Lixiviação para a Água Subterrânea igual 1,14 sobre a concentração calculada para a fase dissolvida do solo (equação de equilíbrio de partição solo-água) derivada pela Planilha Cetesb. O VP_{sh} é o valor mais restritivo entre os riscos carcinogênico e não carcinogênico e entre os riscos à criança e ao adulto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Valor de Prevenção objetiva garantir a sustentabilidade das funções primárias do solo, protegendo-se a maioria dos receptores ecológicos, os seres humanos e a qualidade da água subterrânea. É um instrumento de gerenciamento de qualidade que permite executar ações de controle que impeçam a contaminação dos solos e, desta forma previna a ocorrência de possíveis riscos à qualidade da água subterrânea, à saúde humana e à segurança alimentar. Conforme preconizado na Resolução CONAMA nº 420/09, nas áreas que



apresentarem concentração da substância de interesse no solo superior ao VP e inferior ao VI, o responsável legal deverá efetuar controle da fonte de poluição e iniciar monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea para avaliar temporalmente e espacialmente a existência ou não de alteração das qualidades desses meios. É um valor orientador fundamental para áreas agrícolas, principalmente naquelas onde ocorre aplicação de efluentes e resíduos no solo.

Para manter a multifuncionalidade do solo é necessário considerar a proteção da biota do solo, uma vez que ela atua em importantes processos biogeoquímicos e é um dos componentes responsáveis pela formação do húmus e da estrutura física do solo. Esses processos, principalmente a mineralização, têm fundamental importância para os sistemas agrícolas e florestais, pois a ciclagem dos elementos químicos tem o papel de suprir boa parte da demanda nutricional das plantas (Cortet et al., 1999).

O solo também tem a importante função de proteção da água subterrânea, recurso hídrico estratégico para abastecimento público.

Para a proteção da saúde humana utilizou-se a Planilha Cetesb de Avaliação de Risco à Saúde Humana que consiste de equações que calculam a quantidade de uma substância que ingressa no ser humano por múltiplos caminhos de exposição e diversas vias de ingresso, a partir de uma concentração no solo particionada entre as fases sólida, dissolvida e gasosa. Os parâmetros representativos do cenário rural são os mais conservadores, considerando que os receptores (adultos e crianças) residem na área, permanecem nela durante 24 horas por dia e a exposição ocorre durante toda sua vida.

CONCLUSÕES

A versão do VP 2014 para o estado de São Paulo ampliou os critérios para seu estabelecimento considerando também critérios específicos para proteção da água subterrânea e da saúde humana.

O VP é um instrumento de gestão ambiental que permite executar ações de controle da poluição antes que uma área se torne contaminada.

Para o seu aprimoramento futuro no tocante a proteção ecológica torna-se necessário informações ecotoxicológicas que sejam obtidas com solos tropicais.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Atualmente, a base de dados nacional sobre solos é predominantemente voltada à identificação, quantificação, especificação e biodisponibilidade de

elementos metálicos, assim como na otimização das técnicas de análise (Menegário et al., 2007; Almeida et al., 2011). Pouquíssimos trabalhos enfocam a definição de valores de risco, podendo-se destacar o estudo desenvolvido por Oliveira (2013), que definiu concentrações de risco para cádmio, obtidas com base em ensaios ecotoxicológicos realizados com plantas em solo arenoso de São Paulo.

Solos nacionais apresentam predominantemente mineralogia composta principalmente por caulinita, óxidos de ferro e alumínio (Fontes & Alleoni, 2006) e baixos teores de matéria orgânica (Six et al., 2002). Essas características conferem menor capacidade de troca catiônica (CTC), e podem implicar significativamente na dinâmica da transferência dos poluentes para os organismos terrestres.

A Cetesb e a Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM), preocupadas em derivar valores para risco ecológico considerando as condições dos solos nacionais, realizaram na sede da Cetesb nos dias 2 e 3 de maio de 2013 o "Workshop Ensaio ecotoxicológicos com solos tropicais : criação de base de dados com vistas à proteção da qualidade dos solos" com objetivo de discutir um projeto sobre este tema com a colaboração de diversas instituições de pesquisa nacionais e especialistas internacionais.

Como resultado das discussões foi elaborada a proposta de desenvolvimento de 23 tipos de ensaios ecotoxicológicos padronizados em quatro tipos de solos (2 de SP e 2 de MG) que apresentem atributos diferenciados. Para dar início ao acervo de informações ecotoxicológicas com solos tropicais, serão avaliados a toxicidade de quatro metais, cádmio, chumbo, cromo e arsênio.

Esses metais foram destacados do Anexo II da Resolução CONAMA 420/09 porque eles constam da lista dos vinte contaminantes prioritários definidos pela Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doença (ATSDR) devido ao seu potencial tóxico, ao número de casos graves com estas substâncias e a sua persistência ambiental (ATSDR, 2014). Semenzin et al. (2007), reportam que áreas contaminadas com esses metais se constituem em problema ambiental global que resulta não só em riscos para a saúde humana como riscos ecológicos e, também, têm grandes implicações financeiras para a remediação.

A derivação desses valores com dados nacionais de forma a superar a necessidade de adotar valores derivados por países de clima temperado é um grande desafio. Requer grande esforço no sentido de produzir resultados de ensaios ecotoxicológicos



em solos tropicais em um pequeno intervalo de tempo, em número suficiente para se aplicar uma abordagem de avaliação de risco ecológico da Curva de Distribuição de Sensibilidade de Espécies (SSD). Esta abordagem foi desenvolvida por cientistas dos EUA e da Europa (Posthuma & Suter, 2011; Posthuma et al., 2002, Dowse et al. 2013) e é utilizada para calcular a *hazardous concentration* (HCx), que representa a concentração que afeta uma proporção determinada de espécies, tipicamente 5%, 10% ou 50%. Para obtenção dessas curvas são necessários dados relativos a vários grupos de organismos edáficos (invertebrados de solo, plantas e microrganismos) em quantidade suficiente para possibilitar a obtenção de HCx com intervalos de confiança aceitáveis (Posthuma & Sutter, 2011). Os valores orientadores podem ser definidos em função do nível de proteção das espécies pretendido e serem associados a ações de prevenção e controle da poluição, contribuindo tanto na gestão da qualidade do solo como no gerenciamento de áreas contaminadas. Espera-se ainda, com o desenvolvimento desse projeto, estimular a produção nacional de informações ecotoxicológicas terrestres para as condições ambientais brasileiras a fim de criar um arcabouço científico que seja a referência para revisão dos valores orientadores de outras substâncias.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E.; TAVARES, G.; BENDASSOLLI, J.; et al. Determination of Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As and Pb in liquid chemical waste by energy dispersive X-ray fluorescence. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Budapest, (287): 351-355, 2011.
- ATSDR. Support Document to the 2013 priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles. ATSDR, 2014.
- CARLON, C. (Ed.). Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. 2007. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, 306 p. (EUR 22805-EM).
- CCME. A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Quality Guidelines. Winnipeg, Manitoba, Canada, 2006.
- CETESB. Planilha de avaliação de risco à saúde humana. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas>>. Acesso em 24 abr. 2015.
- CORTET, J.; GOMOT-DE VAUFLERY, A.; POINSOT-BALAGUER, N. et al. The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *European Journal of Soil Biology*, 35 (3):115-134, 1999
- DOWSE, R.; TANG, D.; PALMER, C.G.; et al. Risk assessment using the species sensitivity distribution method: data quality versus data quantity. *Environ Toxicol Chem.*, 32 (6):1360-1369, 2013.
- FONTES, M.P.F. & ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metal in tropical soils. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, (63) 589-608, 2006.
- MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; BISCARO, P. A.; et al. Determination of Cd (II) and Cd metallothioneins in biological extracts using baker's yeast and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Mikrochimica Acta*, Wien, (159): 247-254, 2007.
- OLIVEIRA, V. H. Concentração de base de risco ecotoxicológico de cádmio em solos. 2013. 100p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) Instituto Agronômico, Campinas, 2013.
- POSTHUMA, L & SUTTER, G.W. Ecological risk assessment of diffuse and local soil contamination using species sensitivity distributions. In: SWARTJES, F.A. (Ed.). *Dealing with contaminated sites*. Springer. 2011. p.625-692.
- POSTHUMA, L., TRAAS, T. P.; SUTER, G. W. (Eds). *Species sensitivity distributions in ecotoxicology*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers. 2002.
- SEMENZIN, E., CRITTO, A., CARLON, C; et.al. A. Development of a site-specific ecological risk assessment for contaminated sites: part II. A multicriteria based system for the selection of bioavailability assessment tools. *Science of the Total Environment*, 379: 34-45, 2007
- SIX, J.; FELLER, C.; DENEFF, K.; et al. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils – effects of no-tillage. *Agronomie*, (22): 755–775, 2002.
- SWARTJES, F.A.; BREURE, A.M.; BEAULIEU, M. Introduction to Ecological risk assessment. In: SWARTJES, F.A. (Ed.). *Dealing with contaminated sites*. Springer. 2011. p.573-624.
- U.S. EPA. Ecological soil screening level guidance -Eco – SSL - Draft. Washington, DC, July 2000.
- U.S.EPA. Office of Solid Waste and Emergency Response. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. Washington, DC: EPA, 1996. 168p.+Ap. (EPA/540/R95/128).
- U.S.EPA. Regional Screening Levels (Formerly PRGs). EPA Region 9 (Pacific Southwest), 2013.
- VERBRUGGEN, E.M.J.; POSTHUMUS, R.; WEZEL, A.P. van. Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground)water: updated proposals for first series of compounds. The Netherlands, Bilthoven: RIVM, 2001. 263p. (RIVM report 711701020).
- VLAARDINGEN, P.L.A. van & VERBRUGGEN, E.M.J. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands - Revision 2007. The Netherlands, Bilthoven: RIVM, 2007. 146p. (RIVM report 601782001/2007).