

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA

DISSERTAÇÃO

**Fatores de Transferência de Metais Pesados do Solo
Para Plantas de Tomate Cultivadas na Região de
Nova Friburgo, RJ**

Fábio Freire de Sousa

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA**

**Fatores de Transferência de Metais Pesados do Solo Para
Plantas de Tomate Cultivadas na Região de Nova
Friburgo, RJ**

FÁBIO FREIRE DE SOUSA

Sob a Orientação da professora
Margarida Goréte Ferreira do Carmo

Co-Orientação do professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Fitotecnia, no curso de Pós-Graduação em Fitotecnia da UFRRJ, área de concentração Produção Vegetal.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S725f Sousa, Fábio Freire de, 1987-
Fatores de Transferência de Metais Pesados do Solo
Para Plantas de Tomate Cultivadas na Região de Nova
Friburgo, RJ / Fábio Freire de Sousa. - 2017.
119 f.: il.

Orientadora: Margarida Goréte Ferreira do Carmo.
Coorientador: Nelson Moura Brasil do Amaral
Sobrinho.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Fitotecnia, 2017.

1. Solanum lycopersicum. 2. agroquímicos. 3. índice
de poluição. I. Carmo, Margarida Goréte Ferreira do ,
1963-, orient. II. Amaral Sobrinho, Nelson Moura
Brasil do, 1953-, coorient. III Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Fitotecnia. IV. Título.

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA**

FABIO FREIRE DE SOUSA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Fitotecnia,
no Curso de Pós-Graduação em Fitotecnia, área de concentração Produção Vegetal.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 16/02/2017

Margarida Goréte Ferreira do Carmo. Dra.
UFRRJ
(Orientadora/Presidente)

Fabiana Soares dos Santos. Dra.
UFF

Erica Souto Abreu Lima. Dra.
UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS e minha FAMÍLIA por ter me apoiado em todas as decisões que tomei em minha vida.

Aos companheiros do Laboratório de Química e Poluição do Solo e Laboratório de Epidemiologia e Patologia Sementes, onde tive oportunidade de aprimorar meus conhecimentos nas áreas de solos e fitotecnia, que sempre me apoiaram e me ajudaram a sanar todas as dúvidas que iam surgindo.

Agradeço também à UFRRJ, ao Curso de Pós-Graduação em Fitotecnia e todos os PROFESSORES que durante esses anos passaram um pouco do seu conhecimento.

Agradeço também ao Departamento de Fitotecnia e Departamento de Solos que proporcionaram a realização desse estudo, e à CAPES pela bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

BIOGRAFIA

Fábio Freire de Sousa, filho de Maria Chaves Freire de Sousa e Cornélio Carvalho de Sousa, nasceu no dia 08 de outubro de 1987 na cidade Nova Viçosa, BA. Ingressou na Escola Média Regional da CEPLAC, Teixeira de Freitas, no ano de 2004, onde iniciou o curso Técnico em Agropecuária obtendo o título de Técnico em Agropecuária em dezembro de 2005. No período de 2006 a 2008 trabalhou como encarregado de Operações Florestais na empresa Carpelo S/A. De 2008 a 2010 atuou como monitor florestal na empresa Equilíbrio Proteção Florestal. Em 2010 ingressou no curso de Engenharia Agrônômica na UFRRJ tendo se titulado em 2015. Foi bolsista da Faperj do ano de 2011 a 2014 sob a orientação do professor Dr. Nelson Mazur. Em março de 2015, iniciou o Curso de Mestrado em Fitotecnia, também pela UFRRJ, tendo se titulado em 2017.

RESUMO GERAL

SOUSA, Fábio Freire. **Fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de tomate cultivadas na Região de Nova Friburgo, RJ.** 2017. 130f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Instituto de Agronomia, Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

O uso intensivo de agroquímicos pode levar ao aumento nos teores de metais pesados e de outros contaminantes bem como ao acúmulo destes nas plantas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar os solos de áreas de Nova Friburgo, RJ, cultivadas com tomateiro, quanto à contaminação por metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Mn, Zn e Cu) e identificar os fatores que mais contribuíram para o enriquecimento dos solos por estes metais e para a transferência dos mesmos para plantas de tomate (*Solanum lycopersicum*). O trabalho foi realizado em propriedades familiares da microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ, com produção intensiva de hortaliças. Em cada propriedade, coletaram-se, aleatoriamente, seis amostras de solo e de planta, bem como dos agroquímicos usados na cultura. Para determinação dos teores pseudototais dos metais nas amostras de terra e de agroquímicos, utilizou-se metodologia EPA 3050B e nas amostras de plantas utilizou-se metodologia EPA 3050. Os extratos foram analisados em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e a qualidade das análises de solo e de plantas avaliadas com amostras certificadas NIST SRM 2709a e 1573a, respectivamente. Com os dados obtidos calcularam-se os índices de poluição (IP) para os metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Zn, Mn e Cu) em relação ao valor de referência para a Região Serrana do Estado. Os dados de índices de poluição e os de declividade (Decl) e índice topográfico de umidade SAGA (TWI), obtidos pelo programa ArcGis 10.1 e SAGA 2.5 respectivamente, foram submetidos à análises estatísticas usando o programa SAS (2010). Os teores de Co e, principalmente, de Cd e Pb no solo estão diretamente relacionados com o material de origem (óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês). No entanto, variáveis como maior declividade, TWI e maior aporte de adubos minerais e orgânicos e fungicidas favoreceram o acúmulo destes metais nos solos e nas plantas de tomate. Os teores de Cu, Zn e Ni também foram influenciados pela Decl. Quanto menor a declividade, maior o teor desses elementos no solo devido à maior tendência de acúmulo de partículas de solo erodidas de áreas de maior declividade em razão do manejo impróprio do solo. Os adubos minerais e orgânicos contribuíram para o aumento dos teores de Zn e Ni no solo; os fungicidas aplicados durante o cultivo do tomateiro contribuíram para o acúmulo de Mn e Cu nas plantas de tomate. De forma geral, o índice de poluição da área de estudo se enquadra na faixa de baixa a moderada contaminação, exceto um grupo de amostras que apresentou severa contaminação por Cd. Assim, o relevo, o manejo inadequado do solo e o aporte de agroquímicos foram as variáveis que mais influenciaram no enriquecimento de metais pesados no solo. O uso intensivo de agroquímicos e o manejo inadequado dos solos foram os fatores que mais contribuíram para o acúmulo de metais pesados nas plantas de tomate.

Palavras-chaves: *Solanum lycopersicum*, agroquímicos, índice de poluição.

GENERAL ABSTRACT

SOUSA, Fábio Freire. **Heavy metals transference factors from soil to tomato plants grown in Nova Friburgo, RJ.** 2017. 130p. Dissertation (Master degree in Agronomy, – Crop Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

The agrochemical intensive usage can increase levels of heavy metals and others contaminants on soil and plants tissues. The goal of the present work was to evaluate heavy metals contamination (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Mn, Zn e Cu) of soils cultivated with tomato crops in region of Nova Friburgo, RJ, and identify the main factors that contribute soil enrichment by heavy metals and the transfer to tomato (*Solanum lycopersicum*) plants. The work was carried out in family farms with intensive vegetable production, at Barracão dos Mendes watershed in the municipality of Nova Friburgo, RJ. Six samples of soil, plants, and agrochemical were randomly collected in each farm. To determine metals pseudototal levels in soil and agrochemical samples, the method EPA 3050B was applied, and for plant samples analysis the method EPA 3050 was applied. The extracts were analyzed in Spectrometer of Atomic Absorption (SAA), and the analysis quality was evaluated using NIST SRM 1573a and 2709a certified samples. The pollution index (PI) was calculated for heavy metals (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Zn, Mn e Cu) in relation to reference values for the region. Data of PI and declivity (Decl) and moisture topographic index SAGA (TWI), obtained from ArcGis 10.1 and SAGA 2.5, respectively, were submitted to multivariate analysis using software SAS (2010). The levels of Co and, mainly, of Cd and Pb in soil are directly related to the origin material (oxides, hydroxides and oxy-hydroxides of iron, aluminum and manganese). However, variables such as high declivity, TWI and higher addition of mineral and organic fertilizers and fungicides favors the accumulation of these metals in soil and tomato plants. The levels of Cu, Zn and Ni were also affected by Decl. As lower the declivity, higher the levels of these elements in soil, due to the higher tendency of accumulation of eroded soil particles from higher declivity because of improper soil management. The mineral and organic fertilizers contributed to the increase of Zn and Ni levels in soil; the fungicides applied during the tomato crop contributed to the accumulation of Mn and Cu in tomato plants. In general, the site IP falls within the low range to moderate contamination, except a sample group which presented a severe contamination by Cd. In general, the relief, the improper soil management and the contribution of agrochemical were the variable that most influenced the soil heavy metals enrichment. The intensive agrochemical and improper soil management were the factor that most contributed to accumulation of heavy metals in tomato plants.

Key-words: *Solanum lycopersicum*, agrochemicals, pollution index.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Locais de coleta de amostras de solo e plantas destacados em marcador azul claro; em vermelho perímetro de parte da microbacia de Barracão dos Mendes.....	30
Figura 2: Preparação do solo nas propriedades (Fonte: Autor).....	31
Figura 3: Coleta das amostras de solo (A); preparo das amostras (B); digestão das amostras de solo (C).	32
Figura 4: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 dos Índice de Poluição (IP) dos elementos Cd (A), Co (B) e Pb (C).....	39
Figura 5: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 dos Índice de Poluição (IP) dos elementos Cr (A), Ni (B), Cu (C) e Zn (D).....	40
Figura 6: Dendrograma obtido pela Análise de Agrupamento do índice de poluição, pelo método de Ward e distancia Euclidiana.	41
Figura 7: Medias padronizadas dos Índices de Poluição e dos atributos do solo nos três grupos formados pela análise de agrupamento.....	43
Figura 8: Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos (G1, G2 e G3) formados sob o mapa de declividade.	47
Figura 9: Litologia da Microbacia de Barracão dos Mendes.	47
Figura 10: Distribuição dos pontos de coletas sob o mapa do índice topográfico de umidade SAGA da Microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.....	48
Figura 11: Representação gráfica das médias do acumulado (AC) em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Co (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Co em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).....	68
Figura 12: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cd (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cd em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta (B).	69
Figura 13: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Extração da Planta) do Pb (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Pb em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta=Extração Total Planta (B).....	73
Figura 14: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cr (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cr em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).....	74

Figura 15: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cu (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cu em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).....	75
Figura 16: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Ni (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Ni em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).....	77
Figura 17: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cu (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cu em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).....	78
Figura 18: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Mn (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Mn em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).....	78
Figura 19: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Co_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Co em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO)	85
Figura 20: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Co_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Co em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO)	86
Figura 21: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Pb_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Pb em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).	87
Figura 22: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Cr_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Cr em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).	88
Figura 23: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Cu_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Cu em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).	89
Figura 24: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Zn_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Zn em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).	90
Figura 25: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e do Mn_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Mn em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).	90

Figura 26: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Ni_{AP} acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Ni em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO). 91

Figura 27: Dendrograma obtido pela Análise de Agrupamento do teor acumulado total na planta, pelo método de Ward e distância Euclidiana..... 92

Figura 28: Médias padronizadas do com base no acumulado total na planta e massa seca dos diferentes tecidos (A), dos atributos do solo (B) e teores biodisponíveis e pseudototais (C) nos três grupos formados pela análise de agrupamento. 95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores orientadores para solos segundo CONAMA (2009).	14
Tabela 2: Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg Fe e Mn para a formação de três grupos de observações.	23
Tabela 3: Teores naturais dos elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos da Região Serrana, Nova Friburgo-RJ. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral no conjunto total de amostras e na separação em três grupos.	23
Tabela 4: Categorias de contaminação com base nos valores do Índice de Poluição (IP).	24
Tabela 5: Informações referentes a relevo, manejo e preparo do solo, nas áreas de cultivo do tomateiro em Serra Nova, Serra Velha e Rio Grande.....	31
Tabela 6: Taxa de recuperação dos metais pesados em solos de referência padrão NIST SRM 2709a (San Joaquin Soil), obtido pelo método EPA 3050B.....	34
Tabela 7: Valores médios, medianas, desvio padrões, erro padrões, valores máximos e mínimos do índice de poluição das amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.	35
Tabela 8: Correlação de Pearson, entre o Índice de Poluição (IP) dos metais (Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd e Co) com as variáveis de atributos do solo (Decl, TWI, Ca, Mg, H+Al, Al, CTC, pH, ArgSilt, MnT, AlT e FeT)	37
Tabela 9: Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.	42
Tabela 10: Teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo, teores biodisponíveis dos metais pesados (B) e índice de poluição e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais de metais pesados (BT) do grupo 2 de amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.	45
Tabela 11: Teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo, teores biodisponíveis dos metais pesados (B) e índice de poluição e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais de metais pesados (BT) do grupo 2 de amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.	50
Tabela 12: Teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo, teores biodisponível dos metais pesados (B) e índice de poluição e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais de metais pesados (BT) do grupo 2 de amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.	52
Tabela 13: Informações referentes algumas práticas de manejo adotado pelos produtores nas áreas de cultivo de tomateiro em Serra Nova, Serra Velha e Rio Grande.....	61
Tabela 14: Recuperação dos metais pesados no tecido vegetal de referência padrão NIST – 1573a (Tomato Leaves), obtido pelo método EPA 3050.	63

Tabela 15: Análise descritiva teores médios, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos do acumulado de metais pesados e nutrientes em raiz, caule, folha, fruto e acumulado total na planta de tomate.....	64
Tabela 16: Teores de metais pesados nos agroquímicos coletados nas áreas produtoras de tomate na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.....	65
Tabela 17: Análise descritiva teores médios, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos de metais pesados e nutrientes em raiz, caule, folha, fruto e total na planta de tomate.	70
Tabela 18: Correlação de Pearson, entre o acumulado total na planta (AP) dos elementos (Ni, Co, Cr, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, Al, P, K) com as variáveis de atributos do solo (Decl, TWI, Na Ca, Mg, H+Al, Al, SB, CTC, pH, C, M.O, P, K, Arg, Are, Silt) e massa seca de raiz (MSR), massa seca de caule (MSC), massa seca de folha (MSF), massa seca de fruto (MSFT).	80
Tabela 19: Correlação de Pearson, entre o acumulado total na planta (AP) dos elementos (Ni, Co, Cr, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, Al, P, K e Na) com os teores pseudototais (T) no solo dos elementos CrT, CuT, ZnT, NiT, PbT, CdT, CoT, MgT, CaT, FeT MnT e AlT,	83
Tabela 20: Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis destinos numéricos de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward,	92

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1.	A Cultura do Tomateiro	3
2.2.	Agroquímicos na cultura do tomate	3
2.3.	Agrotóxicos e fertilizantes como fonte de metais pesados no solo	5
2.4.	Metais Pesados	5
2.5.	Interação de Metais Pesados no Solo	6
2.6.	Efeito dos Metais Pesados sobre Plantas	7
2.6.1.	Chumbo	8
2.6.2.	Cádmio	8
2.6.3.	Cobre	9
2.6.4.	Manganês	10
2.6.5.	Zinco	11
2.6.6.	Níquel	11
2.6.7.	Cromo	11
2.7.	Metais Pesados em Plantas de Tomate	12
2.8.	Valores Orientadores de Metais Pesados em Solos	13
2.9.	Índices de Carga de Poluição	24
3.	CAPÍTULO I	25
	METAIS PESADOS EM SOLOS CULTIVADOS COM TOMATE NA MICROBACIA DE BARRAÇÃO DOS MENDES, NOVA FRIBURGO-RJ	25
	RESUMO	26
	ABSTRACT	27
3.1.	INTRODUÇÃO	28
3.2.	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.2.1.	Região de Estudo	29
3.2.2.	Preparo das Amostras de Solo	31
3.2.3.	Análises de Solo	32
3.2.4.	Análises Estatísticas	33
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.3.1.	Recuperação de metais em amostras certificadas	34
3.3.1.	Análise Descritiva do Índice de Poluição	34
3.3.2.	Análise Correlação e de Componentes Principais entre atributos do solo e o Índice de Poluição Metais	35
3.3.3.	Caracterização dos grupos formados com base na análise de agrupamento	41
3.4.	CONCLUSÃO	56
4.	CAPÍTULO II	57
	FATORES DE TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS DO SOLO PARA PLANTAS DE TOMATE (<i>Solanum lycopersicum</i>) CULTIVADAS NA MICROBACIA DE BARRAÇÃO DOS MENDES EM NOVA FRIBURGO-RJ	57
	RESUMO	58
	ABSTRACT	59
4.1.	INTRODUÇÃO	60
4.2.	MATERIAL E MÉTODOS	61
4.2.1.	Área de Estudo	61
4.2.2.	Coleta e Preparo das Amostras de Planta	61
4.2.3.	Coleta dos Agroquímicos	62
4.2.4.	Análise das Amostras de Agroquímicos	62

4.2.5.	Análise das Amostras de Planta	62
4.2.6.	Análises Estatísticas	62
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.3.1.	Recuperação de metais em amostras de tecido vegetal certificadas.....	63
4.3.2.	Teores dos metais pesados e nutrientes no tecido vegetal das plantas de tomate.	63
4.3.3.	Correlação de Pearson	79
4.3.4.	Análise de Componentes Principais (ACP).....	84
4.3.5.	Caracterização dos grupos formados	91
4.4.	CONCLUSÃO.....	96
5.	CONCLUSÕES GERAIS	97
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
7.	ANEXOS	112

1. INTRODUÇÃO GERAL

A região Serrana do Rio de Janeiro é a principal produtora de hortaliças no estado. A área plantada de tomate em 2015 foi de 194 hectares com uma produção de 17.608 toneladas. A maior parte desta área cultivada está situada no município de Nova Friburgo-RJ com cerca de 150 hectares, e com uma produção de 10.500 toneladas de tomate (SIDRA, 2017). Praticamente, toda produção é destinada a região metropolitana no Rio de Janeiro. Há um cultivo intensivo de olerícolas nessa região e, na maioria das áreas, ocorre sucessão de culturas variando geralmente entre o tomateiro (*Solanum lycopersicum*) e a couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*), entre outras culturas.

Devido ao cultivo intensivo e a falta de assistência técnica na região, os produtores usam de forma exagerada uma série de agroquímicos destinados ao controle de doenças e para suprir a demanda nutricional das plantas. O uso indiscriminado desses produtos, associado a longos períodos de cultivo e às práticas de manejo adotadas, favorecem a contaminação do ambiente, principalmente por metais pesados, sejam, estes oriundos de fontes naturais ou antropogênicas.

Os metais pesados estão presentes naturalmente na geosfera, atmosfera, hidrosfera e biosfera, porém as atividades antrópicas, como a supracitada, proporcionam um incremento da concentração destes elementos no ambiente, sendo uma das fontes de acumulação dos metais no solo (CAMARGO et al., 2001). Uma das formas de se avaliar os níveis de contaminação do solo por metais pesados é através do cálculo do índice de poluição.

Este índice, descrito por Khan et al. (2008), estabelece o nível de contaminação do solo por metais pesados. O valor obtido representa a severidade da contaminação pelo metal pesado avaliado, com base em valores de referência de qualidade.

Os valores de referência de qualidade para a Região Serrana do Rio de Janeiro foram estabelecidos por Matos (2016), seguindo as prerrogativas impostas pelo CONAMA (2009). O CONAMA também regulamenta os valores de prevenção e intervenção para alguns metais pesados em áreas agrícolas.

A contaminação do solo por metais pesados em áreas agrícolas já é relatada por alguns estudos (CUNHA FILHO, 2013; CHEN et al., 2013; KELEPERTZIS, 2014; CHEN et al., 2015; RODRIGUEZ-IRURETAGOIANA et al., 2015; ALGHOBAR & SURESHA, 2015; CHEN et al., 2016). Na maioria dos casos, o aporte de metais pesados nas áreas agrícolas está relacionado ao uso de água residuária de estações de tratamento de rede de esgoto, ou próximos a indústrias e também associado ao uso de agroquímicos. Esse aumento nos teores de metais pesados no solo podem contribuir para a sua absorção e acúmulo nas plantas, desde que, estes metais pesados estejam biodisponíveis.

A absorção desses elementos pelas plantas depende das características do solo e dos mecanismos de absorção, transporte e acumulação da planta. O acúmulo destes metais no órgão comestível pode comprometer a sua qualidade. A qualidade das hortaliças quanto à concentração de metais deve estar de acordo com os padrões estabelecidos para hortaliças “frescas” e internacionalmente adotados pelo CODEX (2001), (EUROPEAN COMMISSION, 2006). Matos (2016) avaliando a qualidade da couve-flor produzida nesta região verificou que cerca de 30% da couve produzida encontra-se contaminada por Cd e Pb segundo os padrões para alimentos estabelecidos pelo Decreto da ANVISA Nº 55871, de 26 de março de 1965 (BRASIL, 1965) e a (OMS, 1998).

Desse modo, o objetivo do presente trabalho foi diagnosticar a contaminação do solo por metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Mn, Zn e Cu) e verificar quais fatores mais contribuíram para o enriquecimento do solo por estes metais e para a transferência dos mesmos do solo para

plantas de tomate (*S. lycopersicum*) em propriedades familiares, de intenso cultivo de hortícolas, na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ,

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A Cultura do Tomateiro

O tomateiro, *Solanum lycopersicum* L., originário de extensa área que vai do norte do Equador ao sul do Chile, foi levado para o México, centro secundário, onde passou a ser cultivado e melhorado. Foi introduzido na Europa pelos espanhóis entre os anos de 1523 e 1554 (FILGUEIRA, 2008) e no Brasil pelos europeus por ocasião das imigrações para as regiões Sudeste e Sul (CEAGESP, 2003). O tomateiro cultivado atualmente foi desenvolvido pelo melhoramento genético a partir de espécie selvagem produtora de frutos pequenos hoje denominados cereja - *Solanum lycopersicum* var. *cerasiforme*. A cultura adapta-se melhor em regiões com clima tropical de altitude, subtropical e temperado, com temperaturas amenas, entre 15 a 25°C, e pouca precipitação, o que permite seu cultivo em diversas regiões do mundo (SILVA et al., 2006).

O Brasil é o nono maior produtor mundial de tomate, com produção de 4.187.646 toneladas em uma área colhida de 62,687 ha (IBGE, 2013). O maior produtor mundial é a China com produção de 50,66 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2015). O sudeste brasileiro contribui com 42,45% da safra 2013 com produção de 1.777.783,00 toneladas (IBGE, 2013). Os Estados com maior produção são Goiás, São Paulo, e Minas Gerais. O Estado do Rio de Janeiro é o sexto maior produtor de tomate do país com destaque para a Região Serrana e município de Nova Friburgo, que é um dos principais polos de produção de hortaliças do Estado, com cerca de 35.200 toneladas (IBGE, 2013).

O tomateiro é uma planta perene, porém, na maioria das lavouras comerciais é cultivado como anual com ciclo variando de 4 a 7 meses. Tanto sua floração quanto sua frutificação ocorrem simultaneamente ao crescimento vegetativo da planta. A planta pode apresentar dois tipos de hábito de crescimento, o indeterminado e o determinado. Plantas de crescimento determinado apresentam, na maioria das vezes, cachos de flores que se desenvolvem na extremidade das hastes enquanto nas de crescimento indeterminado, mantém dominância apical durante todo o ciclo e sua condução é, na maioria das vezes feita com auxílio de tutores para sustentação das plantas (FILGUEIRA, 2008).

Os frutos de tomate apresentam de 93% a 95% de água e de 5 a 7% de massa seca contendo compostos inorgânicos, ácidos inorgânicos, açúcares, sólidos insolúveis em álcoois entre outros (SILVA et al., 2006). Os frutos de tomate são fontes de micronutrientes e antioxidantes como licopeno, β caroteno, luteína, vitaminas C e E e compostos fenólicos (DUMAS et al., 2003).

2.2. Agroquímicos na cultura do tomate

A agricultura pode ser uma das formas de contaminação do ambiente com a adição de agroquímicos diversos incluindo fertilizantes e agrotóxicos que podem contaminar águas por meio da migração de resíduos para lençóis freáticos, leito de rios, córregos, lagos e lagoas próximas, contaminação atmosférica por processo de pulverização ou produtos finamente granulados, evaporação de produtos mal estocados além da contaminação do próprio solo (MOREIRA et al., 2002).

O tomateiro é uma cultura bastante exigente em fertilidade, especialmente na fase de colheita. A recomendação de adubação varia conforme a região de cultivo, variedade do tomateiro. Assim, na literatura sugere-se a aplicação de 80 a 120 kg ha⁻¹ de N, 300 a 450 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 50 a 100 kg ha⁻¹ de K₂O. A adubação orgânica é recomendada nas dosagens de 2 a 10 t ha⁻¹, (dependendo da pureza) de esterco de galinha, aplicado no sulco de plantio, ou de 6

a 20 t ha⁻¹, de esterco de gado, aplicado a lanço ou no sulco. Entretanto, ressalta-se que as doses devem ser ajustadas de acordo com o solo a ser fertilizado (SILVA et al., 2006).

Além disso, a cultura do tomateiro está também sujeita a danos causados por uma série de pragas e doenças para as quais são usados vários agrotóxicos visando o seu controle. Uma das principais pragas da cultura na região de Nova Friburgo-RJ é a mosca branca, *Bemisia argentifolii*. Assim como em várias outras regiões produtoras, Minas Gerais, São Paulo, Bahia, Pernambuco, Submédio São Francisco e DF. Outros insetos também causam danos a cultura, como a traça-do-tomateiro (*Tuta absoluta*) que ocorre praticamente o ano todo, especialmente no período mais seco. A chuva e a irrigação por aspersão derrubam os ovos, larvas e pupas, reduzindo o potencial de multiplicação do inseto. Já a lagarta-rosca (*Agrotis* spp.) e broca-grande (*Helicoverpa zea*), têm pouca importância econômica no sistema de produção de tomate, por causa das altas dosagens de agrotóxicos e da frequência de pulverizações para controlar a traça-do-tomateiro, enquanto que a Broca-pequena (*Neoleucinodes elegantalis*) ocorre a partir do início do florescimento. As larvas crescem no interior do fruto, alimentando-se da polpa e abrindo galerias. Seu controle é feito por meio de inseticidas. A pulverização deve ser dirigida aos botões florais e frutos. Contudo, na ausência de controle químico, poderão causar até 80% de danos aos frutos. Esses danos são facilmente distinguidos pela presença de grandes orifícios. O controle biológico, por meio da associação de pulverizações do inseticida biológico *B. thuringiensis* com liberações de *Trichogramma pretiosum*, é muito eficiente no controle da broca-grande, mas não tem poder contra as lagartas dos gêneros *Agrotis* e *Spodoptera* (SILVA et al., 2006).

As doenças bacterianas e fúngicas e os nematóides também são problemas constantes na cultura do tomate. Entre as doenças bacterianas destacam-se a mancha-bacteriana (*Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria*) e murcha-bacteriana (*Ralstonia solanacearum*); já entre as fúngicas tem-se a murcha-de-fusário (*Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*), murcha-de-verticílio (*Verticillium dahliae* e *V. albo-atrum*), pinta preta (*Alternaria solani*) e, principalmente, a requeima (*Phytophthora infestans*). As espécies predominantes de nematóides pertencem ao gênero *Meloidogyne* - *M. incógnita*, *M. javanica*, *M. arenaria* e *M. hapla*. São também relatadas também diferentes viroses como: complexo do vira-cabeça do tomateiro, causada por várias espécies de tospovírus na família *Bunyaviridae*. A virose do mosaico-do-fumo, causada pelo TMV (*Tobacco mosaic virus*), e a virose mosaico-do-tomateiro, causada pelo ToMV (*Tomato mosaic virus*) que também infectam diversas plantas. E também as geminiviroses que no Brasil, é uma das mais causam mais danos econômicos à cultura do tomate por estar associado ao novo biótipo de mosca branca, *Bemisia tabaci* biótipo B vetor deste vírus (SILVA et al., 2006).

Para se obter uma produção satisfatória, os produtores utilizam uma gama de insumos agrícolas, que vão desde agrotóxicos para o controle das pragas e doenças até fertilizantes para suprir a demanda nutricional das plantas de tomate. Seguindo as orientações da análise de solo, existem inúmeros tipos de adubos químicos que podem corrigir as deficiências do solo e suprir as necessidades nutricionais das plantas, incluindo fertilizantes separados e formulações. As formulações 4 – 14 – 8 e a 4 – 30 – 16 são as mais utilizadas na adubação de base (adubação antes do transplantio). Em se tratando do tomateiro para mesa, recomenda-se a primeira adubação de cobertura 15 DAT na proporção de N: P: K igual 1:4:2 ou 1:5:2. Da segunda à quarta adubação de cobertura deve-se disponibilizar apenas N:K na relação de 1:1, entre 30 e 60 DAT. A partir da quinta cobertura deve-se aumentar o fornecimento de K (1:3) (GUEDES & DA SILVA, 2017). Para o manejo das pragas e doenças estão registrados 442 produtos enquanto para o controle de plantas daninhas existem cerca de 17 produtos registrados no (MAPA, 2003). É difícil estabelecer a quantidade usada desses produtos nas áreas de cultivo, devido à variação entre a recomendação de uso do fabricantes e o adotado pelos produtores.

2.3. Agrotóxicos e fertilizantes como fonte de metais pesados no solo

A utilização de agrotóxicos na produção agrícola é uma prática muito comum nos dias atuais, mesmo com o avanço no melhoramento genético de plantas e o desenvolvimento de cultivares resistentes a algumas doenças.

Existe uma grande quantidade de produtos registrados para a cultura do tomate, com a finalidade de controlar pragas e doenças, além do controle de plantas daninhas. Entre os fungicidas, acaricidas, nematicidas, inseticidas e herbicidas, podemos identificar uma série de ingredientes ativos. No controle de pragas os principais ingredientes ativos são: Abamctina, Acefato, Clorpirifós, Espinetoram, Chlorantraniliprole, Carbusulfano, Espinetoram, Deltametrina, Ciantraniliprole, Metomil, Dimetoato, Imidacloprido e Malationa. No controle de doenças são: Tiabendazol, Tiofanato-metílico, Óxido Cuproso, Oxicloreto de cobre, Casugamicina, Hidróxido de cobre, Acibenzolar-S-metílico, Cimoxanil, Famoxadona, Melaleuca altemifolia, Carbofurano, Mancozebe e Metam-sódico. Entre os herbicidas estão o Cletodim, Flazasulfurom, Fluazifope-P-butílico, Metribuzim, Indaziflam, Trifluralina (MAPA, 2003).

Os ingredientes ativos desses agrotóxicos são muitas vezes metais pesados, como: sais de Zn, Cu e Mn; arsenatos de Cu e de Pb e compostos metalo-orgânicos, acarretando o aumento das concentrações desses elementos no solo (TILLER, 1989). Gimeno-García et al. (1996), avaliando a concentração de Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn em três agrotóxicos (Antracol, Saturn-G e Ordram) constataram a presença de Cd nas concentrações de 1,94, 1,48 e 1,38 (mg kg^{-1}) respectivamente. Dentre os metais avaliados, o Cu não foi detectado em Antracol e Ordram. Neste mesmo estudo, também foram avaliados alguns fertilizantes como: Sulfato de Cobre, Sulfato de Ferro, Superfosfato e Uréia. Os maiores valores foram encontrados no Sulfato de Ferro, apresentado 220,00 mg kg^{-1} de Mn além do Fe principal elemento deste fertilizante $210 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$. No Sulfato de Cobre também foram detectados Zn, Pb, Cd, Ni e Co. O Superfosfato apresentou as maiores concentrações de Cd (2,22 mg kg^{-1}), acima das encontradas nos agrotóxicos.

Campos et al. (2005) avaliaram o teor de metais pesados utilizando três métodos de extração - Embrapa (1999), 3050B (USEPA, 1998a) e 3051A (USEPA, 1998b) - de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em fosfatos de rochas nacionais e importados. Constataram que o termofosfato apresenta altas concentrações de Cr, Cu, Ni e Zn. O fosfato reativo 3 apresenta a maior quantidade de Cd, enquanto o fosfato natural 2, apresenta maior quantidade de Pb. Bizzaro et al. (2008), avaliaram a concentração de Cd em 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil e verificaram teores de Cd variando entre 0,67 a 42,93 mg kg^{-1} , sendo os maiores valores encontrados nos fertilizantes importados do Marrocos. Atualmente, os limites máximos permitidos de Cd e de Pb em fertilizantes fosfatados no Brasil são 4 mg kg^{-1} e 20,00 mg kg^{-1} , respectivamente (Instrução Normativa SDA nº. 27 de junho, 2006).

2.4. Metais Pesados

O termo metal pesado é usado para definir elementos metálicos e não metálicos presentes no ambiente que apresentem densidade atômica superior a 5 a 6 g cm^{-3} e que estejam associados à toxicidade a seres vivos, à poluição e à contaminação ambiental. Estes correspondem, na sua grande maioria, aos metais de transição da tabela periódica (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; TAN, 2000). Conceito mais abrangente consta em relatório apresentado à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), embasado em extensa revisão bibliográfica sobre características químicas de metal pesado. Neste relatório, são enquadrados como metais pesados elementos químicos com massa específica elevada, maior ou igual a 3,5 e, ou $7,0 \text{ g cm}^{-3}$ dependendo da referência, e massa atômica maior que 20,0 o que

engloba metais, semi-metais e não metais, como o selênio (Se) (DUFFUS, 2002). Alguns termos, às vezes utilizados para se referir a este grupo de elementos como “elemento-traço” ou “metal-traço” são inadequados visto ser a expressão “traço” aplicável a qualquer elemento não detectável pela técnica instrumental utilizada e não necessariamente à sua massa atômica (SOARES, 2004).

Alguns metais pesados são requeridos em baixas concentrações no metabolismo de plantas e animais onde tem um papel fundamental em uma série de reações enzimáticas. Entretanto, são tóxicos em altas concentrações (AGUIAR et al., 2002). Os metais ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), molibdênio (Mo) e níquel (Ni) são essenciais às plantas, já o cobalto (Co) é essencial às bactérias fixadoras de nitrogênio e o cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), selênio (Se), molibdênio (Mo) e zinco (Zn), são essenciais aos animais (Berton, 2000). Os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e arsênio (As) por sua vez não possuem função biológica conhecida (ALLOWAY e AYRES, 1997; CHEN, WONG, et al., 1991).

2.5. Interação de Metais Pesados no Solo

A origem dos metais pesados presentes no solo pode ser litogênica, quando oriundo do material de origem, ou antropogênica, quando associada à atividade humana (ALLOWAY, 1990; CAMARGO, et al., 2001). Uma das primeiras fontes de metais pesados no solo está relacionada ao material de origem, as rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Essas rochas podem conter na sua composição metais pesados, como é o caso de Fe e Mn encontrados frequentemente em solos tropicais. A alteração e a desintegração dos minerais das rochas resultam na formação de minerais secundários e na liberação de íons. A água é o agente fundamental da intemperização, sendo as principais reações: dissolução, hidratação, redução, oxidação e hidrólise (MCBRIDE, 1994). Outra fonte de metais pesados no solo está relacionada ao seu uso contínuo e prolongado, com a adição de resíduos industriais e urbanos, de água de irrigação poluída e pela deposição atmosférica (Costa, 2005).

O solo, porém, tem capacidade de reter grande parte dos metais pesados na superfície de colóides e associado à sua matéria orgânica. E, à medida em que os retém, atua como um reservatório e como uma barreira natural contra a sua transferência para as plantas e para o sistema. No entanto, a absorção desses elementos pelas plantas ou mesmo a lixiviação destes para o lençol freático pode ocorrer em virtude da dinâmica extremamente complexa que existe na solução do solo (OLIVEIRA, 2001).

As reações de oxidação são importantes na intemperização de minerais que contém Fe^{2+} e Mn^{2+} , como por exemplo, nos silicatos ferromagnesianos, que ocorrem em ambientes bem aerados, onde há amplo suprimento de oxigênio (SPOSITO, 2008; MCBRIDE, 1994). Uma das reações mais importantes é a hidrólise produzida pela água. O H^+ , oriundo da dissociação da água ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$), reage com os minerais rompendo as ligações entre o O e o Si ou entre o O e os metais, ou ainda entre o O e o C, no caso dos carbonatos, levando ao colapso e desintegração da estrutura dos minerais (MCBRIDE, 1994). Dessa forma, permite o acúmulo em diferentes fases geoquímicas, através da adsorção, co-precipitação e complexação, influenciando na sua disponibilidade no solo seja: a) na solução do solo; b) adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca (adsorção não específica) em partículas inorgânicas e orgânicas; c) incorporados na superfície e na estrutura da fase inorgânica, como óxidos de alumínio (Al), ferro (Fe) e Mn (adsorção específica); d) participando de reações de precipitação e dissolução ou; e) ligados a compostos orgânicos (ALLOWAY, 1995).

Nesse contexto, a adsorção dos metais pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos OH^- e/ou O^- nas superfícies desses colóides. Nos

argilominerais expansivos e nos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, os metais podem também ficar retidos nos sítios negativos presentes nas estruturas cristalinas (espaços octaédricos) formando complexos de esfera interna (SPOSITO, 2008).

De acordo, com Dumat et al. (2006) a presença de grupamentos funcionais da matéria orgânica do solo pode complexar metais pesados presentes na solução do solo e desta forma diminuir a toxicidade de poluentes. Assim, o C orgânico dissolvido interage com os metais via compostos de baixo peso molecular (polifenóis, ácidos alifáticos, aminoácidos, ácidos cítrico, oxálico e málico) e também os de alto peso molecular (ácidos fúlvicos e húmicos) sendo alguns mais efetivos que outros na adsorção.

As substâncias húmicas estabelecem relações de adsorção ou complexação com metais e, dois aspectos merecem destaque nessa relação: a) As reações de sorção devido a interação metal-ligante, metal e os ácidos orgânicos com baixo peso molecular, resultando em uma associação, ao nível molecular, entre o metal e um ou mais grupos funcionais das substâncias húmicas ou ligante (JEONG et al., 2007); b) constante de estabilidade dos complexos formados, que relaciona as substâncias orgânicas com os metais, permitindo o entendimento da afinidade entre ambos e uma percepção sobre o destino do metal no ambiente.

Entre essas propriedades, o pH está entre as que mais afetam a distribuição química, mobilidade e disponibilidade de metais pesados no solo. O aumento de pH resulta no aumento da CTC pela desprotonação dos grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície dos óxidos, na formação de hidróxidos, carbonatos e fosfatos insolúveis com os metais pesados e na complexação mais efetiva pela matéria orgânica (KABATA-PENDIAS & ADRIANO, 1995). Assim, o solo tem um papel depurador de metais pesados, imobilizando grande parte desses metais, a depender das propriedades químicas e da natureza dos metais. Dessa forma, solos desenvolvidos em ambientes tropicais apresentam uma vantagem na imobilização dos metais pesados por serem predominantemente constituídos de óxidos, além de serem ácidos e não apresentarem em sua constituição silicatos do tipo 2:1, que seriam fatores de retenção muito fortes para metais (FONTES & WEED, 1996). Em solos tropicais, onde predomina mineralogia oxídica (principalmente Fe, Al e Mn) e caulínica na fração argila, há grande potencial na adsorção de íons metálicos. Outro aspecto importante na mobilidade dos metais pesados é o grau de cristalinidade dos óxidos, pois óxidos menos cristalizados têm maior potencial de adsorção dos metais. No que se refere a este tópico, Alleoni et al., (2005) encontraram altas correlações positivas para o Cu e Cd com os óxidos de Fe e Al em horizontes B de Latossolos, indicando assim a baixa mobilidade dos metais nestes solos.

Sendo assim, a mobilidade dos metais é variável, os cátions divalentes, como Zn, Cu, Pb e Cd são altamente hidratáveis. Em solos ácidos e bem drenados, a mobilidade relativa desses elementos pode variar. De modo geral, Cd, Zn, Mn e Ni apresentam-se mais móveis que Pb, Cu e Cr (SIMÃO & SIQUEIRA, 2001). A maioria dos metais persiste no ambiente por um longo período de tempo após a sua adição no solo por não sofrerem degradação microbiana ou química, como no caso do Cd, Pb e Hg, acentuando os problemas de poluição e contaminação ocasionada pelo homem (GUO et al., 2006).

2.6. Efeito dos Metais Pesados sobre Plantas

Algumas plantas possuem mecanismos que podem torná-las mais tolerantes aos efeitos fitotóxicos dos metais pesados. Esses mecanismos variam entre espécies, e entre variedade de uma mesma espécie. Em virtude dessas diferenças, as plantas apresentam maior ou menor grau de susceptibilidade aos metais pesados em função das vias de regulação destes em seu metabolismo.

Para se protegerem da fitotoxicidade de alguns metais pesados, algumas plantas, assim como outros organismos, desenvolveram uma série de mecanismos de homeostase complexos para minimizar os efeitos deletérios desses metais. Os mecanismos que mais se destacam estão envolvidos no controle da absorção, na acumulação e translocação de metais pesados no tecido vegetal (SANTOS, et al., 2006).

O efeito fitotóxico de metais pesados como o Cd, Pb e Hg, entre outros elementos, está relacionado como sua reatividade com os átomos de S e N presentes em proteínas e aminoácidos (CLEMENS, 2001) e envolve mudanças na permeabilidade da membrana celular, reações de grupos tiólicos com cátions metálicos, afinidade com grupos fosfato do ADP e ATP e inativação de enzimas e, ou, proteínas funcionais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS 1992).

2.6.1. Chumbo

A concentração média de Pb na crosta terrestre varia de 10 a 20 mg kg⁻¹. As principais fontes de contaminação desse elemento estão ligadas à mineração. Este metal está presente em vários produtos e artefatos tecnológicos como baterias, cerâmicas, munições, pilhas, tintas. (PAOLIELLO & CHASIN, 2001).

O Pb pode apresentar características semelhantes à dos metais alcalinos terrosos. Pode deslocar elementos como K⁺, Ba⁺², S⁺² e Ca⁺² em minerais e sítios de adsorção, é um dos elementos menos móveis no solo e está associado, na maioria das vezes, a minerais de argila, oxi-hidróxidos de Fe e Al e matéria orgânica. Pode também ser encontrado em CaCO₃ ou fosfatos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Este metal quando na forma Pb²⁺ pode ser absorvido pelas plantas devido à sua semelhança com os metais de transição essenciais (Cu, Zn, Fe, Co e Mn), quando em concentrações elevadas pode comprometer o metabolismo das plantas. Sua translocação na planta, não tem a mesma eficiência devido à fácil formação de complexos com elevado impedimento estéreos (SILVA et al., 2007a, 2007b). Dentre os efeitos desse metal sobre as plantas destacam-se a inibição da atividade enzimática com reflexos negativos na germinação, nos processos fotossintéticos e no crescimento da planta. Pode causar, ainda, distúrbios na permeabilidade das membranas celulares e no balanço hídrico e hormonal e competição com elementos essenciais (SHARMA; DURBY, 2005). O efeito fitotóxico do depende da sua concentração do íon (Pb), do tempo de exposição e da espécie e órgão da planta (BENAVIDES et al. 2005). Outros danos relatados estão distorções nos tilacóides dos cloroplastos, desorganização da grana (DJEBALI et al. 2005), diminuição dos espaços intercelulares (SANDALIO et al., 2001) e das células do mesófilo (GRATÃO et al., 2009, DJEBALI et al., 2005) e aumento no número de plastoglobulos e peroxissomos (ARAVIND; PRASAD, 2005; GRATÃO et al., 2009).

Além dessas alterações, também é possível verificar que plantas tomate expostas ao chumbo apresentaram significativo aumento na peroxidação de lipídeos de membranas causado pelo excesso de radicais livres, como por exemplo o ânion superóxido (O²⁻) (WANG et al., 2008).

2.6.2. Cádmio

O Cd é um elemento de na crosta terrestre 1,32 x 10¹¹ mg kg⁻¹ do ponto de vista geológico. Encontra-se, normalmente, associado a minérios de zinco (esfalerite, smithsonite, biotite e anfíbulas) e de chumbo além de octavites (CdCO₃) e monteporites (CdO). O principal minério de cádmio é a greenockita onde se encontra na forma de sulfeto (CdS) (MENDES & OLIVEIRA, 2004).

O Cd, mesmo quando em baixas concentrações no solo, é absorvido pelas raízes das plantas e pode se acumular tanto nas raízes como em outras partes vegetais o que permite que

seja facilmente introduzido na cadeia alimentar. A solubilidade do Cd na solução do solo é influenciada principalmente pelo pH, e por H e Ca, que levam ao aumento ou diminuição do íon livre de Cd na solução do solo (REDJALA et al., 2009; STERCKEMAN; REDJALA; MOREL, 2011). O Cd é absorvido pelas plantas de duas formas: ativa (por gradiente de concentração com gasto de energia metabólica) ou passiva (o íon em solução entra a favor do gradiente eletroquímico sem gasto de energia metabólica). Quando absorvido pelas raízes pode ser transportado via xilema e translocado para todas as partes da planta. Quando absorvidos pelas folhas pode ser incorporado a proteínas ou translocado através do floema junto com fotoassimilados e causar fitotoxicidade (ALLOWAY, 1995). A acumulação de Cd causa desequilíbrio na absorção de minerais, em especial aqueles com a mesma valência, como Ca, Cu, Fe, P, K, Mn e Zn (DI TOPPI & GABBRIELLI, 1999; DONG et al., 2006). A diminuição do teor de Ca com a absorção de Cd pode ser explicada pela competição dos sítios de adsorção nas paredes das células e para os locais de absorção no plasmalema (LINDBERG et al., 2004; PERFUS-BARBECH et al., 2002).

Além da competição com outros elementos o Cd pode ocasionar um estresse oxidativo provocado por espécies reativas de oxigênio (ERO) ou por diminuir a capacidade antioxidante, enzimática e não enzimática (SANDALIO et al., 2001). Maksymiec e Krupa (2006) observaram que o Cd em concentrações a partir de 100 µM favorece o surgimento de ERO, como H₂O₂ e O₂^{•-}. Contudo este metal não produz diretamente os radicais hidroxil pelas reações de Fenton: (Fe⁺² + O₂ → Fe⁺³ + O₂⁻; Fe⁺² + H₂O₂ → Fe⁺³ + OH⁻ + OH[•]) e, ou Haber-Weiss: (O₂⁻ + H₂O₂ → O₂ + OH⁻ + OH[•]). Porém o Cd interage com os grupos laterais de proteínas, nucleotídeos e lipídios formando complexos o que provoca a inibição da expressão gênica e de atividades metabólicas (DI TOPPI & GABBRIELLI, 1999; BAPTISTA, 2009). Quando exposto ao Cd, os lipídios sofrem um processo de peroxidação o que aumenta o nível de malondialdeído (MDA) (CHAOUUI et al., 1997; DONG et al., 2006; GRATÃO et al., 2009; SINGH et al., 2006; SMEETS et al., 2005). Outro fator importante que comprova o efeito negativo do Cd é o acúmulo de prolina, indicadora do estresse ambiental, desempenhando um importante papel na proteção da planta (YANG et al., 2011). Devido à capacidade do Cd em estabelecer ligações com algumas enzimas, como a nitrato redutase nas raízes, inibi a sua função e compromete a assimilação de nitrato pelas plantas (HERNANDEZ et al., 1996).

Entre os principais sintomas da fitotoxicidade do Cd estão associadas a cloroses ou necroses, provocadas pela degradação da clorofila nas folhas, e diminuição do metabolismo do carbono e mudanças no metabolismo do ferro. Na fase fotoquímica, os danos são mais severos no fotossistema II em comparação ao fotossistema I (CLIJSTERS & ASSCHE, 1985). A atividade de uma das principais enzimas responsáveis pela fixação do carbono, a Ribulose 1-5 bisfosfato carboxilase oxigenase também pode ser inibida pelo Cd em *Cajanus cajan*, (Sheoran et al., 1990), em *Oryza sativa*, Lidon & Henriques (1993), em *Lolium perene*, (MONNET et al., 2001). Em casos mais graves, pode ocorrer a diminuição crescimento das plantas ou mesmo sua morte. Os mecanismos envolvidos, contudo, ainda são pouco compreendidos (SANDALIO et al., 2001; LIN et al., 2007).

2.6.3. Cobre

O teor de cobre na crosta terrestre varia de 24 a 55 mg kg⁻¹ (BAKER & SENET, 1995). Na solução do solo, encontra-se em sua totalidade na forma divalente, com concentração geralmente muito baixa, em torno de 2 a 250 mg kg⁻¹ (BOWEN, 1979). Sua solubilidade é influenciada pelo N, K, Zn e P devido à sua capacidade de interagir com esses elementos. Além disso, o Cu estabelece ligações mais fortes com a matéria orgânica, (SODRÉ et al., 2001). Os valores nas plantas podem variar de 5 a 20 mg kg⁻¹ (BOWEN, 1979). Em concentrações no solo acima de 60 a 125 mg kg⁻¹ pode levar à toxidez pois concentrações de Cu nas plantas de 20 a

100 mg kg⁻¹ são consideradas críticas por poder causar danos aos tecidos e ao alongamento das raízes, alterações na permeabilidade da membrana, inibição do transporte de elétrons fotossintéticos, e imobilização do elemento nas paredes e vacúolos e clorose (PENDIAS & KABATA-PENDIAS, 1992).

Quando absorvido pelas plantas o Cu tende a ficar nas raízes. Isto se dá pela sua baixa mobilidade na planta. Na raiz, o Cu é adsorvido às paredes celulares e o excedente é distribuído no vegetal onde permanece até a sua senescência. O Cu, nutriente essencial para as plantas, tem propriedades redox o que também contribui para sua toxicidade inerente. O ciclo entre os íons Cu²⁺ e Cu¹⁺ pode catalisar a produção de radicais hidroxil (OH[·]) a partir de produto químico não enzimático entre reações de superóxidos (O₂⁻) e peróxido de hidrogênio H₂O₂, reação de (Haber-Weiss) altamente tóxicos, isto é bem conhecido entre os metais de transição, pois catalisam a formação de radicais causando danos subsequente ao DNA, lipídios e proteínas e outras biomoléculas (HALLIWELL e GUTTERRIDGE, 1984). O efeito do Cu sobre o citocromo (Cyt b₅₅₉) sob condições de fotoinibição também foi investigado. Esse estudo indicou que o Cyt b₅₅₉ é afetado após o fotossistema II (PSII) e que quando em alto potencial o Cyt b₅₅₉ é mais sensível que em baixo potencial a toxidez do Cu sob condições de fotoinibição (BERNAL et al., 2004). Provocam lesões nos tecidos alongamento das raízes, inibição no transporte de elétrons fotossintéticos, altera a permeabilidade da membrana e clorose (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O cobre está ligado diretamente à síntese de clorofila e lignina e, também participa no metabolismo de carboidratos e do nitrogênio. Quando as plantas são expostas a concentrações mais elevadas deste elemento, surgem manchas aquosas que, posteriormente, evoluem para necroses das folhas, desfolhamento precoce, redução do crescimento e ramificação. A assimilação do nitrogênio é afetada, pois o Cu interfere a enzima nitrato redutase o que leva a uma diminuição da produção de clorofila e tamanho da planta (LUNA et al., 1997).

2.6.4. Manganês

O Mn é um dos micronutrientes mais abundantes na crosta terrestre. Sua concentração no solo varia de 20 a 3.000 mg kg⁻¹ (ADRIANO, 2001; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001), sendo encontrado em minerais como: carbonatos (MnCO₃), pirolusita (MnO₂) e silicatos (MnSiO₃). Outras formas de Mn são encontradas naturalmente em diversos ambientes, variando entre estas a valência do íon: Mn⁺², Mn⁺³ e Mn⁺⁴. Em potencial redox (Eh) mais baixo, há uma tendência de prevalecer divalente Mn⁺². Em solos bem drenados, a solubilidade do Mn é determinada pela dissolução da pirolusita, aumentando com o aumento da acidez do solo, e diminuindo com o aumento da alcalinidade. Desse modo, quando ocorre a elevação de uma unidade de pH no solo, a disponibilidade de Mn na solução do solo diminui 100 vezes, sendo também afetada pela matéria orgânica e o equilíbrio com outros cátions, principalmente ferro, cálcio e magnésio (BARTLETT, 1988; LINDSAY, 1979).

O Mn é um elemento requerido em baixas quantidades pelos vegetais, desempenhando um papel importante no metabolismo. Quando absorvido, é rapidamente transportado para parte aérea via xilema, enquanto que pelo floema dificilmente isso ocorrerá (MILLALEO et al., 2010), onde é armazenado em diversas organelas como vacúolos, retículo endoplasmático e, no complexo de Golgi para ser excretado pelas células quando em excesso. Diversos transportadores, estão envolvidos na distribuição do Mn por compartimentos celulares (WILLIAMS & PITTMAN, 2010).

Os sintomas de toxicidade de Mn são amplamente relatados na literatura em diversas espécies vegetais, e as variações das concentrações de Mn nas plantas têm sido atribuídas às diferenças inter e intra-específicas, além das condições edafoclimáticas (FAGERIA, 2001; MORONI et al., 2003).

Além da diminuição da taxa de crescimento, assim como cloroses internervais e marginais são sintomas da toxicidade do Mn em folhas e pontos necróticos na folha são muito comuns e tem sido reportado em plantas de Canola, (MORONI et al., 2003), Trevo, (ROSAS et al., 2007), Azevém, (MORA et al., 2009), bem como em folhas de Cevada e Feijão-de-corda (DEMIREVSKA-KEPOVA et al., 2004; FUHRS et al., 2008).

2.6.5. Zinco

A concentração total de Zn nos solos é altamente dependente da composição química do material de origem (ALLOWAY, 1995). O Zn ocorre nos seguintes minerais primários que o contém como elemento acessório: olivina, hornblenda, biotita e magnetita. Esses minerais ocorrem em rochas ácidas e básicas. Nos minerais secundários está precipitado sob diferentes formas, de acordo com as condições: fosfato, carbonato, hidróxido de zinco e zincato de cálcio. O Zn é encontrado também como cátion trocável, dissolvido na solução do solo e na matéria orgânica, com a qual pode formar quelatos (SOUZA & FERREIRA, 1988). Na maioria dos solos, a concentração de Zn na solução do solo é baixa em relação às necessidades das plantas e, portanto, a difusão é o mecanismo principal para o transporte adequado até os sítios de absorção nas raízes. Isto é indicado por uma zona evidente de depleção do Zn disponível para as plantas na rizosfera (WILKINSON et al., 1968). Solos com teores de Zn abaixo de 10 a 20 mg kg⁻¹ são considerados deficientes, enquanto aqueles com teores entre 25 a 150 mg kg⁻¹ apresentam o metal em quantidades ideais à nutrição das plantas. Quando a concentração atinge patamares maiores que 400 mg kg⁻¹, passa a ser tóxico às plantas cujos sintomas são caracterizados por redução no crescimento e clorose (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994). O Zn é absorvido pelas plantas predominantemente como cátion divalente (Zn²⁺) (MARSCHNER, 1995). Estudos recentes indicaram que há retranslocação substancial deste micronutriente via floema em folhas de trigo jovens em desenvolvimento (ERENOGLU et al., 2002) e em arroz (HAJIBOLAND et al., 2001). Segundo Malavolta (2006) seu transporte à longa distância se dá em grande parte na forma de complexos entre o Zn e os ácidos cítrico e málico e sua redistribuição é baixa, dependendo, entretanto, da concentração do elemento na planta.

2.6.6. Níquel

O níquel (Ni) no solo tem como origem geoquímica as rochas magmáticas (máficas e ultramáficas). Apresenta-se como principal estado de oxidação o íon Ni²⁺, que é estável em solução. Entre tantas fontes impactantes, o Ni pode ser incorporado ao solo pelo uso de calcários e fertilizantes fosfatados (MAHAN; MYERS, 1995; SHRIVER et al., 2008). Sua distribuição está ligada à matéria orgânica, óxidos amorfos e frações de argila, sendo que a matéria orgânica possui a capacidade de absorver Ni e torná-lo imóvel. Este elemento também é influenciado pelo pH do solo, pois com sua elevação há menor disponibilidade do metal. A absorção de Ni quelado pelas raízes de plantas é mais baixa do que a de Ni²⁺. Fato semelhante é relatado também para Zn, (KIRKBY, 2007). Alguns transportadores de Ni, tais como canais CNGC ou transportador da membrana MTP1, são provavelmente responsáveis pela desintoxicação de Ni em plantas hiperacumuladoras, tal como *Thlaspi goesingense* (HALL e WILLIAMS, 2003). Não há informações disponíveis sobre transportadores específicos para absorção radicular de Ni.

2.6.7. Cromo

No solo, o destino do Cr é dependente da especiação do metal que se dá em função do potencial redox e do pH do solo. Na maioria dos solos há predomínio de Cr^{3+} devido à rápida redução de Cr^{6+} (solúvel) para Cr^{3+} (insolúvel). O Cr^{3+} apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o Cr^{4+} pode estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A ocorrência de toxicidade nas plantas é rara, provavelmente devido ao Cr^{3+} apresentar baixa mobilidade e restrito movimento através da membrana celular. Níveis elevados no tecido foliar tem sido constatado em cultivos efetuados em solos contaminados com cromo (GAUGLHOFER, 1985). A presença de quantidades prejudiciais para as plantas pode resultar em danos como clorose, redução de crescimento foliar e radicular e morte (MERTZ, 1969). De um modo geral, o cromo absorvido pelas plantas é acumulado nas raízes, formando barreiras que diminuem a sua translocação para a parte aérea das plantas (LOSI et al., 1994). Nas plantas, a absorção e translocação de Cr variam de acordo com a espécie. Devido à sua afinidade por cargas negativas, ele é imobilizado, principalmente, nas raízes e não na superfície radicular. Os sintomas de toxicidade manifestam-se como inibição do crescimento, clorose nas folhas jovens, folhas pequenas de coloração vermelho-amarronzada ou púrpura, lesões necróticas e injúrias nas raízes (BERGMANN, 1992; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

2.7. Metais Pesados em Plantas de Tomate

As concentrações de Pb, Cd e Cr em tomate, avaliada em 97 amostras em Zhejiang, China, variavam de 0,011-0,04, 0,012-0., e 0,017-0,040 mg kg^{-1} , respectivamente, sendo que os teores Pb e Cd se correlacionaram positivamente com as concentrações existentes no solo, o mesmo não ocorrendo com o Cr, provavelmente devido à baixa mobilidade e biodisponibilidade de Cr^{3+} , forma predominante no solo (YE et al., 2016).

Avaliando o efeito de diferentes concentrações de Cd em tomateiro cultivado em solução nutritiva (Clark), Bertoli et al., (2012) observaram que as plantas contaminadas com cádmio tiveram uma redução na parte aérea em relação ao controle de: 2,25 g kg^{-1} , 2,80 g kg^{-1} , 18,93 mg kg^{-1} e 14,15 mg kg^{-1} para K, Ca, Mn e Zn, respectivamente. Em outras partes do tomate foram reduzidas de 2,3 g kg^{-1} K em frutos e 280,5 mg kg^{-1} de Mn nas raízes. Além das alterações nos níveis de alguns nutrientes, a translocação restrita de Cd em 1,15% de P e 2,8% de Cu em brotos em comparação com o controle, mas não afetou a translocação de K, Ca, Mg e Zn. Uma das principais causas dessas reduções, está associada a competição que o Cd exerce sobre os demais elementos, podendo este efeito ser antagonista ou sinérgico.

Gharaibeh et al. (2015) observaram aumento na concentração de Zn e Cd nas raízes e brotações do tomateiro com o aumento da condutividade elétrica da solução. Os autores também relataram que a concentração de Cd e de Zn nos frutos foi influenciada pela concentração destes na solução. Segundo os autores, a irrigação com água residual tratada e a elevada salinidade podem aumentar a absorção de metais em plantas de tomateiro e que a acumulação de Cd pode ser mantida mesmo que, a água de irrigação tenha concentrações de Cd baixas, associado a níveis altos de salinidade.

Singh et al. (2004), observaram, em experimento de campo, que o aumento dos teores de Cr e Fe em plantas de tomate, após 30 dias de exposição a diferentes concentrações destes, seguiu a seguinte ordem na planta: raízes > rebentos > folhas aos 30 de exposição. Já aos 60 e 90 de exposição, a ordem de acumulação foi: raízes > folhas > rebentos. A menor acumulação de ambos os metais se deu nos frutos e variou de 6,26 a 23,36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco para o Cr e de 21,63 a 83,16 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco para o Fe. A compartimentação dos metais em diferentes órgãos da planta é uma estratégia comum para evitar a toxicidade dos metais.

Segundo Bertoli et al. (2011) plantas de tomate cultivadas em solução nutritiva de Clark contendo doses crescentes de Pb tiveram uma redução no teor de K na parte aérea, S nas raízes e Zn nos frutos. Em relação à translocação, o Pb reduziu P nos frutos e parte aérea, não influenciou a translocação de Zn e Fe, Ca e Cu nos frutos e de K e Mg na parte aérea.

Lima et al., (2009), avaliando os teores e a alocação de Pb em oito hortaliças, incluindo o tomateiro, cultivadas em solo contaminado com resíduos de reciclagem, verificaram que as espécies mais tolerantes ao Pb foram cenoura, couve-manteiga, beterraba e quiabo. A alocação do Pb na planta seguiu a ordem geral: raiz > caule > folha > parte comestível. O tomate apresentou concentrações nas raízes de $405,5 \text{ mg kg}^{-1}$, nas haste de $40,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e nas folhas de $9,9 \text{ mg kg}^{-1}$, porém não completou seu ciclo se mostrando sensível a concentrações mais elevadas de Pb.

Os efeitos do Cd foram investigados em plantas de tomate cultivada em hidroponia usando solução contendo $10 \mu\text{M}$ e $100 \mu\text{M}$ de Cd. O crescimento das plantas foi reduzido em ambos os tratamentos e as plantas apresentaram sintomas como clorose foliar, quando cultivada em $10 \mu\text{M}$ Cd, e manchas necróticas, quando cultivada em $100 \mu\text{M}$ Cd. As concentrações de cádmio em plantas testemunhas foram de $0,67 \pm 0,46$, $0,12 \pm 0,04$ e $0,28 \pm 0,24 \mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco nas raízes, caules e folhas, respectivamente. Quando cultivadas em solução com $10 \mu\text{M}$ as concentrações de Cd foram de $1607,00 \pm 679,00$, $152,00 \pm 137,00$ e $184,00 \pm 54,00 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco nas raízes, caules e folhas, respectivamente, e em solução com $100 \mu\text{M}$, as concentrações de Cd foram de 4731 ± 1323 , 1370 ± 338 e $1075 \pm 358 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco nas raízes, caules e folhas, respectivamente. Além disso, as concentrações de Cd afetaram o conteúdo de macro e micronutrientes nas plantas (LÓPEZ-MILLÁN et al., 2009).

As concentrações de vários elementos, Al, Fe, As, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn, foram medidos em solos e na parte comestível de diferentes produtos hortícolas incluindo tomate coletados em 13 pomares no País Basco afetados por diferentes fontes de poluição. As concentrações de metais encontradas na parte comestível foram sempre abaixo dos limites máximos recomendados pela agência europeia em vigor (RODRIGUEZ-IRURETAGOIANA, 2015).

2.8. Valores Orientadores de Metais Pesados em Solos

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, em sua Resolução N° 420 de 28 de dezembro de 2009, estabeleceu critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Esta Resolução propõe também, diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Alguns desses parâmetros estão descritos nos artigos abaixo:

Art. 6° Para efeito desta Resolução são adotados os seguintes termos e definições:

XXII - Valor de Referência de Qualidade-VRQ: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

XXIII - Valor de Prevenção-VP: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3°.

XXIV - Valor de Investigação-VI: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Art. 8° Os VRQs do solo para substâncias químicas naturalmente presentes serão estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal até

dezembro de 2014, de acordo com o procedimento estabelecido no Anexo I. (Nova Redação dada pela Resolução CONAMA nº460/2013) (CONAMA, 2009).

Esta Resolução do CONAMA (2009) tomou como base os valores de prevenção e de intervenção já estabelecidos pela CETESB (2005), alterando apenas o termo intervenção por investigação (Tabela 1). Os Valores de Referência de Qualidade (VRQ), como já mencionado nos artigos supracitados, foram estabelecidos por Matos (2016) para a Região Serrana do estado no Rio de Janeiro. Esses resultados foram obtidos por meio de uma análise de agrupamento a qual foi submetido à Validação Cruzada na Análise Discriminante, para avaliar a taxa de erro geral da distribuição das amostras nos grupos formados e selecionar os atributos do solo que mais influenciavam na formação dos grupos, e assim, utilizá-los na análise discriminante, a qual foi empregado os 20% do total de amostras avaliadas o que resultou em dez aleatórios para serem usados nos critérios de seleção backward e stepwise do procedimento procstepdisc do programa SAS (2010), o que permite a seleção das variáveis do solo pH, Mg Fe e Mn e seus respectivos coeficientes multiplicadores para os grupos formados (1, 2 e 3) (Tabela 2). Através dos valores preconizados pelo CONAMA e os VRQ pode-se avaliar o nível de contaminação do solo da Região Serrana do Estado no Rio de Janeiro e estabelecer medidas para diminuir as fontes de contaminação que por ventura existam na área.

Tabela 1: Valores orientadores para solos segundo CONAMA (2009).

Substância	Referência de Qualidade ¹	Prevenção ²	Intervenção ³		
			Agrícola*	Residencial	Industrial
-----mg kg ⁻¹ -----					
Antimônio	<0,5	2	5	10	25
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Bário	75	150	300	500	750
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	<4	30	50	100	120
Níquel	13	30	70	100	130
Prata	0,25	2	25	50	100
Selênio	0,25	5	-	-	-
Vanádio	275	-	-	-	-
Zinco	60	300	450	1000	2000

¹- CETESB (2005); ²- CONAMA (2009); *Área de proteção máxima

Os valores de referência para a área de estudo foram determinados por Matos (2016), seguindo as prerrogativas estabelecidas pelo CONAMA. Matos (2016) submeteu os resultados dos teores dos elementos obtidos na análise de fertilidade de solo e teores pseudototais dos metais pesados a uma sequência de procedimentos estatísticos. O enquadramento no grupo onde a observação pertencerá é definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes (Tabela 2). Além disso, as funções discriminantes também permitem a classificação de novas amostras dentro destes grupos formados e assim pode ser obtido o VRQ do solo (Tabela 3) para cada elemento (FADIGAS et al., 2006).

Tabela 2: Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg Fe e Mn para a formação de três grupos de observações.

Grupo	Função
1	$-149,04014 + 53,00289 \cdot \text{pH} - 18,24880 \cdot \text{Mg} + 0,00099 \cdot \text{Fe} - 0,01518 \cdot \text{Mn}$
2	$-122,88525 + 49,42420 \cdot \text{pH} - 19,29724 \cdot \text{Mg} + 0,00072 \cdot \text{Fe} - 0,01407 \cdot \text{Mn}$
3	$-146,53477 + 54,25185 \cdot \text{pH} - 20,44122 \cdot \text{Mg} + 0,00080 \cdot \text{Fe} - 0,02014 \cdot \text{Mn}$

Tabela 3: Teores naturais dos elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos da Região Serrana, Nova Friburgo-RJ. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral no conjunto total de amostras e na separação em três grupos.

Metais	Total			G1			G2			G3		
	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90
Al mg kg ⁻¹	48011,71	59230,33	74277,21	49123,08	58312,26	67201,20	33403,39	44679,15	46095,82	49689,31	61460,67	83337,07
Cd mg kg ⁻¹	0,05	0,05	0,12	0,03	0,04	0,06	0,28	0,27	0,35	0,03	0,04	0,07
Co mg kg ⁻¹	7,23	11,18	17,97	11,50	16,67	22,19	10,50	11,30	18,53	3,14	3,82	6,75
Cr mg kg ⁻¹	29,74	42,94	59,40	46,46	59,37	65,47	26,07	39,73	40,78	16,64	25,72	31,98
Cu mg kg ⁻¹	15,86	17,83	34,29	25,88	32,06	42,50	21,03	27,50	29,02	6,70	8,62	13,64
Fe mg kg ⁻¹	31430,57	38182,34	45472,58	38041,23	43239,25	47821,63	21870,47	26027,28	27068,95	27688,91	33787,42	39018,97
Mn mg kg ⁻¹	338,65	454,44	795,19	477,04	735,97	911,98	530,85	525,97	1155,38	190,72	255,73	371,24
Ni mg kg ⁻¹	13,03	17,32	30,50	21,66	29,65	33,24	15,03	22,36	26,94	5,58	7,63	10,69
Pb mg kg ⁻¹	22,99	28,71	33,78	23,35	28,69	32,36	27,02	31,46	40,41	21,98	27,42	33,94
Zn mg kg ⁻¹	39,22	51,27	66,70	51,51	63,35	81,80	45,37	64,37	66,70	28,03	31,80	45,51

2.9. Índices de Carga de Poluição

A contaminação do solo por metais pesados pode ser avaliada utilizando alguns parâmetros como: o índice de carga de poluição e fator de enriquecimento do metal pesado no solo. Os resultados obtidos por meio destes parâmetros indicam o grau de contaminação que o solo se encontra. Com base nesses resultados, podemos avaliar a distribuição do nível de contaminação em uma determinada região, permitindo identificar locais com concentrações mais altas ou baixas de metais pesados. O índice carga de poluição (PLI) foi definido por Tomlison et al. (1980), baseia-se no fator de concentração de cada metal no solo. Este índice foi modificado por Khan et al, (2008) em seu estudo avaliando o nível de contaminação do solo por metais pesados, de maneira que o valor obtido representa a severidade da contaminação por metal pesado avaliado, e não mais em um grupo de metais como definido por Tomlison. No presente estudo adotou-se a nomenclatura de índice de poluição (IP) ao invés de PLI. O IP avalia a severidade da poluição do solo por metal pesado.

$$IP = \frac{C \text{ solo (Amostras)}}{C \text{ referência (Referência)}} \quad (\text{KHAN et al., 2008}).$$

Onde: C solo é a concentração do metal pesado na amostra de solo do local avaliado, C referência e a concentração de referência do metal pesado estabelecido para região, estado ou mesmo local de estudo, esses valores são geralmente obtidos em área de baixa ou nenhuma influência antrópica. No caso deste estudo adotou-se os VQRs estabelecidos por (Matos, 2016) descritos na (Tabela 3). As categorias de contaminação com base nos valores do Índice de Poluição (IP) estão descritas na (Tabela 4).

Tabela 4: Categorias de contaminação com base nos valores do Índice de Poluição (IP).

$IP \leq 1$	Não contaminado
$1 < IP \leq 3$	Baixa contaminação
$3 < IP \leq 5$	Moderada contaminação
$IP > 5$	Severa contaminação

Fonte : Wu et al. (2015)

3. CAPITULO I

**METAIS PESADOS EM SOLOS CULTIVADOS COM TOMATE NA MICROBACIA
DE BARRAÇÃO DOS MENDES, NOVA FRIBURGO-RJ**

RESUMO

O uso intensivo de agroquímicos e o manejo inadequado do solo em áreas de cultivo intensivo podem acarretar sérios problemas de contaminação do solo, rios, lagos, lençóis freáticos, e também dos alimentos. Poluentes diversos, incluindo metais pesados, podem ser depositados no solo e transferidos para a cadeia alimentar. O objetivo do presente trabalho foi: a) diagnosticar a contaminação do solo de áreas de cultivo intensivo de hortaliças em Nova Friburgo, RJ, por metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Zn e Cu); b) identificar os fatores que mais contribuíram para o enriquecimento dos solos por metais pesados na região estudada. O trabalho foi realizado em 40 propriedades familiares, situadas na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ, com cultivo de tomate. Em cada propriedade, coletaram-se, aleatoriamente, seis amostras de solos. Determinaram-se os teores pseudototais dos metais pesados nas amostras de terra pela metodologia EPA 3050B que foram validados com amostra certificada, NIST SRM 2709a. Os extratos foram analisados em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) OPTIMA 3000. Os dados referentes a índice de poluição (IP) para os metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Zn e Cu) e as covariáveis declividade (Decl) e índice topográfico de umidade SAGA (TWI), obtidas através do programa ArcGis 10.1 e SAGA 2.5 respectivamente, foram submetidos a análises estatísticas. O teor de Co e, principalmente, de Cd e Pb no solo se relacionaram com o material de origem (óxidos oxi-hidroxidos de ferro, alumínio e manganês). Sendo influenciado pela declividade, TWI, e aportes de adubos minerais e orgânicos. Os teores de Cu, Zn e Ni também foram influenciados pelo Decl, com maior acúmulo em áreas com menor a declividade. Os teores desses elementos no solo foram influenciados pelo aporte de adubos minerais e orgânicos (Zn e Ni) e de fungicidas (Mn e Cu) aplicados durante o cultivo do tomateiro. De maneira geral o IP para área de estudo se enquadra na faixa de baixa a moderada contaminação, exceto para um grupo de amostras onde se observou severa contaminação pelo Cd. De maneira geral, o revelo, o manejo inadequado do solo e o aporte de agroquímicos foram as variáveis que mais influenciaram no enriquecimento de metais pesados no solo.

Palavras-chave: Índice de poluição, manejo intensivo, agroquímicos.

ABSTRACT

The intensive agrochemicals usage and the improper farm lands soil management can lead to serious risks of soil, water and food contamination. Several pollutants, including heavy metals, can be deposited in soil and be transferred to the food chain. The goal of this work was: a) diagnosis of soil contamination by heavy metals (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Zn e Cu) in intensive vegetable cropping areas in Nova Friburgo; b) identify the factors that contributed to soil enrichment by heavy metals in the studied region. The work was carried out in 40 family farms, located at Barracão dos Mendes watershed, in Nova Friburgo – RJ, with tomato cropping. Six samples of soil were randomly collected in each farm. To determine metals pseudototal levels in soil samples, the method EPA 3050B was applied, which was validated with certified samples, NIST SRM 2709a. The extracts were analyzed in Spectrometer of Atomic Absorption (SAA) OPTIMA 300. Regarding the data of heavy metals (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Zn e Cu) pollution index (PI), declivity (Decl) covariables, and moisture topographic index SAGA (TWI), obtained through the software ArcGis 10.1 and SAGA 2.5, respectively, were subjected to statistical analysis. The levels of Co and, mainly, Cd and Pb in soil are related to origin material (oxides, hydroxides and oxy-hydroxides of iron, aluminum and manganese). Moreover, declivity, TWI, and addition of mineral and organics fertilizers influenced the levels of these metals. Declivity also influenced levels of Cu, Zn and Ni, with higher accumulation in lower declivity areas. Soil heavy metals levels were influenced by mineral and organic fertilizers (Zn and Ni) and fungicides (Mn and Cu) applied during the tomato breeding. In general, the site IP falls within the low to moderate range of contamination, except a sample group that presented a severe contamination by Cd. In general, the relief, the improper soil management and the contribution of agrochemical were the variable that most influenced the soil heavy metals enrichment.

Key words: Pollution index, intensive management, agrochemical.

3.1. INTRODUÇÃO

A origem dos metais pesados no solo pode ser litogênica, em função do material de origem, e/ou antropogênica através das atividades como: agricultura; urbanização; siderurgia/metalurgia, industrialização, mineração, entre outras e vem contribuindo para o aumento dos níveis desses elementos tóxicos no solo (FACCHINELLI, 2001). Devido ao elevado risco de introdução de metais pesados na cadeia alimentar pela produção e consumo de alimentos contaminados, é importante que se identifiquem os principais fatores que estão contribuindo para o aporte destes elementos tóxicos no ambiente em áreas agrícolas e para a transferência dos mesmos para as plantas.

Diversos estudos têm verificado a ocorrência de níveis preocupantes de metais pesados em solos de áreas agrícolas, tanto no Brasil como em outros países (SANTOS, 2002; SANTOS, 2003; LIU, 2005; ARAÚJO e NASCIMENTO, 2005; SANTOS, 2006; KHAN, 2008; CUNHA FILHO, 2013), variando em cada região os níveis de contaminação e os metais pesados.

No Brasil, a resolução 420/2009 do CONAMA, estabeleceu os valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e atribuiu aos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal a determinação dos valores de referência de qualidade (VRQ).

Nesse sentido, Matos (2016) propôs os VRQs para metais pesados para a região Serrana do estado do Rio de Janeiro, permitindo o cálculo do Índice de Poluição e o estabelecimento dos níveis de contaminação do solo com base no modelo proposto por KHAN et al. (2008).

Para melhor identificar os principais fatores que podem estar contribuindo para a contaminação do solo por metais pesados têm sido utilizados as análises estatísticas multivariadas, tornando possível a compreensão simultânea de um grande número de fatores (variáveis) (FADIGAS et al., 2002; MINGOTI, 2005).

O Estado do Rio de Janeiro é o segundo maior produtor de hortaliças do país, tendo o município de Nova Friburgo como principal região produtora do território fluminense (IBGE, 2013). Neste município, o manejo intensivo do solo em áreas com declividades variando de moderada a acentuada, a aplicação massiva de agroquímicos, uso de sistema de preparo do solo inadequado - “morro abaixo” - e de sistemas inadequados de irrigação têm resultado em diversos problemas ambientais tais como: perdas de solo e nutrientes por erosão, contaminação do solo, de águas superficiais e reservatórios e das hortaliças produzidas por elementos tóxicos e agrotóxicos.

O objetivo do presente trabalho foi diagnosticar a contaminação do solo por metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cr Zn e Cu) em região de produção intensiva de hortaliças na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ e, verificar os fatores que mais contribuíram para o enriquecimento desses elementos tóxicos no solo destas áreas.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Região de Estudo

Cerca de 1662 unidades agrícolas estão localizadas na região Serrana Fluminense, RJ, em sua maioria de produtores familiares e patronais formados por comunidades rurais (GRISEL, 2011). Boa parte das hortaliças produzidas é comercializado na capital, em especial na CEASA-RJ, de onde os produtos são redirecionados para o mercado varejista e consumidores (CARDOSO et al., 2005). A área de estudo situa-se na região da microbacia de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ, formada pelo vale do Rio Grande e seus afluentes, de um lado o córrego Grande e do outro os córregos da Serra do Rio Grande e da Florândia da Serra. A topografia é variada, existindo situações de alta declividade com relevo muito acidentado variando de ondulado a forte ondulado. A olericultura é o centro da atividade econômica com utilização intensiva de mão-de-obra, predominando a agricultura familiar (RIO RURAL, 2015), sendo as principais culturas a couve flor no período de inverno e o tomate no de verão.

Um dos centros de produção de hortaliças de Nova Friburgo localiza-se na região geográfica da Serra do Mar fazendo divisa com o Parque Estadual dos Três Picos e a cidade. Nessa área, a temperatura média anual é de 18,8 °C, sendo o mês de fevereiro o mais quente e, o de julho o mais frio (GRISEL & ASSIS, 2012). De acordo com a Agência Nacional de Águas (2013), essa região é caracterizada por clima subtropical de altitude com chuvas intensas e grandes amplitudes pluviométricas entre o verão e o inverno, com déficit hídrico no período de julho a agosto. Verifica-se uma diversidade de culturas na região com uso indiscriminado de agroquímicos visando a obtenção de maiores produtividades. Entre as diferentes espécies cultivadas estão a couve-flor, brócolis, repolho, tomate, feijão-vagem, ervilha, salsa, coentro, cenoura alface e beterraba. A mão de obra empregada nas lavouras, na maioria dos casos, é familiar (GRISEL & ASSIS, 2012).

Para realização do presente trabalho foram selecionadas 40 propriedades familiares com cultivo de tomate da safra de 2014/2015, distribuídas na microbacia de Barracão dos Mendes nas localidades de Rio Grande, Serra Nova e Serra Velha. Para cada uma destas, foram obtidas informações sobre o manejo do solo e cultural adotado na produção de tomate através de um questionário respondido por todos os produtores. Entre as informações levantadas destacam-se: cultivar plantada, agroquímicos aplicados, principais pragas e doenças que ocorrem na lavoura, entre outras. As propriedades escolhidas foram aquelas que estavam em pleno período de produção. Para cada propriedade, foram coletadas seis superficiais de solo (0-20 cm) e cada ponto de coleta foi georreferenciado através de GPS marca Garmin (Figura 1). As coordenadas foram medidas em UTM (Universal Transversa de Mercator), o Datum usado foi o WGS 84 (World Geodetic System) (Anexo 1).

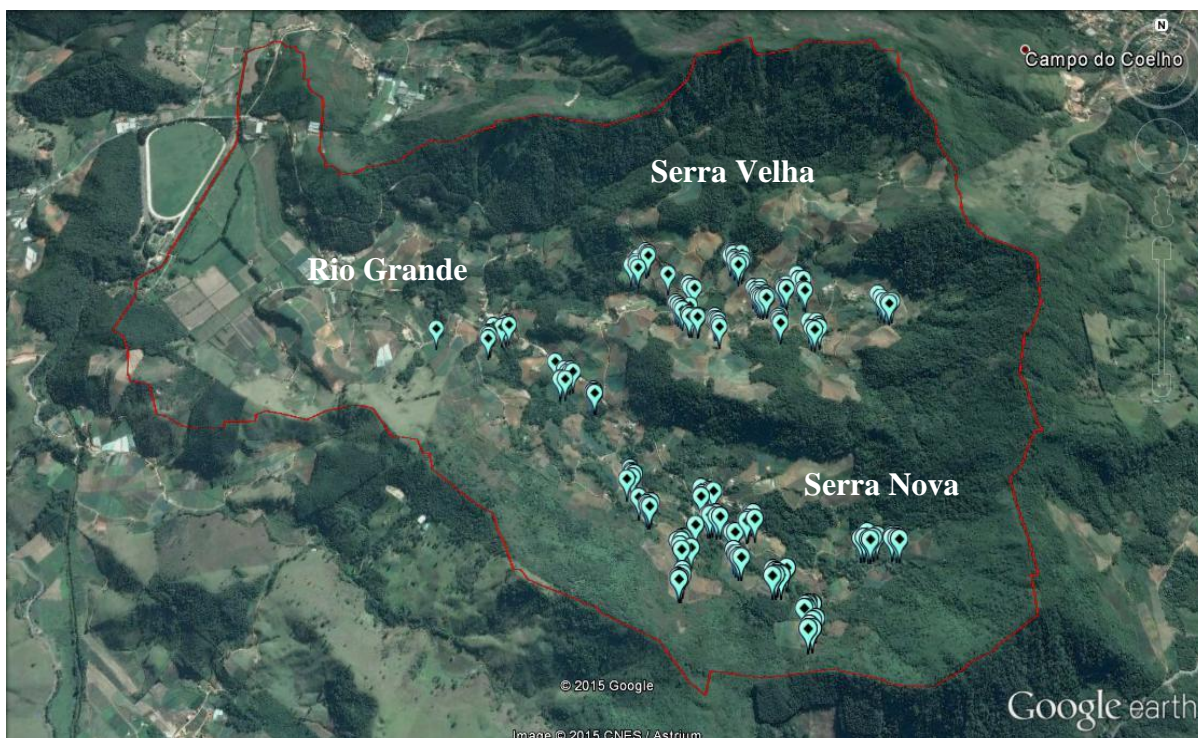


Figura 1: Locais de coleta de amostras de solo e plantas destacados em marcador azul claro; em vermelho perímetro de parte da microbacia de Barracão dos Mendes.

A partir da análise das informações obtidas no questionário, identificou-se que em 62,5% das áreas avaliadas o preparo do solo para o cultivo do tomateiro era realizado de modo convencional (aração + gradagem), no sentido do pendente (“morro abaixo”) em áreas que apresentavam um relevo variando de ondulado a forte ondulado (Figura 2). Cerca de 27,50% também adotavam o mesmo manejo, porém em relevo ondulado e apenas 5% das propriedades adotavam um manejo mais conservador do solo, com cultivo mínimo (Tabela 5). Ressalta-se que 75% das propriedades não faziam análises de fertilidade do solo, e 77,50% faziam calagem. A aplicação do corretivo da acidez, em algumas propriedades, era realizada à lanço e incorporado no solo, em outras áreas, era aplicado somente na cova de plantio. As duas formas de aplicação ocorrerem na mesma área, uma vez que o tomateiro é uma espécie exigente em cálcio.



Figura 2: Preparação do solo nas propriedades (Fonte: Autor).

Tabela 5: Informações referentes a relevo, manejo e preparo do solo, nas áreas de cultivo do tomateiro em Serra Nova, Serra Velha e Rio Grande.

Práticas de manejo do solo	Propriedades avaliadas	Análise do Solo		Calagem		Percentual (%)
		Não	Sim	Não	Sim	
Forte ondulado						
Convencional	25	17	8	5	20	62,50%
Morro abaixo						
Montanhoso						
Convencional	2	2	-	-	2	5,00%
Morro abaixo						
Ondulado						
Convencional	11	11	-	4	7	27,50%
Morro abaixo						
Plano						
Cultivo Mínimo	2	-	2	-	2	5,00%
Total Geral	40	75,00%	25,00%	22,50%	77,50%	100,00%

3.2.2. Preparo das Amostras de Solo

As amostras de solo foram acondicionadas em sacos plásticos, previamente identificados, e transportadas para o laboratório no Setor de Horticultura no Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde ficaram armazenadas. Posteriormente, foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em peneira de malha de 2 mm para análise de fertilidade do solo e de granulometria. Em seguida, foram transportadas para o Laboratório de Química e Poluição do solo para determinação dos teores pseudototais dos metais pesados. As amostras de solos foram maceradas em almofariz de ágata, e posteriormente peneiradas em tamiz de aço inoxidável de malha de 10 mesh, para posterior digestão (Figura 3).



Figura 3: Coleta das amostras de solo (A); preparo das amostras (B); digestão das amostras de solo (C).

3.2.3. Análises de Solo

Foram realizadas análises químicas de fertilidade para determinação de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$, Ca, Mg, K e Al trocáveis, P assimilável, H+Al, V%, CTC e Corg seguindo o método proposto por (DONAGEMMA et al., 2011).

Para a determinação dos teores pseudototais dos metais nas amostras de terra e de agroquímicos foi utilizada a metodologia da EPA 3050B, descrita em USEPA (1996). O método consistiu em pesar 1 g de amostra de terra, que foram colocadas em tubos de ensaio aos quais foram adicionados 10,0 ml de HNO_3 concentrado. Depois ± 15 minutos, adicionou-se mais 5,0 ml de HNO_3 concentrado, levando-se novamente ao bloco digestor a 95 ± 5 °C por duas horas. Após essa etapa, adicionou-se 2,0 ml de H_2O e 3,0 ml de H_2O_2 . Assim que cessou a efervescência, adicionou-se novamente de H_2O_2 até um volume final de 8,0 ml. Após duas horas no bloco digestor a 95 ± 5 °C, adicionou-se 10,0 ml de HCl concentrado. Os extratos frios foram transferidos para balões de 50 ml, completado o volume com água destilada e deionizada, passados por filtração lenta e armazenados em frascos de polietileno tipo Falcon.

A fração biodisponível de Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Pb e Cd foi obtida através da extração com o extrator de Mehlich I (H_2SO_4 0,025N + HCl 0,05N), proporção de 1:10.

O controle de qualidade das análises foi realizado a partir de material certificado, sendo utilizada a amostra SRM 2709 “San Joaquin Soil” (Baseline Trace Element Concentrations), certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2003). Durante todo o processo de digestão foram adicionadas seis amostras certificadas, sendo realizada, posteriormente, uma média das mesmas para avaliar o percentual de recuperação.

Os extratos foram analisados para determinação das concentrações de metais pesados em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), marca Varian 606, modelo OPTIMA 3000 no laboratório de análises do Departamento de Solos da UFRRJ.

De acordo com as três funções discriminantes estabelecidas (MATOS, 2016) para região Serrana do estado do Rio de Janeiro. Em que, essas funções têm como variáveis: pH, Mg trocável, Fe e Mn pseudototais, e seus respectivos coeficientes multiplicadores, foi realizada a classificação das amostras quanto aos grupos (G1, G2 e G3) (Tabela 3). O grupo classificado foi aquele que apresentou o maior valor entre as equações das funções discriminantes. Assim, para cada amostra foi estabelecido o valor de referência e, calculado o IP para cada metal pesado seguindo a (Equação 1), sendo que o valor (C referência) adotado em cada grupo foi o P75 do

grupo correspondente da amostra (Tabela 3). Os resultados da classificação das amostras e o IP para cada metal pesado está descrito no (Anexo 2).

3.2.4. Análises Estatísticas

Realizou-se análise estatística descritiva dos teores de metais tendo como base os parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão e erro padrão) através da planilha de cálculo do Microsoft® Office Excel®. Para melhor compreensão dos dados, outros procedimentos estatísticos foram empregados. Foram utilizados os métodos estatísticos multivariados que simplificam e facilitam a interpretação do fenômeno estudado, possibilitando a interpretação simultânea de um grande número de variáveis (FADIGAS et al., 2002; DEMÉTRIO, 2002; MINGOTI, 2005).

Realizou-se também Análise de Agrupamento com os valores obtidos por meio do índice de Poluição (IP) para os metais: Cd; Pb; Zn; Cu; Co; Ni, e Cr. Utilizou-se a distância Euclidiana como medida de similaridade e o método Ward para a ligação das observações, com o objetivo de promover uma maior homogeneidade das observações dentro do grupo e heterogeneidade entre os grupos. Para a escolha do número adequado de grupos, a taxa de erro de classificação foi testada pela validação cruzada pela Análise Discriminante.

Para verificar a interação entre as variáveis e suas influências nos parâmetros foi realizada correlação de Pearson e Análise de Componentes Principais (ACP), utilizando-se o programa computacional SAS (2010), considerando um nível de significância estatística de 1% de probabilidade (TEAM, 2013).

Através do programa ArcGIS Desktop v.10.1, elaborou-se o mapa digital de elevação (MDE) com base nos vetoriais da base cartográfica digital do estado do Rio de Janeiro, em escala 1:25.000, cedidas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em parceria com a Secretaria de Estado do Ambiente (SEA). A partir dessa base de dados foram extraídos os dados referentes à hidrografia, curvas de nível (equidistantes em 10 m) e pontos cotados, para a região de estudo, sendo estes utilizados como input para elaboração do MDE com cinco metros de resolução especial. A partir do MDE gerado e posteriormente corrigido de forma a se obter um modelo hidrológicamente consistente foram derivados atributos da paisagem, como declividade (Decl) e índice topográfico umidade (TWI). O mapa de declividade foi obtido no ArcGIS Desktop v.10.1 na caixa de ferramentas “Spatial Analyst Tools”. O mapa que representa o índice de umidade topográfico foi obtido através do programa SAGA-GIS v.2.5 na caixa de ferramentas “Terrain Analysis → Hydrology → SAGA Wetness Index (TWI). Essas variáveis podem auxiliar na compreensão da dinâmica dos metais pesados no solo, uma vez que estão diretamente associadas ao relevo e, portanto, à intensidade da enxurrada, transporte e arraste de material.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Recuperação de metais em amostras certificadas

A qualidade dos procedimentos analíticos pode ser avaliada através da comparação entre os resultados obtidos das análises dos metais no material de referência SRM 2709 “San Joaquin Soil” com os valores certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2008) (Tabela 6). Entretanto, o valor certificado é obtido através de digestão total da amostra (HF) e o método utilizado neste estudo é o de digestão parcial (HNO₃), portanto recomenda-se o cálculo da recuperação baseada nos valores médios obtidos para o lixiviado (*leachable concentrations*), como utilizado por (BIONDI et al., 2011). Neste estudo, os valores também foram comparados com o valor total para os metais analisados (Ca, Zn, Mg, Ni, Co, Cr, Pb, Cd, Fe, Mn e Al).

Os resultados observados foram satisfatórios, encontrando-se, de uma maneira geral, recuperações superiores a 60%, exceto para o Al e Cr que apresentou uma recuperação de 32% e 46% respectivamente, quando comparado à digestão total, e Al (147%) e Cr (114%) em relação ao lixiviado (Tabela 6).

Tabela 6: Taxa de recuperação dos metais pesados em solos de referência padrão NIST SRM 2709a (San Joaquin Soil), obtido pelo método EPA 3050B.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado ¹		Taxa de recuperação ²		LD ⁵
		Total	Lixiviado	Total ³	Lixiviado ⁴	
		-----mg kg ⁻¹ -----		-----(%)-----		mg.L ⁻¹
Ca	14957,85	19100,00 ± 900,00	12000,00	78	124	4,10
Zn	78,60	103,00 ± 4,00	79,00	76	99	0,06
Mg	11943,77	14600,00 ± 200,00	10000,00	79	119	1,01
Ni	100,05	85,00 ± 5,00	66,00	117	151	0,11
Co	20,9	12,80 ± 0,20	10,00	163	209	0,01
Cu	64,64	33,90 ± 0,70	27,00	102	128	0,01
Cr	66,45	130,00 ± 4,00	53,00	46	114	0,01
Pb	13,16	17,30 ± 0,10	9,2	76	143	0,08
Cd	0,90	0,371 ± 0,002	0,40	242	225	0,003
Fe	28656,40	33600,00 ± 700,00	24000,00	85	119	0,72
Mn	489,90	529,00 ± 18,00	420,00	92	116	0,02
Al	23,598,50	73700,00 ± 1600,00	16000,00	32	147	2,29

¹ Valor certificado pelo NIST dos elementos em relação aos teores totais e lixiviados.

²³ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao total = (valor determinado/valor certificado total) x 100.

²⁴ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao lixiviado = (valor determinado/valor certificado lixiviado) x 100.

⁵ Limite de detecção (LD).

3.3.2 Análise Descritiva do Índice de Poluição

O valor obtido para o índice de poluição por elemento avaliado está descrito na (Tabela 7). Observou-se nos resultados obtidos que os maiores valores do índice de poluição foram encontrados para o Cd, com valor máximo de 39,63 e média de 10,36. Esses resultados indicam uma severa contaminação por cádmio em alguns locais avaliados na área de estudo. Outros elementos também apresentaram um IP indicando severa contaminação, como é o caso do Cu e Zn, contudo os valores médios 1,93 e 2,26 respectivamente, se enquadrando dentro da classe de baixa contaminação, assim como o Co (1,24), Ni (1,23) e Pb (1,73). Porém, o Pb e o Ni apresentaram valores máximos 3,43 e 4,63 respectivamente, demonstrando uma tendência de

maior contaminação, se enquadrando na classe moderada contaminação. O Cr, por sua vez, na maior dos casos apresentou valores de IP abaixo de 1 o que indica áreas não contaminadas.

Tabela 7: Valores médios, medianas, desvio padrões, erro padrões, valores máximos e mínimos do índice de poluição das amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.

	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	Co
Média	0,29	1,93	2,26	1,23	1,73	10,36	1,24
Mediana	0,22	1,61	2,00	1,09	1,74	2,48	1,24
Desvio padrão	0,22	1,07	0,99	0,77	0,57	12,60	0,68
Mínimo	0,00	0,63	0,85	0,00	0,19	0,00	0,00
Máximo	1,66	6,79	6,74	4,63	3,43	39,63	2,65

3.3.3 Análise Correlação e de Componentes Principais entre atributos do solo e o Índice de Poluição Metais

Os coeficientes de correlação linear de Pearson entre o IP para os metais Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, e Co e atributos do solo, declividade da área (Decl), índice topográfico de umidade SAGA (TWI), Ca, Mg, Al trocáveis, H+Al, CTC, pH, ArgSilt, MnT, AlT e Fe são apresentados na (Tabela 8). A declividade (Decl) apresentou uma correlação significativa e negativa com Ca (-0,28**), P (-0,22**), CrIP (-0,16**), CuIP (-0,30**), ZnIP (-0,38**) e NiIP (-0,27**), ou seja, quanto maior a declividade menor o IP para esses metais e menor a concentração de Ca e P. Entretanto, a Decl apresentou uma correlação positiva e altamente significativa com o Al trocável (0,18**), Arg+Silt (0,13*), AlT (0,18**), FeT (0,33**), PbIP (0,28**), CdIP (0,22**) e CoIP (0,15*). Esses mesmos valores de coeficientes de correlação foram observados com o índice topográfico de umidade SAGA (TWI), porém de forma inversa, uma vez que essa variável baseia-se em um cálculo de área de captação modificado (Área Modificado de Influência), que não considera apenas o fluxo superficial. Este índice demonstra a tendência preferencial do escoamento superficial e subsuperficial de uma área de captação (BOEHNER & SELIGE, 2006) e é, naturalmente, inverso à declividade. Observou-se também coeficientes de correlação positivos entre o pH com o P, AlT, CrIP, CuIP, PbIP e CdIP e negativos com MnT e CoIP. Correlações positivas de alguns metais com o pH também foram encontradas por Mattos (2014) e Lima (2016), em estudos para o estabelecimento dos valores de referência para os solos representativos do estado do Rio de Janeiro.

Observou-se correlações significativas entre o IP de vários metais e os teores de MnT, AlT e FeT. O ZnIP e CoIP apresentaram correlações altamente significativas e positivas, com MnT e negativa com AlT e FeT. Entretanto, o PbIP, CdIP e o CoIP tiveram correlações positivas e altamente significativa com AlT e FeT. O NiIP apresentou coeficiente de correlação significativo e elevado com CrIP, CuIP e ZnIP (0,61**, 0,62** e 0,54**, respectivamente). O PbIP apresentou correlação positiva com AlT e FeT e negativa com MnT (0,60**, 0,37** e -0,22**, respectivamente). O CdIP correlacionou-se melhor com AlT (0,61**), da mesma forma que o CrIP (0,26**). Em geral, as elevadas correlações positivas e significativas entre CdIP, CoIP e PbIP os metais AlT e FeT e Mn demonstram que estes metais estão associados principalmente aos aluminossilicatos e aos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos, indicando sua natureza litogênica e com a mesma origem geoquímica (CHAI et al., 2015). Os óxidos hidróxidos de Al, Fe e Mn são minerais que ocorrem como fases discretas ou associados a outros minerais na forma de revestimentos, além de possuírem uma elevada superfície específica, microporos e diferentes sítios de adsorção, o que lhes confere uma significativa ação na adsorção, distribuição e atenuação dos metais pesados (AXE & TRIVEDI, 2002). Segundo Meurer (2010), em solos tropicais como os brasileiros, os óxidos de Fe e Al exercem um

importante papel na biodisponibilidade dos metais pesados, pois estes estabelecem ligações covalentes com grupamentos funcionais OH na superfície desses colóides. É importante ressaltar também que o conteúdo de P e Ca apresentou uma correlação positiva e significativa com CrIP, CuIP, ZnIP e NiIP, enquanto CdIP e CoIP correlacionou-se de forma negativa, e o PbIP não apresentou correlação com o P e Ca demonstrando uma possível contribuição antropogênica para os elementos Cu, Zn e Ni, assim como para o Co que estabeleceu uma correlação significativa positiva (0.32**) com o K trocável no solo.

Tabela 8: Correlação de Pearson, entre o Índice de Poluição (IP) dos metais (Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd e Co) com as variáveis de atributos do solo (Decl, TWI, Ca, Mg, H+Al, Al, CTC¹, pH, ArgSilt, MnT, AlT e FeT)

	Decl	TWI	Ca	Mg	K	H+Al	Al	CTC ¹	pH	P	ArgSilt	MnT	AlT	FeT	CrIP	CuIP	ZnIP	NiIP	PbIP	CdIP	CoIP	
Decl	1.00																					
TWI	-0.55**	1.00																				
Ca	-0.28**	0.36**	1.00																			
Mg	0.14*	-0.03	-0.24**	1.00																		
K	0.02	-0.02	0.03	-0.02	1.00																	
H+Al	0.01	0.03	0.01	-0.30**	0.15*	1.00																
Al	0.13*	-0.11	-0.26**	-0.04	0.03	0.28**	1.00															
CTC¹	-0.04	0.16*	0.38**	-0.08	0.34**	0.85**	0.13*	1.00														
pH	-0.12	0.12	0.32**	0.06	-0.21**	-0.60**	-0.34**	-0.43**	1.00													
P	-0.22**	0.16*	0.45**	-0.13*	0.16*	0.03	-0.24**	0.23**	0.14*	1.00												
Arg+Silt	0.13*	-0.07	0.09	-0.24**	-0.17**	0.16**	-0.01	0.08	-0.07	-0.06	1.00											
MnT	-0.06	0.09	-0.13*	0.08	0.15*	0.20**	0.14*	0.18**	-0.20**	-0.02	-0.34**	1.00										
AlT	0.18**	-0.17**	-0.11	-0.02	0.04	-0.24**	-0.02	-0.27**	0.27**	-0.07	-0.07	-0.17**	1.00									
FeT	0.33**	-0.22**	-0.27**	0.09	-0.04	0.07	0.10	-0.03	-0.11	-0.20**	0.32**	-0.17**	0.42**	1.00								
CrIP	-0.16*	0.36**	0.32**	0.00	0.00	-0.07	-0.05	0.07	0.18**	0.19**	-0.08	-0.07	0.26**	0.05	1.00							
CuIP	-0.30**	0.37**	0.57**	-0.12	-0.046	0.02	-0.17**	0.22**	0.25**	0.42**	0.04	0.01	-0.06	-0.24**	0.59**	1.00						
ZnIP	-0.38**	0.47**	0.39**	-0.02	0.13*	0.23**	-0.07	0.40**	-0.02	0.31**	-0.05	0.45**	-0.29**	-0.21**	0.27**	0.51**	1.00					
NiIP	-0.27**	0.61**	0.35**	-0.17**	0.11	0.15*	-0.12	0.25**	0.12	0.28**	-0.01	0.08	0.04	-0.09	0.61**	0.62**	0.54**	1.00				
PbIP	0.28**	-0.19**	0.02	0.23**	-0.11	-0.38**	-0.08	-0.27**	0.36**	-0.11	-0.01	-0.22**	0.60**	0.37**	0.18**	0.00	-0.16*	-0.07	1.00			
CdIP	0.22**	-0.15*	-0.28**	0.09	0.11	-0.29**	0.03	-0.35**	0.18**	-0.12	-0.31**	0.05	0.61**	0.15*	0.18**	-0.16*	-0.38**	-0.01	0.40**	1.00		
CoIP	0.15*	-0.28**	-0.51**	0.03	0.32**	0.32**	0.28**	0.13*	-0.47**	-0.14*	-0.21**	0.49**	0.19**	0.31**	-0.13*	-0.38**	0.06	-0.08	-0.10	0.32**	1.00	

**valores significativos a 1% de probabilidade; *valores significativos a 5% de probabilidade.

¹CTC a pH 7,0

Para melhor entender as interações, foi realizada também a Análise de Componentes Principais (ACP) entre os IP dos metais e os atributos do solo. Através desta análise, pode-se compreender melhor quais fatores podem estar envolvidos na dinâmica dos metais no solo, contribuindo para o seu enriquecimento ou empobrecimento. Nesta análise, os dados foram padronizados para média igual 0 e variância 1, com o intuito de evitar interferências das diferentes unidades apresentadas pelas variáveis. As figuras 4 e 5 mostram a representação gráfica das ACPs em relação aos atributos do solo, que tiveram uma melhor correlação. As variáveis selecionadas para compor a ACP foram: pH, Ca, K, P, Decl, ArgSilt, FeT, MnT e AIT.

Na Figura 4 A, se verifica que o CdIP apresenta na CP1 uma relação muito estreita com AIT, Decl, FeT, enquanto que na CP2 a relação é mais evidente com K e MnT, sendo que essas duas componentes associadas explicam 40,80% da variância acumulada. Com pesos negativos as variáveis Ca e P não exercem influência em relação ao CdIP. Esses resultados tendem a demonstrar que o Cd remanescente (após colheita do tomate) está associado, predominantemente, ao conteúdo de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio existentes no solo, ou seja, de caráter litogênico. A estreita relação e positiva com a declividade demonstra que nos pontos onde há uma maior declividade apresenta um maior CdIP. Contudo, este elemento tóxico apresentou um elevado enriquecimento. Estes valores elevados de IP para cádmio podem ter também uma contribuição antropogênica. A relação estreita observada com o K pode demonstrar uma contribuição antropogênica desse elemento através dos adubos potássicos e orgânico. Cabe ressaltar que o Cd, entre os metais pesados, apresenta uma maior biodisponibilidade e extração pelas plantas. Como a amostragem foi realizada após a colheita pode-se supor que parte do Cd antropogênico pode ter sido extraído pela cultura do tomate.

Na Figura 4B, observa-se que o CoIP, de forma semelhante ao CdIP, apresenta uma relação muito estreita com MnT, FeT, AIT, K e Decl tanto na CP1 quanto na CP2. Essas duas componentes em conjunto explicam 45,26% da variância total acumulada, entretanto, relacionam-se de forma inversas com o conteúdo de Ca e P. Os resultados indicam que os fatores de solo associados ao CdIP também estão relacionados ao CoIP. Contudo, para o PbIP (Figura 4 C) verifica-se um comportamento um pouco diferente em relação aos dois metais anteriormente discutidos. O pH, Decl, FeT, AIT e ArgSilt, estão estreitamente relacionados com o PbIP, porém o Ca, P, K e MnT não apresentam tal comportamento. Estes resultados demonstram que, provavelmente, a contribuição antropogênica para esse metal foi também baixa. A CP1 mais a CP2 explicaram 43,48% da variância acumulada. No caso do PbIP houve enriquecimento em todos os pontos em relação aos valores de referência para a região Serrana do estado do Rio de Janeiro (MATOS, 2016), com valores variando de 1,93 a 3,43 vezes o valor de referência. Resultados semelhantes foram observados por (LI et al. 2009) e (COSTA, 2013).

Tem sido relatada a adsorção de Co, Ni, Zn e Cu e outros metais pesados em óxidos de Fe e/ou Al (FONTES et al., 1985; ROSS et al., 1976; MCKENZIE, 1989). Estudo realizado por Luo et al. (2012) mostrou que correlações estreitas entre os metais sugerem uma mesma origem, conforme associação estreita verificada para o Co e Ni com Al e Fe na primeira componente (CP1).

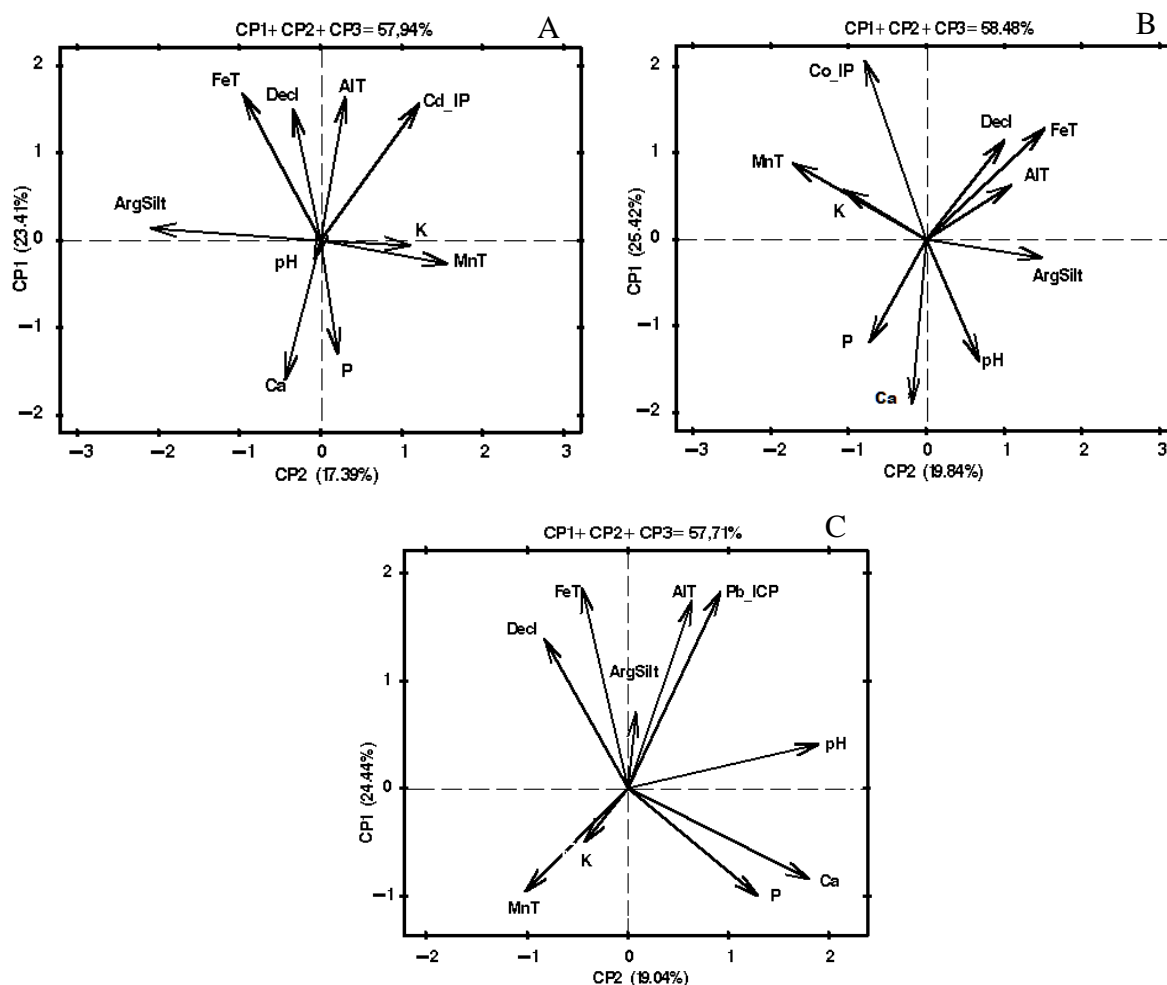


Figura 4: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 dos Índice de Poluição (IP) dos elementos Cd (A), Co (B) e Pb (C).

Para o CrIP, a CP1 e CP2 em conjunto explicam 40,77% da variância acumulada (Figura 5A). Os resultados indicam que o CrIP apresenta uma relação muito estreita e positiva com o pH, teor de P e de Ca. Entretanto, com o AIT, FeT e ArgSilt e Decl essa relação foi negativa. Porém este elemento apresentou um empobrecimento em praticamente todos os locais avaliados, já que os valores obtidos para CrIP foram inferiores a 1 em todos os pontos avaliados.

O NiIP apresenta comportamento similar ao do CrIP, contudo, este elemento apresentou enriquecimento em todos os locais avaliados, atingindo valores máximos de 4,63 vezes o de referência estabelecido para a Região Serrana (Anexo 2). Para o NiIP, a componente CP1 em conjunto com a CP2 explicam 40,78% da variância acumulada (Figura 5B). As relações mais estreitas e positivas para o NiIP foram também observadas com o Ca, P e pH na CP1 e com menor intensidade para o K, contudo foi negativa para Decl, ArgSilt, FeT e AIT.

Para o CuIP, a CP1+ CP2 explicam 44,40% da variância acumulada. O CuIP, também teve comportamento semelhante ao do NiIP (Figura 5C). Os resultados demonstram que, praticamente, as mesmas relações positivas e negativas também foram verificadas para o CuIP. Este elemento apresentou enriquecimento em todos os pontos avaliados, quando comparado com os valores de referência, sendo que atingiu valores máximos mais elevados, cerca de 6,79 vezes superior ao valor de referência (Anexo 2).

O ZnIP apresentou um comportamento diferenciado em relação aos anteriores. Este mostrou-se relacionado também com o MnT e o K, porém, mantém o mesmo comportamento

discutido, anteriormente (NiIP e CuIP), em relação aos demais atributos. A CP1 em conjunto com a CP2 explicou 42,91% da variância acumulada. Este elemento também apresentou enriquecimento em todos os pontos avaliados chegando a valores máximos cerca de 6,74 vezes superior ao de referência (Anexo 2), sendo fortemente influenciado por Ca, P e pH.

Os resultados obtidos para NiIP, ZnIP e CuIP sugerem que o enriquecimento destes elementos está associado, predominantemente, ao aporte antropogênico, pois, na região ocorre uso intenso de agroquímicos na cultura do tomate, principalmente, de adubos minerais, orgânicos e fungicidas. Os índices de poluição de Ni, Zn e Cu, diferentemente, do verificado para Cd, Co e Pb, apresentaram uma relação estreita, porém negativa com a declividade. Estes resultados demonstram que os maiores índices desses três metais são observados nas áreas de menor declividade, sugerindo, nas condições de manejo adotadas na região, um arraste dos agroquímicos das partes com maior declividade e uma conseqüente acumulação nas partes mais baixas e de relevo mais suave. Resultados semelhantes para alguns elementos como Cu e Ni foram observados no estudo realizado Marković et al., (2016), relacionando às propriedades físico-químicas das amostras de solo e o conteúdo dos elementos pseudototais. Estes autores observaram, através da análise de componentes principais (ACP), que os primeiros dois componentes principais (CPs) explicaram 57,00% da variância total nos dados originais. O CP1 contribuiu com 29,17% e o CP2 27,83% da variância total acumulada.

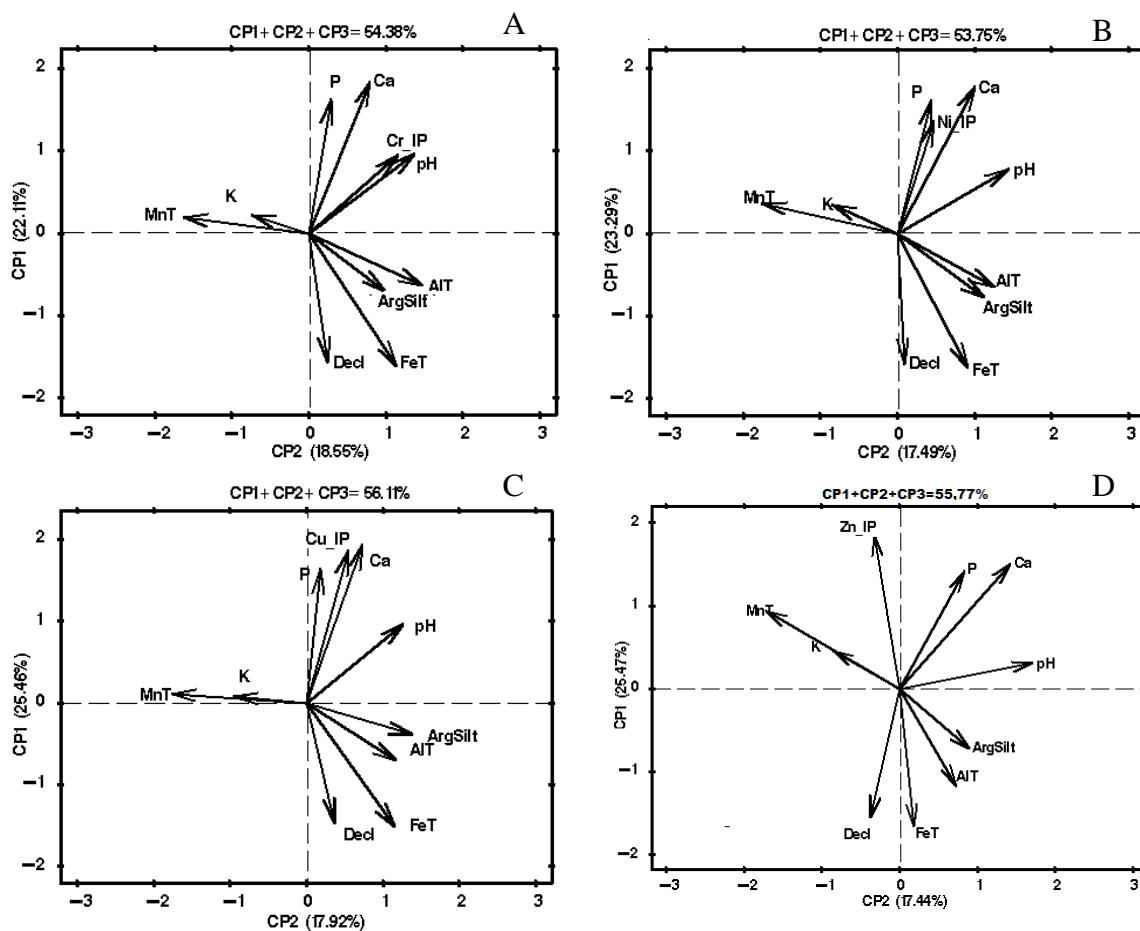


Figura 5: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 dos Índice de Poluição (IP) dos elementos Cr (A), Ni (B), Cu (C) e Zn (D).

Os teores de Cr (7,9% da variância total), Cu (7,9%), Fe (16,9%) e Ni (11,7%) apresentaram escores positivos de acordo com CP1, sendo que estes elementos além de estarem estreitamente relacionados entre si estavam também relacionados com o Mn, enquanto o teor de argila (11,5%) e K (9,7%) exibiram influências negativas sobre PC1

Os resultados obtidos por Zhang et al. (2016) utilizando ferramentas da análise multivariada demonstraram, estatisticamente, que havia três principais fatores que influenciavam nas quantidades de oito metais pesados que se encontravam presentes em sedimentos no lago. O PC1, constituído por Cu, Ni, As e Zn, foi influenciado principalmente pelo material de origem, enquanto PC2 e PC3 constituídos por Cr, Cd, Pb, Hg e Zn, foram influenciados por adições antropogênicas.

3.3.4 Caracterização dos grupos formados com base na análise de agrupamento

Para melhor elucidar os resultados, optou-se em subdividi-los em grupos mais homogêneos. Para tal, foi realizada uma análise de agrupamento com base no índice de poluição (IP). Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendrograma a distância de ligação de (0,028). Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN, COOPER, 1985), sugerindo assim, a formação de até 7 grupos (Figura 6). Após, o resultado proveniente do agrupamento foi submetido à Validação Cruzada na Análise Discriminante, para avaliar a taxa de erro geral da distribuição das amostras nos 7 grupos (Tabela 9). Observou-se que a formação com três grupos seria adequada, visto que, apresentou baixa taxa de erro geral (< 5%).

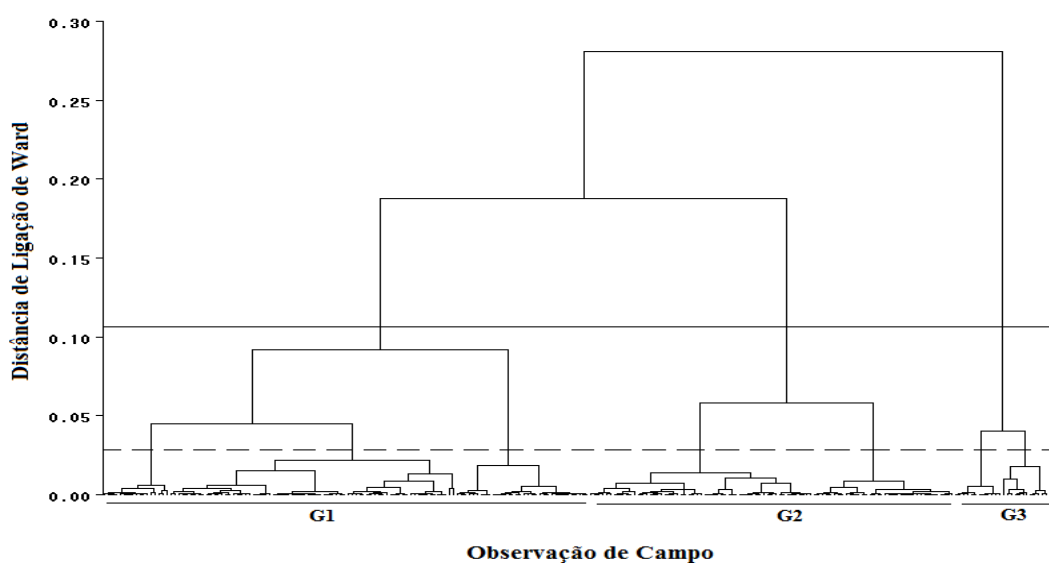


Figura 6: Dendrograma obtido pela Análise de Agrupamento do índice de poluição, pelo método de Ward e distancia Euclidiana.

Tabela 9: Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo							Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	
2	217	24	—	—	—	—	—	0,23 %
3	124	93	24	—	—	—	—	1,51%
4	90	34	93	24	—	—	—	1,63%
5	90	34	57	36	24	—	—	3,95%
6	17	73	34	57	36	24	—	5,57%
7	17	73	34	57	36	12	12	5,17%

Diante desses resultados, decidiu-se pela formação de três grupos: Grupo 1 (G1) com 124 observações; Grupo 2 (G2) com 93 observações, e Grupo (G3) com 24 observações, totalizando 241 observações. Os dados padronizados de IP para os metais e para os atributos do solo (média igual a 0 e variância 1), para cada grupo são apresentadas na (Figura 7).

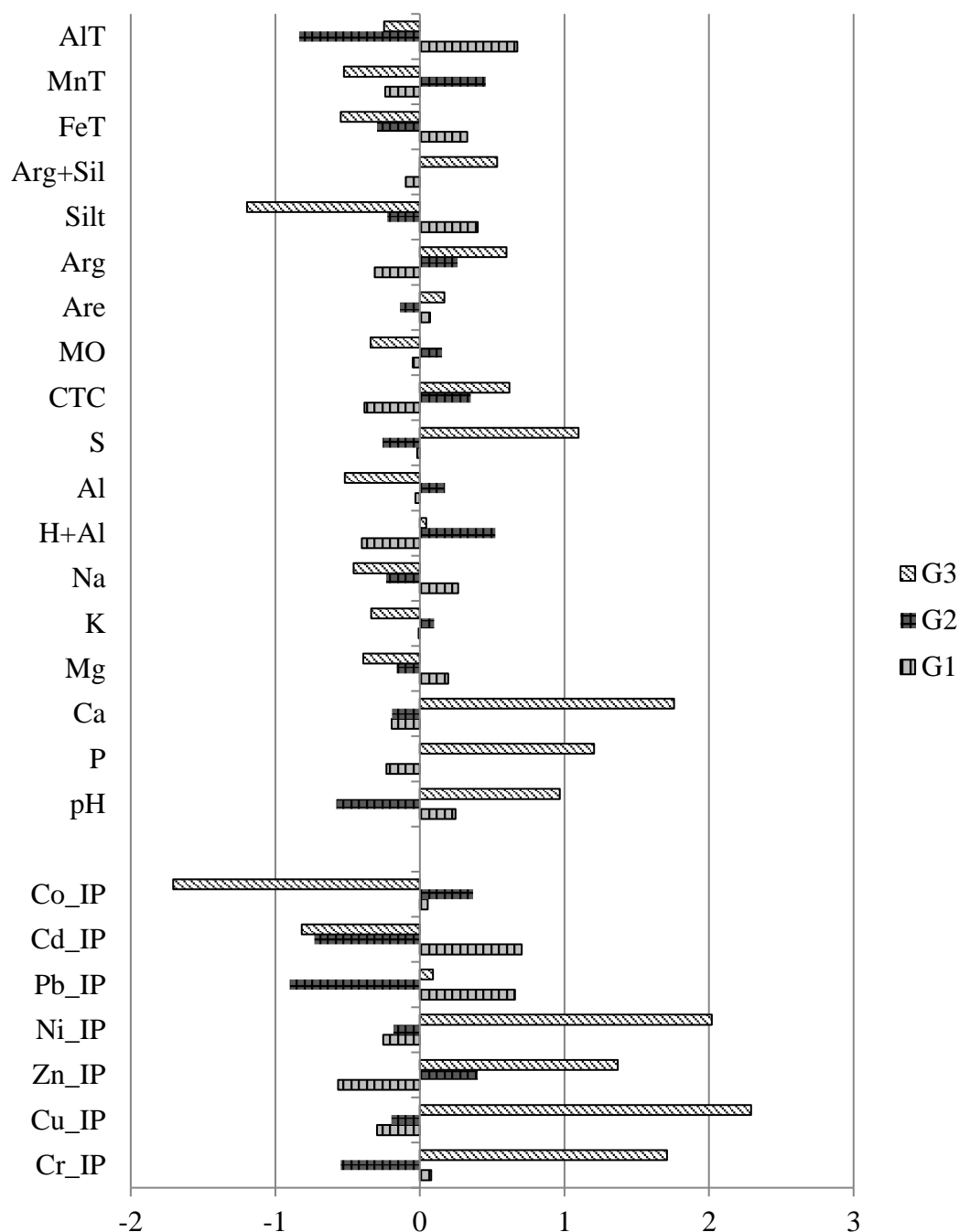


Figura 7: Médias padronizadas dos Índices de Poluição e dos atributos do solo nos três grupos formados pela análise de agrupamento.

Nas tabelas 10, 11 e 12 estão apresentados os valores das médias, medianas, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos dos atributos dos solos para cada um dos três grupos.

Através do Índice de Poluição (IP) (Wu, et al., 2015.), pode-se estabelecer, com base em valores de referência, se houve um enriquecimento ou empobrecimento de algum elemento na área em estudo. Os valores médios IP para as amostras do grupo 1 (Tabela 10) foram os seguintes: CdIP = 19,24; PbIP = 2,10; ZnIP = 1,70; CuIP = 1,61; CoIP = 1,28; NiIP = 1,04, e CrIP (0,30). Observa-se que houve um maior enriquecimento neste grupo para o Cd, cerca de 19,24 vezes ao valor de referência sugerido por Matos (2016) para a região Serrana do estado

do Rio de Janeiro, indicando uma severa contaminação. Contudo, para o PbIP, ZnIP, CuIP, CoIP, NiIP, os valores de IP variaram de 1,04 a 2,10 indicando uma baixa contaminação. Verificou-se, porém, um empobrecimento para Cr (IP<1).

Khan et al. (2008) avaliaram os riscos para a saúde devido ao consumo de (*Raphanus sativus* L; *Zea mays*, *Brassica juncea*, *Spinacia oleracea* L, *Brassica oleracea* L., *Brassica napus* e *Lactuca sativa* L), alimentos estes cultivados em solos contaminados e irrigados com águas residuárias em Pequim-China; verificaram que, em média, os índices IP para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram de: 84,0; 3,0; 3,9; 10,9; 18,4; e 2,1, respectivamente, utilizando as concentrações de referência do solo. Resultados semelhantes foram observados por Liu et al. (2005), que avaliaram o IP no solo em quatro locais diferentes cultivados com as culturas de alfafa, milho e arroz, e irrigados com água proveniente de estação de tratamento de esgoto. Os valores encontrados de IP variaram de 2,39 a 3,43. Os valores de IP maior que 1 indicaram contaminação para os metais: Pb; Cd; Cr; Cu, e Zn. O IP do solo com cultivo de alfafa foi o que teve, com o cultivo anterior de arroz, o maior grau de contaminação.

De uma maneira geral, pode-se verificar que o G1 apresenta os maiores IP de Cd e Pb, AlT, Mg e declividade, e menores valores de MnT, P, Ca, K, CTC, ArgSilt e acidez potencial. Esses resultados ratificam aqueles obtidos pela correlação de Pearson (Tabela 8) e análise de componentes principais. Nestas análises, o PbIP e CdIP se correlacionaram negativamente com os teores de Ca e P e apresentaram uma relação muito estreita com o conteúdo de Fe e, principalmente, de Al pseudototal e com a Decl (Figura 7). Este grupo apresenta os maiores valores médios e máximos de Pb (60,55 e 98,33 mg kg⁻¹) e Cd (0,77 e 1,6 mg kg⁻¹) pseudototais, quando comparados ao G1 e G2 (Figura 7).

A análise descritiva do G1 é apresentada na (Tabela 10). Observa-se que no G1, os valores de pH em água variaram entre 4,97 a 6,77, sendo que a média foi de 5,69. A maioria

Tabela 10: Teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo, teores biodisponíveis dos metais pesados (B) e índice de poluição e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais de metais pesados (BT) do grupo 2 de amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.

Grupo 1	CrIP	CuIP	ZnIP	NiIP	PbIP	CdIP	CoIP	CrBT	CuBT	ZnBT	NiBT	PbBT	CdBT	CoBT	MnBT
								%	%	%	%	%	%	%	%
Média	0,30	1,61	1,70	1,04	2,10	19,24	1,28	0,27	7,27	7,37	1,06	1,59	5,55	0,49	7,49
Erro padrão	0,02	0,05	0,05	0,05	0,04	1,07	0,05	0,05	0,34	0,32	0,14	0,09	0,48	0,10	0,67
Mediana	0,26	1,50	1,65	0,89	2,07	23,53	1,25	0,00	6,54	6,84	0,95	1,55	5,29	0,05	4,92
Des. Padrão	0,20	0,54	0,55	0,59	0,43	11,91	0,51	0,54	3,78	3,55	1,54	0,95	5,29	1,08	7,45
Mínimo	0,00	0,77	0,85	0,00	0,70	0,01	0,00	0,00	1,89	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27
Máximo	0,76	3,81	4,78	2,78	3,43	39,63	2,40	2,76	25,79	17,58	14,12	5,64	14,44	6,18	35,10
	CrB	CuB	ZnB	NiB	PbB	CdB	CoB	FeB	MnB	pHágua	Decl	TWI	Ca	Mg	
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	-	%	-	cmolc dm ⁻³	cmolc dm ⁻³	
Média	0,08	3,58	7,49	0,26	0,92	0,05	0,06	43,22	16,05	5,69	30,03	2,69	2,33	1,15	
Erro padrão	0,01	0,18	0,30	0,02	0,05	0,00	0,01	1,67	0,72	0,04	1,14	0,07	0,09	0,07	
Mediana	0,00	3,21	7,54	0,30	0,91	0,06	0,01	41,74	14,85	5,59	27,67	2,47	2,20	1,00	
Des. Padrão	0,16	1,96	3,34	0,20	0,56	0,05	0,10	18,56	8,01	0,43	12,68	0,72	1,02	0,81	
Mínimo	0,00	0,83	1,13	0,00	0,00	0,00	0,00	8,80	0,81	4,97	7,25	1,64	0,00	0,00	
Máximo	0,74	13,28	17,67	0,68	3,89	0,13	0,52	114,37	42,16	6,77	62,40	5,18	8,00	4,20	
	H ₂ O-Al	Al	SB	CTC	C	M.O	P	K	Arg	Are	Silt	FeT	MnT	AIT	
	cmolc dm ⁻³	cmolc dm ⁻³	cmolc dm ⁻³	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
Média	4,78	0,11	4,55	9,32	1,09	18,76	181,66	288,58	339,14	518,60	16,14	58.696,80	331,30	112.851,62	
Erro padrão	0,20	0,01	0,12	0,22	0,06	0,99	11,92	18,32	9,11	7,80	0,60	975,33	16,66	2033,88	
Mediana	4,95	0,05	4,27	9,29	0,90	15,57	142,45	233,56	325,06	500,13	16,31	58.003,15	302,25	111.007,83	
Des. Padrão	2,27	0,15	1,38	2,40	0,64	11,00	132,68	203,98	101,49	86,82	6,73	10.860,85	185,47	22.648,29	
Mínimo	0,28	0,00	2,27	3,85	0,00	0,00	11,13	23,44	153,17	357,84	2,02	26.838,13	69,17	68.328,33	
Máximo	13,53	0,80	8,53	17,18	3,73	64,38	672,92	1072,30	622,84	790,15	43,13	83.891,77	910,23	179.663,00	

das amostras, porém, apresentaram valores de pH superiores a 5,50. O conteúdo de matéria orgânica (M.O) apresentou valor médio de 18,76 g kg⁻¹ e valor máximo de 64,38 g kg⁻¹. Os teores de P e K estão acima da classe de fertilidade considerada muito alta, tanto para o P quanto para o K, sendo que os valores médios são 181,66 e 288,68 mg kg⁻¹, respectivamente. Os valores máximos são de 672,92 e 1072,30 mg kg⁻¹, respectivamente.

Os valores médios e máximos de Ca foram de 2,33 e 1,15 cmolc dm⁻³, e de Mg foram de 8,00 e 4,20 cmolc dm⁻³. Os teores de alumínio trocável, na maioria das amostras de solo avaliadas, estão abaixo do considerado prejudicial às plantas (<0,30 cmolc dm⁻³) sendo que apenas 8,90% encontram-se acima deste valor. O valor máximo foi de 0,80 cmolc dm⁻³ e valor mínimo de 0,00 cmolc dm⁻³ (nd). A capacidade de troca catiônica (CTC) a pH 7,00, tem como valor médio 9,23 cmolc dm⁻³ e o valor máximo de 17,18 cmolc dm⁻³.

Os resultados demonstram, de um modo geral, que as amostras do Grupo 1 apresentam um nível de fertilidade alto, principalmente, para o P assimilável e K Trocável (FREIRE, et al., 2013).

No que diz respeito aos atributos físicos do G1, os teores de argila variam de 153,75 a 540,15 g kg⁻¹ com valor médio de 318,17 g kg⁻¹. Os teores de silte variam de 6,76 a 43,13 g kg⁻¹ com valor médio 17,74 g kg⁻¹. A fração areia variou de 375,84 a 790,15 g kg⁻¹, com valor médio 518,60 g kg⁻¹. De uma forma geral, a classe textural predominante nesse grupo é franco-argiloarenosa (IBGE, 2015). Observou-se que os teores pseudototais médios de alumínio (AlT), ferro (FeT) e manganês (MnT) foram de 112.851,62 mg kg⁻¹, 58.696,80 mg kg⁻¹ e 331,30 mg kg⁻¹, respectivamente. Este resultado mostra que existe um predomínio de argilominerais (caulinita) e óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Estes teores estão ligados diretamente ao material de origem no caso deste grupo, sendo que praticamente todos os pontos de coleta estão situados sob a litologia Nova Friburgo (Figura 9) (TUPINAMBÁ et al., 2012).

Os teores biodisponíveis (B) médios dos metais pesados Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Co, e Cd, em mg kg⁻¹, no grupo G1 foram de 43,22, 16,06, 7,49, 3,58, 0,92, 0,26, 0,08, 0,0, e 0,05, respectivamente. Para a biodisponibilidade, representada pelo percentual dos teores pseudototais (BT) dos metais avaliados, detectou-se a seguinte ordem, decrescente: MnBT (7,49%) > ZnBT (7,37%) > CuBT (7,27%) > CdBT (5,55%) > PbBT (1,59%) > NiBT (1,06%) > CoBT (0,49%) > CrBT (0,27%) > FeBT (0,08%). O teor biodisponível para Mn, Zn e Cu, possivelmente, encontra-se associado a fontes antropogênicas mais solúveis decorrente do aporte de agroquímicos, principalmente, os fungicidas e fertilizantes minerais utilizados, intensivamente, nas áreas de produção (Tabela 10).

Cunha Filho & Nascimento (2010) em solos do estado do Pernambuco, observaram que a fração trocável e a fração associada à matéria orgânica foram as principais responsáveis pela retenção e disponibilidade de Mn nos solos estudados. Observaram, ainda que os teores de Mn e Fe extraídos por Mehlich-1 e DTPA, em geral, apresentaram as melhores correlações com a fração trocável e matéria orgânica nos horizontes superficiais. Em outro estudo, sobre a concentração de metais pesados em áreas de cultivo de hortaliças no estado de Minas Gerais, Fernandes et al. (2007) observaram que os metais Cd, Cr e Ni exibiram valores desprezíveis de disponibilidade, com índices de disponibilidade próximos a zero e que, o Cu, Pb e Zn apresentaram percentuais disponíveis mais expressivos em relação aos teores totais estimados (FERNANDES et al., 2007).

As amostras do Grupo 1 concentram-se, principalmente, nos pontos de maior declividade e que apresentam, predominantemente, um relevo que varia de ondulado a montanhoso (Figura 8).

Conforme discutido anteriormente, o manejo do solo praticado na área pela grande maioria dos produtores é totalmente inadequado para as características do relevo típico da

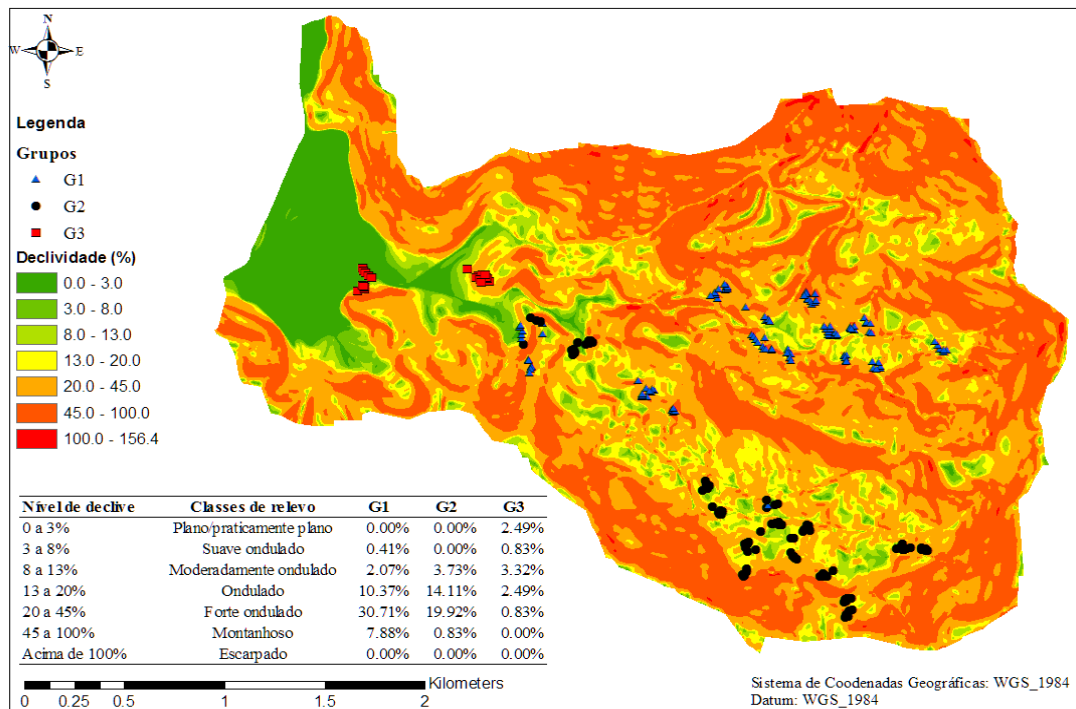


Figura 8: Distribuição dos pontos de coleta em função dos grupos (G1, G2 e G3) formados sob o mapa de declividade.

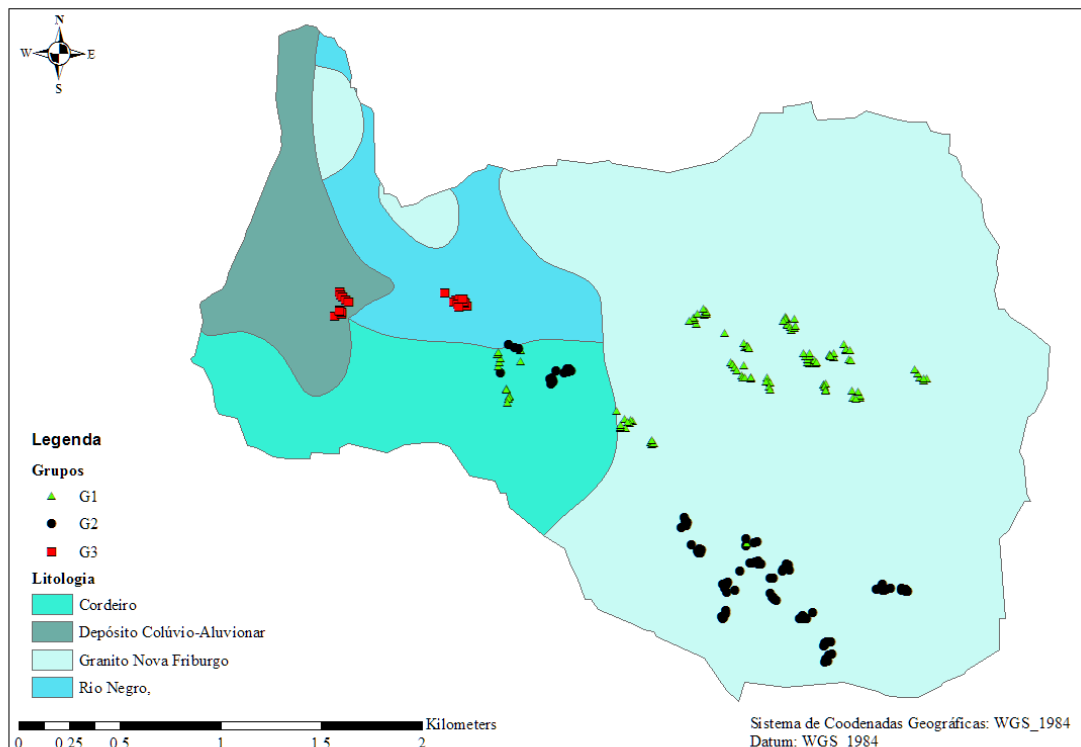


Figura 9: Litologia da Microbacia de Barracão dos Mendes.

região que varia de ondulado a montanhoso (Figura 8). O manejo adotado propicia uma erosão superficial com transporte simultâneo de adubos, principalmente fosfatados, e partículas da camada superficial de solo. Dessa forma, nos períodos de maior precipitação pluviométrica, há

uma intensa remoção da camada superficial do solo, expondo o horizonte subsuperficial, com características mais relacionadas com o material de origem que apresenta uma litologia mais rica nesses metais. A litologia predominante na área (Figura 9) onde foram coletadas as amostras do grupo 1 é a de Granito Nova Friburgo que, segundo Brandão (2015) apresenta uma mineralogia com predominância de Al_2O_3 , Fe_2O_3 nas rochas tipicamente ácidas (TUPINAMBÁ et al., 2012).

Essas hipóteses podem ser ratificadas pelo índice topográfico de umidade (Figura 10). Conforme discutido anteriormente, verificou-se uma correlação estreita e negativa do CdIP, PbIP e CoIP com o índice topográfico de umidade SAGA (TWI). Esse índice tem como base o modelo digital de elevação assim como o de declividade e demonstra a tendência preferencial do escoamento superficial e subsuperficial de uma área de captação (BOEHNER & SELIGE, 2006). Assim, pode-se constatar que a maioria das amostras do grupo 1 está localizada em pontos onde há uma tendência preferencial do escoamento superficial, conseqüentemente, um transporte mais intenso de partículas de solo e agroquímicos (fertilizantes).

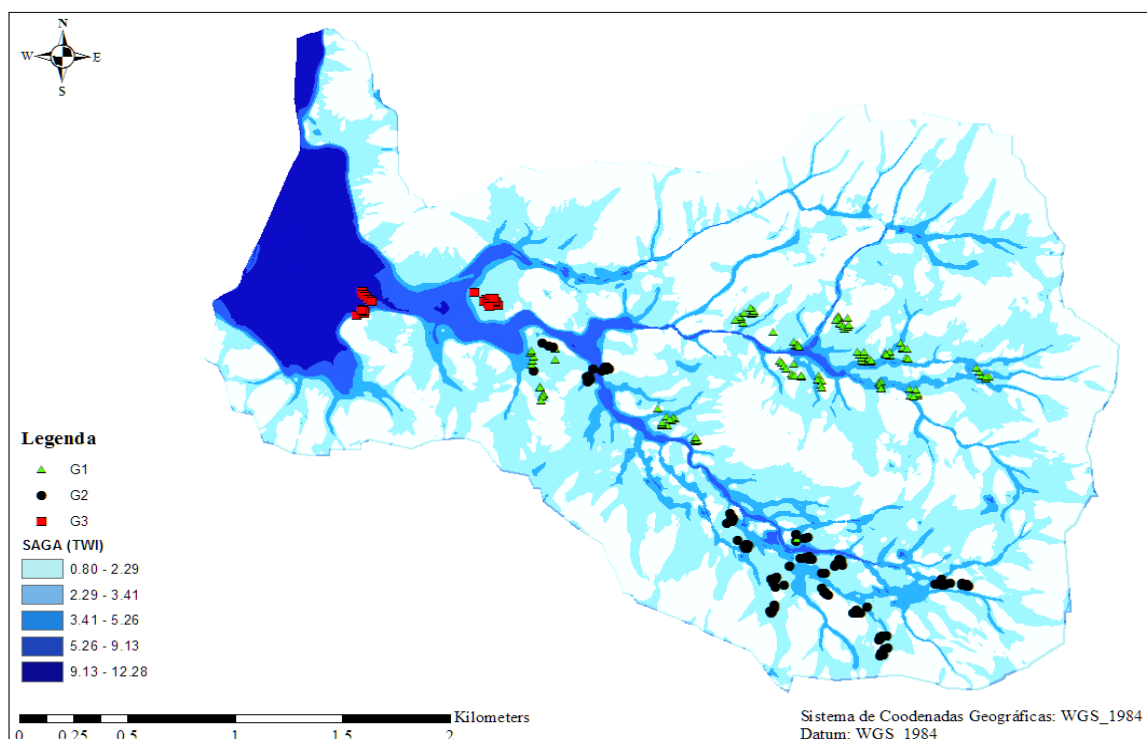


Figura 10: Distribuição dos pontos de coletas sob o mapa do índice topográfico de umidade SAGA da Microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ

Na Tabela 11, são apresentados os valores médio, mínimo e máximo para todos os IP para metais e atributos do solo para todas as amostras do grupo G2. Este é constituído com 93 amostras.

Para avaliar o nível de contaminação das amostras do G2, utilizou-se o Índice de Poluição (IP) estabelecido com base nos valores de referência para a região serrana do estado do Rio de Janeiro (Matos, 2016). Observa-se um baixo enriquecimento para quase todos os metais avaliados, exceto o Cr que teve um empobrecimento. Os valores médios de IP encontrados no G2 foram: ZnIP = 2,66; CuIP = 1,71; CoIP = 1,49; PbIP = 1,22; CdIP = 1,17 NiIP = 1,09 e CrIP = 0,16. Para o G2, observa-se que o Zn e o Co foram os que apresentaram maior IP, enquanto para o G1 foi o Cd, Pb e Zn. O Ni e o Cr apresentaram a mesma distribuição

nos dois grupos. Esses maiores valores de Zn e Co podem estar relacionados com as adubações realizadas nas áreas de cultivo, pois estes elementos estabeleceram uma correlação positiva com os teores de K no solo (Tabela 8). Gabarrón et al., (2017) avaliaram o grau de contaminação de Pb, Cu, Zn, Cd, Cr e Ni em amostras coletadas na superfície e perfis de solo de uma área de complexo industrial, na cidade de Murcia (Suldoeste da Espanha). Os resultados mostraram que a atividade industrial aumentou as concentrações de Pb (103 mg kg^{-1}), Zn (526 mg kg^{-1}) e Cu (39 mg kg^{-1}) do solo.

Os índices de poluição mostraram que os solos industriais estavam moderadamente contaminados para: ZnIP = 2,63; PbIP = 2,47; CuIP = 1,35; CrIP = 1,44, e NiIP = 1,42. Resultados semelhantes foram encontrados por Wu et al. (2015) quanto ao nível de poluição de oito metais pesados (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em 170 amostras de solo superficial coletadas na área urbanizada de Dongguan - China. Os autores observaram que, de acordo com os padrões de qualidade para o solo chinês, este estava contaminado com vários metais pesados, principalmente, Cd, Zn e Ni. Esses metais excederam os padrões de qualidade do solo em: 27,6%; 11,8%, e 11,2%, respectivamente. Esta contaminação do solo foi considerada baixa pois o IP encontrava-se entre $1 < \text{IP} \leq 3$.

Os resultados encontrados para valores médio, mínimo e máximo de pH no G2 foram: 5,28; 4,07, e 6,35 respectivamente, e estão bem próximo dos obtidos do G1, apresentando uma acidez mais elevada.

O teor de M.O apresentou valores médios de $20,75 \text{ g kg}^{-1}$, mínimo $0,01 \text{ g kg}^{-1}$ e máximo de $46,13 \text{ g kg}^{-1}$, teores médios superiores aos observados para o G1 e máximos menores. Os teores médios e máximos de P foram: 224,14 e $707,80 \text{ mg kg}^{-1}$ e K: 310,66 e $1195,68 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

A concentração média e máxima de Mg foi de 0,86 e $2,90 \text{ cmolc dm}^{-3}$, respectivamente, e quando comparada com as do G1, foi inferior. Entretanto, o Ca trocável apresenta valor médio próximo ao obtido no G1, com valor máximo de $4,20 \text{ cmolc.dm}^{-3}$.

O teor de alumínio trocável está abaixo do considerado prejudicial para as plantas de $0,30 \text{ cmolc dm}^{-3}$ na maioria dos pontos avaliados, sendo que o valor máximo foi de $0,85 \text{ cmolc.dm}^{-3}$ e foi de $0,00 \text{ cmolc.dm}^{-3}$, praticamente não diferenciado do G1 (FREIRE et al., 2013). O valor médio de CTC foi de $11,42 \text{ cmolc.dm}^{-3}$ e o valor máximo de $17,76 \text{ cmolc.dm}^{-3}$.

Os teores de argila de G2 variou de 133,23 a $622,84 \text{ g Kg}^{-1}$ com valor médio de $376,63 \text{ g kg}^{-1}$; o teor de silte variou de 2,02 a $30,77 \text{ g kg}^{-1}$ com valor médio $13,23 \text{ g kg}^{-1}$. A fração areia variou de 362,65 a $648,80 \text{ g kg}^{-1}$, com valor médio $513,11 \text{ g kg}^{-1}$. Com base nestes dados pode-se sugerir que, de forma geral, a textura do solo desse grupo é franco-argiloarenosa (IBGE, 2015).

Observou-se que os teores pseudototais médios para os metais alumínio (AlT), ferro (FeT) e manganês (MnT) foram de: 67.881,11; 47.580,85, e $487,58 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, demonstrado um predomínio de caulinita (argilominerais) e óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio.

Em relação ao de manganês, quando comparamos ao G1, as concentrações são mais elevadas, entretanto o Al e o Fe são inferiores, porém mantem a mesma tendência de distribuição: AlT > FeT > MnT. Brandão, (2015) analisando a constituição geoquímica das rochas da Suíte Nova Friburgo (SNF), verificou na sua composição uma alta riqueza nos óxidos de Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

A litologia Granito Nova Friburgo, na qual se distribui todas as amostras do G2, é constituída de granitos homófonos, nas quais as rochas não têm qualquer afinidade alcalina (TUPINAMBÁ et al., 2012).

Tabela 11: Teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo, teores biodisponíveis dos metais pesados (B) e índice de poluição e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais de metais pesados (BT) do grupo 2 de amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.

Grupo 2	CrIP	CuIP	ZnIP	NiIP	PbIP	CdIP	CoIP	CrBT	CuBT	ZnBT	NiBT	PbBT	CdBT	CoBT	MnBT
								%	%	%	%	%	%	%	%
Média	0,16	1,71	2,66	1,09	1,22	1,17	1,49	0,00	8,30	5,14	1,34	2,62	0,00	1,15	8,66
Erro padrão	0,01	0,07	0,08	0,05	0,04	0,23	0,07	0,00	0,47	0,30	0,31	0,40	0,00	0,12	0,60
Mediana	0,17	1,62	2,57	1,10	1,22	0,08	1,63	0,00	7,35	4,48	0,57	1,70	0,00	0,83	7,14
Des. Padrão	0,08	0,65	0,78	0,46	0,35	2,22	0,66	0,00	4,54	2,85	3,03	3,87	0,00	1,18	5,83
Mínimo	0,02	0,63	1,14	0,08	0,19	0,00	0,00	0,00	1,82	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91
Máximo	0,35	4,41	5,06	2,18	1,97	12,38	2,65	0,00	27,23	15,65	18,08	29,25	0,00	7,11	26,87
	CrB	CuB	ZnB	NiB	PbB	CdB	CoB	FeB	MnB	pHágua	Decl	TWI	Ca	Mg	
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	-	%	-	cmolc dm ⁻³	cmolc dm ⁻³	
Média	0,00	4,41	8,05	0,20	0,68	0,00	0,26	32,10	35,36	5,28	22,38	2,92	2,33	0,86	
Erro padrão	0,00	0,27	0,38	0,02	0,05	0,00	0,02	2,32	2,08	0,05	0,91	0,08	0,08	0,08	
Mediana	0,00	3,84	7,39	0,22	0,61	0,00	0,26	26,35	30,59	5,29	20,43	2,71	2,30	0,75	
Des. Padrão	0,00	2,56	3,70	0,15	0,52	0,00	0,22	22,40	20,07	0,48	8,74	0,81	0,76	0,76	
Mínimo	0,00	0,69	2,04	0,00	0,00	0,00	0,00	8,80	3,31	4,07	8,02	1,72	0,60	0,00	
Máximo	0,00	12,11	20,76	0,54	2,58	0,00	0,84	130,40	83,77	6,35	49,33	6,53	4,20	2,90	
	H+Al	Al	SB	CTC	C	M.O	P	K	Arg	Are	Silt	FeT	MnT	AIT	
	cmolc dm ⁻³	cmolc dm ⁻³	cmolc dm ⁻³	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
Média	7,23	0,16	4,19	11,42	1,20	20,75	224,14	310,66	348,67	513,11	15,35	47580,85	487,58	67881,11	
Erro padrão	0,28	0,03	0,11	0,30	0,05	0,79	17,89	21,89	8,34	7,12	0,73	2434,19	24,81	1961,39	
Mediana	6,93	0,05	4,01	11,10	1,18	20,33	179,06	249,93	351,53	516,12	14,27	52319,03	438,73	67908,00	
Des. Padrão	2,74	0,31	1,08	2,85	0,44	7,63	172,54	211,12	80,38	68,71	7,06	23474,50	239,22	18915,00	
Mínimo	2,64	0,00	1,97	6,12	0,00	0,00	14,42	3,89	133,06	362,65	4,73	1382,13	115,37	32632,67	
Máximo	14,36	2,37	7,88	17,76	2,68	46,13	707,81	1195,68	538,30	648,80	30,75	116163,47	1241,50	117497,33	

Os teores biodisponíveis (B) médios em mg kg^{-1} dos metais pesados foram: $\text{FeB} = 32,26$; $\text{MnB} = 35,50$; $\text{ZnB} = 8,08$; $\text{CuB} = 4,43$; $\text{PbB} = 0,67$; $\text{NiB} = 0,20$; $\text{CrB} = \text{nd}$; $\text{CoB} = 0,266$, e $\text{CdB} = \text{nd}$. Considerando-se o percentual em relação aos teores pseudototais (BT) dos mesmos, observamos a seguinte ordem decrescente: $\text{MnBT} = 8,54\%$; $\text{CuBT} = 8,32\%$; $\text{ZnBT} = 5,14\%$; $\text{PbBT} = 2,61\%$; $\text{NiBT} = 1,36\%$; $\text{CoBT} = 1,15\%$, $\text{FeBT} = 0,30\%$; $\text{CrBT} = \text{nd}$ e $\text{CdBT} = \text{nd}$. O MnB, ZnB e CuB foram os mais elevados entre os metais avaliados, seguindo a mesma tendência do observado para as amostras do G1.

O grupo 3 (G3) é formado por 24 amostras situadas nas áreas de menor declividade com o relevo predominante do tipo suave ondulado (Figura 8).

Os valores IP médios observados nesse grupo foram os seguintes (Tabela 12): $\text{CuIP} = 4,39$; $\text{ZnIP} = 3,61$; $\text{NiIP} = 2,78$; $\text{PbIP} = 1,78$; $\text{CrIP} = 0,67$; $\text{CdIP} = 0,08$, e $\text{CoIP} = 0,08$. Os enriquecimentos mais elevados foram observados para o Cu (4,39 vezes). Para o Zn, Pb, e Ni foram de 1,78 a 3,61, verificando-se um empobrecimento em relação ao valor de referência para G3 (MATOS, 2016) somente para Cr, Cd e Co. Quando comparamos o G1, G2 e G3 o Cr apresentou empobrecimento nos três grupos e o Cd e o Co apenas no G3. O Cd e o Pb apresentaram um maior enriquecimento no G1, entretanto o Cu, Zn e Ni tiveram os maiores valores médios no G3 (Figura 7).

Resultados semelhantes foram verificados por CHEN et al., (2015). Estes autores identificaram de forma abrangente as características de contaminação de metais pesados em solos chineses em uma escala nacional. Segundo estes autores, as concentrações médias de todos os metais pesados excederam os valores de referência correspondentes. Destaca-se para Cd, Hg e Pb, que foram cerca de 2,3, 1,3 e 1,2 vezes maiores do que seus valores de referência. Aproximadamente, 73% das amostras de Cd, 37% das amostras de Hg e 47% das amostras de Pb ultrapassaram os correspondentes valores de referência. Os índices médios de poluição dos metais pesados em relação aos valores de referência como concentrações alvo diminuiriam na ordem de $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} / \text{As} / \text{Ni} / \text{Zn} > 1$, indicando que os solos chineses foram influenciados por metais pesados em graus variados. Foi considerado também o índice de carga de poluição integrado para cada amostra. Os resultados mostraram que os valores de IP de metais pesados em solos em um âmbito nacional variaram de 0,2 a 13,4 com uma média de 1,1, indicando também uma poluição moderada.

O grupo G3 apresenta valor médio de pH de 6,05 e os valores máximos e mínimos foram de 6,38 e 5,44, respectivamente. Este grupo quando comparado aos grupos anteriores (G1 e G2) apresenta valores de pH mais elevados.

Os teores de P (mg kg^{-1}) observados foram os seguintes: médio = 446,90; máximo = 1060,32, e mínimo = 70,60. Estes valores são superiores aos verificados nos grupos G1 e G2. Estes valores muito elevados foram causados, provavelmente, pelo elevado aporte de agroquímicos e a acumulação do P transportado das partes superiores para as inferiores pela enxurrada. Capoane et al. (2015) avaliaram o efeito da topografia nas concentrações de fósforo total (PT) do solo em diferentes posições na encosta, em duas toposequências do planalto do Rio Grande do Sul: uma delas com área úmida drenada (Tp1) e a outra não drenada (Tp2). Verificaram um incremento de fósforo total (PT) em direção à base da encosta na camada superficial em ambas toposequências, sendo que, os valores de PT encontravam-se entre 50 a 360 mg kg^{-1} .

Como discutido anteriormente, o índice topográfico de umidade das amostras do G3 são os mais elevados (Figura 10), indicando uma tendência de acúmulo de umidade e, conseqüentemente com arraste de partículas de solo e de fertilizantes, corroborando, assim, com os resultados apresentados acima.

Tabela 12: Teores médios, mediana, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo, teores biodisponíveis dos metais pesados (B) e índice de poluição e percentual biodisponível em relação aos teores pseudototais de metais pesados (BT) do grupo 2 de amostras de solos da microbacia de Barracão dos Mendes.

Grupo 3	CrIP	CuIP	ZnIP	NiIP	PbIP	CdIP	CoIP	CrBT	CuBT	ZnBT	NiBT	PbBT	CdBT	CoBT	MnBT
								%	%	%	%	%	%	%	%
Média 3	0,67	4,39	3,61	2,78	1,78	0,08	0,08	0,00	5,45	11,72	0,22	2,53	0,00	1,79	22,58
Erro padrão	0,05	0,27	0,28	0,17	0,05	0,00	0,04	0,00	0,45	0,97	0,08	0,21	0,00	0,23	1,76
Mediana	0,60	4,22	3,12	2,55	1,81	0,08	0,00	0,00	5,86	12,17	0,00	2,57	0,00	1,32	21,41
Desvio padrão	0,26	1,32	1,39	0,82	0,23	0,00	0,19	0,00	2,21	4,75	0,40	1,01	0,00	1,14	8,62
Mínimo	0,34	2,22	2,02	1,76	1,14	0,08	0,00	0,00	1,51	4,27	0,00	0,00	0,00	0,53	4,56
Máximo	1,66	6,79	6,74	4,63	2,14	0,08	0,68	0,00	9,98	22,80	1,67	4,15	0,00	4,74	36,55
	CrB	CuB	ZnB	NiB	PbB	CdB	CoB	FeB	MnB	pHágua	Decl	TWI	Ca	Mg	
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	-	%	-	cmolc.dm ⁻³	cmolc.dm ⁻³	
Média 3	0,00	1,91	13,75	0,06	1,24	0,00	0,00	16,61	46,36	6,05	10,66	5,73	4,85	0,67	
Erro padrão	0,00	0,14	1,72	0,02	0,10	0,00	0,00	1,07	6,16	0,05	1,66	0,76	0,38	0,18	
Mediana	0,00	1,83	9,51	0,00	1,23	0,00	0,00	14,80	25,75	6,08	11,04	3,92	4,15	0,40	
Desvio padrão	0,00	0,70	8,41	0,12	0,49	0,00	0,01	5,23	30,18	0,24	8,14	3,72	1,88	0,89	
Mínimo	0,00	0,67	4,61	0,00	0,00	0,00	0,00	11,01	16,49	5,44	0,00	2,64	3,00	0,00	
Máximo	0,00	3,29	28,47	0,54	1,94	0,00	0,03	29,55	102,92	6,38	24,55	12,11	10,50	3,40	
	H+Al	Al	SB	CTC	C	M.O	P	K	Arg	Are	Silt	FeT	MnT	AIT	
	cmolc.dm ⁻³	cmolc.dm ⁻³	cmolc.dm ⁻³	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
Média 3	5,96	0,00	6,23	12,19	0,92	15,87	446,90	223,89	411,04	533,75	6,24	43103,71	267,01	85405,56	
Erro padrão	0,31	0,00	0,47	0,57	0,13	2,22	57,94	37,79	30,99	35,36	0,68	1882,03	42,49	3771,51	
Mediana	6,02	0,00	5,56	11,33	1,10	18,98	461,35	173,43	407,32	545,61	5,68	44201,60	205,62	90255,67	
Desvio padrão	1,51	0,01	2,30	2,78	0,63	10,86	283,86	185,13	151,83	173,22	3,31	9220,02	208,16	18476,55	
Mínimo	3,14	0,00	3,98	8,63	0,07	1,27	70,60	10,21	181,93	35,69	0,86	28861,60	62,60	37751,00	
Máximo	10,40	0,05	13,35	19,29	2,14	36,95	1060,32	714,62	794,74	782,56	13,44	65039,73	637,10	109015,67	

A concentração média de K (223,89 mg kg⁻¹) encontra-se bem superior à dos demais grupos (G1 e G2). O valor médio de Ca trocável = 4,85 cmolc dm⁻³; máximos = 10,50 cmolc dm⁻³, e mínimos = 3,00 cmolc dm⁻³ também estão acima dos encontrados para o G1 e G2, porém, a concentração de Mg no G3 apresenta valor médio = 0,67 cmolc dm⁻³, e máximo de 3,40 cmolc dm⁻³. O teor de alumínio trocável está abaixo do considerado prejudicial às plantas de 0,30 cmolc dm⁻³ na maioria dos pontos avaliados, sendo, o valor máximo de 0,05 cmolc dm⁻³ e o valor mínimo de não detectado. A Capacidade de troca catiônica (CTC) tem como valor médio 9,23 cmolc dm⁻³ e valor máximo de 17,18 cmolc dm⁻³, superior aos valores encontrados para os grupos G1 e G2.

As características físicas do G3 mostram que o teor de argila variou de 181,93 a 794,74 g kg⁻¹; o valor médio de 411,04 g kg⁻¹; o teor de silte variou de 0,86 a 13,44 g kg⁻¹ com valor médio 6,24 g kg⁻¹, e de areia variou de 35,69 a 782,56 g kg⁻¹, com valor médio 533,75 g kg⁻¹. O teor médio de argila deste grupo também é superior aos observados para os grupos G1 e G2.

Conforme discutido, anteriormente, a localização das amostras do G3 em relevo suave ondulado favoreceu o acúmulo de argila e de agroquímicos transportados dos pontos de maior declividade da área para os de menor.

Observa-se que os teores pseudototais médios para o alumínio (AlT), ferro (FeT) e manganês (MnT) foram de: 85.405,56; 43.105,71, e 267,01 mg kg⁻¹, respectivamente, demonstrando que existe um predomínio de caulinita (argilominerais) e de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Em relação ao manganês, porém, as concentrações de MnT são menores que as observadas para o G1 e G2.

O tipo de litologia predominante é de depósito Colúvio-Aluvionar, que são depósitos fluviais constituídos por sedimentos arenosos intercalados por camadas argilosas depositadas durante os eventos de inundação na época das cheias e, possivelmente, pela erosão superficial (TUPINAMBÁ et al., 2012).

Brandão (2015), realizando um estudo na região do Complexo Rio Negro observou que a geoquímica e mineralogia bastante variada, dominada por plagioclásio e minerais ferromagnesianos. Além disso, a percentual de Al₂O₃ (17,25%) encontrado na rocha foi menor do que o observado na Suíte Nova Friburgo e Suíte Cordeiro, enquanto Fe₂O₃ (3,60%), MnO (0,06%) foram superiores.

Os teores biodisponíveis médios dos metais pesados, em mg kg⁻¹, foram os seguintes: MnB = 45,41; FeB = 16,65; ZnB = 13,42; CuB = 13,42; PbB = 1,93; NiB = 1,26; CoB = 0,06; e CdB e CrB não foram detectados. Em relação ao percentual dos teores pseudototais, observamos a seguinte ordem decrescente: MnBT = 22,48%; ZnBT = 11,47%; CuBT = 5,46%; PbBT = 2,54%; CoBT = 1,76%; NiBT = 0,21%; FeBT = 0,04%; CrBT e CdBT não detectados. As amostras deste grupo apresentaram teores biodisponíveis de Mn e Zn superiores aos grupos G1 e G2. A maior disponibilidade verificada para Mn, Cu e Zn está, possivelmente, associada à elevada quantidade aplicada de fungicidas que apresentam na sua composição esses metais.

Resultados semelhantes foram observados Chig et al. (2016) em relação ao aumento do teor de manganês trocável no solo. Esses autores avaliaram a distribuição espacial dos teores do Fe e Mn trocáveis e do teor de argila em três solos de superfícies geomórficas representativas da paisagem da sub-região do Pantanal de Poconé (MT) e verificaram aumentos nos teores de Mn trocável decorrentes da aplicação intensiva de fungicidas, entre estes mancozebe.

Tendo como base os valores orientadores estabelecidos pelo CONAMA como valores de prevenção e de investigação de metais pesados em solos, pode-se afirmar que para os grupos G1, G2 e G3, os teores de Cr e Cd no solo estavam 100% abaixo dos valores de prevenção. Os demais elementos variaram entre os valores de prevenção e os de investigação, como foi observado para Zn em que 99%, 98% e 100% dos casos estavam acima do valor de prevenção para os grupos G1, G2 e G3, respectivamente. O Ni no G1 apresentou teores no solo acima do valor de prevenção em cerca de 40% das amostras avaliadas e em dois locais superou os valores

de intervenção caracterizando uma alta contaminação. O G2 em 64% dos locais avaliados as amostras de solo estavam acima do valor de prevenção, para o G3 os teores de Ni em 87% das amostras de solo avaliadas encontravam-se abaixo do valor de prevenção. Entretanto, os teores de Pb no solo no G1 em 20% dos casos estavam acima do valor de prevenção, entretanto no G2 e G3 encontravam-se em 100% dos casos abaixo do valor de prevenção. O Co tanto no G1 quanto no G2 apresentou valores acima do de prevenção (32% para G1 e 37% para G2 e de investicação (4% para G1 e 13% para G2). Entretanto, no G3 100 % das amostras estavam abaixo do valor de prevenção. O Cu por sua vez, tanto no G1 quanto no G2, apresentou valores de 24% e 35% acima do valor de prevenção, respectivamente, e, no G3 todos os pontos amostrados estavam abaixo do valor de prevenção.

Os resultados obtidos por meio do índice de poluição mostram que, de maneira geral, o nível de contaminação por metais pesados na Microbacia de Barracão dos Mendes encontra-se na classe de baixa a média. Para muitos metais, Cu, Zn, Ni, Co e Pb, os teores encontrados são superiores ao valor de prevenção o que indica claramente a ocorrência de contaminação na área. Ainda, para o Cd, os níveis encontrados em G1 permitem classificá-los como severamente contaminado e, para o Cu, os níveis encontrados em G3 permitem classificá-los como de moderada contaminação.

Conforme discutido, anteriormente, no grupo 3 (Figura 7 e Tabela 12) os IPs para Ni, Zn, Cu e Cr foram mais elevados que os encontrados para o G1 e G2. Este grupo é composto por 24 amostras, localizadas na parte de menor declividade (Figura 8) da microbacia. Apresenta também, os menores teores de FeT, MnT e M.O e os maiores valores de Ca, P e Arg.

As correlações mais expressivas e negativas observadas de ZnIP, CuIP e NiIP com a declividade para as amostras do G3 podem ser explicadas pelo transporte pela enxurrada dos agroquímicos aplicados e também de partículas mais finas do solo (argila) em decorrência da alta declividade (relevo forte ondulado), principalmente da área do G1, e manejo impróprio para as condições locais (preparo do solo a favor da pendente). Assim, partículas de solo e de agroquímicos são transportadas acumulando-se nas partes de menor declividade. Todas as amostras que compõem o G3 encontram-se nas partes mais baixas do terreno com predomínio de relevo suave ondulado (Figura 8), onde, provavelmente, ocorreu acumulação de Ni, Cu e Zn provenientes dos agroquímicos e do solo. Essa hipótese pode ser ratificada pelo índice topográfico de umidade (TWI) (Figura 10), que demonstra a tendência preferencial do escoamento superficial e subsuperficial de uma área de captação (BOEHNER & SELIGE, 2006). Dessa forma, verifica-se para as amostras do G3 os maiores valores de TWI, conseqüentemente, maior umidade e acumulação de partículas de solo e de agroquímicos. Os teores de P, K e argila nesse grupo também são mais elevados aos observados para os grupos G1 e G2. Estes resultados também demonstram que o manejo inadequado do solo, associado a uma topografia com um relevo variando de ondulado a forte ondulado ratifica a hipótese do transporte de partículas do solo, predominantemente, a argila por ser mais fina, e o uso massivo dos agroquímicos (fertilizantes e fungicidas) causaram o acúmulo nas partes de menor declividade da área (G3) dos metais Cu, Zn, Mn e Ni.

Resultados semelhantes foram observados por Ramalho et al. (2000) que verificaram que a topografia teve efeito marcante na acumulação de metais pesados no solo, i.e, quanto menor a declividade e maior carga de agroquímicos, maior o teor de metais observados nas camadas superficiais do solo. De forma análoga, Peixoto (2013), também diagnosticou a perda de solos e o conseqüente transporte de metais em uma área no entorno de uma indústria que fazia o beneficiamento de minérios de chumbo. A quantificação foi realizada através da utilização da equação universal de perdas de solos (EUPS), integrando-a por meio de sistemas de informações geográficas. Verificou-se que há uma perda elevada de solo na região, devido ao relevo forte ondulado (49,4% da área estudada). Estimou-se um transporte superior a 1 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de Pb e 0,5 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de Zn em um raio de 2 km entorno da fábrica. Os resultados

encontrados por Cunha Filho (2013), em áreas produtoras de olerícolas na Zona da Mata de Pernambuco também corroboram com os verificados no presente estudo.

Kelepertzis (2014), avaliou uma série de metais pesados que foram quantificados em 132 solos agrícolas da bacia Argolida, Peloponeso, Grécia, tendo observado que as concentrações médias de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Cd, Cr e Fe foram 65,23, 20,1, 72,75, 120,3, 20,6, 956,5, 7,1, 0,45, 72,3 e 27,10 mg kg⁻¹, respectivamente. Além disso, diferenças estatisticamente significativas foram encontradas entre o teor de Cu, Zn, Pb e Cd nos solos agrícolas e de referência da mesma região. Esses resultados foram submetidos a uma análise de componentes principais e análise de agrupamentos. Agruparam os elementos químicos investigados de acordo sua origem antropogênica ou natural (litogênica). Sugeriu-se que a aplicação prolongada de grandes quantidades de fertilizantes e pesticidas-fungicidas resultou na acumulação de Cu, Zn, Cd, Pb e As nos campos agrícolas, enquanto que as quantidades de Ni, Cr, Co e Fe são controladas pelas influências do material de origem. Esses resultados embora diferindo em relação a alguns elementos como Cd e Pb, se assemelham com os obtidos no presente trabalho, pois os elementos Cu, Zn e Ni mostraram-se uma maior associação ao P, Ca e K demonstrando um aporte antropogênico enquanto Cd, Pb e Co aparentam uma associação mais litogênica. Contudo, houve um enriquecimento desses elementos no solo, exceto para o Cr.

De uma forma geral, verificamos que existe uma relação muito estreita e positiva entre os índices de poluição do Pb, Cd e Co com o conteúdo de Fe, Al e Mn, e a declividade principalmente no G1. Esses resultados foram ratificados pela ACP. Conforme discutido, anteriormente, a relação direta entre estes, ou seja, uma tendência de quanto maior a declividade e o conteúdo de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro e principalmente alumínio, maior o IP para Pb, Cd e Co. Também, as amostras dos grupos G1 e G2 encontram-se localizadas em um relevo ondulado a forte ondulado, naturalmente submetidas a processos mais intensivos de erosão superficial, causando uma remoção da camada superficial do solo, expondo o horizonte subsuperficial com características geoquímicas mais próximas do material de origem e mais rico nesses metais. Esse comportamento não se observa para o NiIP, CrIP, CuIP e ZnIP, pois esses apresentam uma relação negativa com a declividade e uma relação mais próxima com outros atributos do solo como P, Ca, pH, e MnT, mostrando que nos locais com uma menor declividade existe um maior IP para Cu, Zn e Ni causado pela acumulação de argila e agroquímicos.

Santos et al. (2002), avaliaram a influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate na microbacia de Caetés, município de Paty do Alferes (RJ). A avaliação foi realizada durante os meses de dezembro de 1996 a março de 1997 e os resultados mostraram que o maior acúmulo no solo foi de Cu, Zn, Mn e Pb em todos os sistemas de preparo, ocorreu em decorrência, provavelmente, de quantidades elevadas desses metais contidas nos agroquímicos utilizados.

3.4 CONCLUSÃO

- O índice de poluição de Cd, Co e Pb, aparentemente, está relacionado ao relevo e transporte de partículas do solo, expondo as camadas subsuperficiais do solo mais ricas em óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio e mangânes presentes no material de origem .
- O Cu, Zn, Ni e Mn, demonstraram uma maior contribuição antropogênica associada ao aporte de agroquímicos.
- A maiorias das amostras do G1 encontra-se em relevo ondulado a forte ondulado e são as que apresentam os maiores índices de poluição para o Cd e Pb e também os maiores valores de AlT, FeT e MnT.
- O G2, de uma maneira geral, apresenta os menores teores de Cd, Cr, Pb e o menor valor de pH e AlT e os maiores valores de Zn, K, MnT e CoIP
- O G3, situado na parte mais plana da microbacia de Barracão dos Mendes, apresenta os maiores índices de poluição para Cu, Ni, Zn, P e Ca.
- O material de origem, o manejo do solo e uso intensivo de agroquímicos, principalmente os adubos fosfatados, foram os principais fatores que influenciaram na distribuição de metais pesados na área estudada.

4 CAPÍTULO II

**FATORES DE TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS DO SOLO PARA
PLANTAS DE TOMATE (*Solanum lycopersicum*) CULTIVADAS NA
MICROBACIA DE BARRACÃO DOS MENDES EM NOVA FRIBURGO-RJ**

RESUMO

O acúmulo de metais pesados em plantas pode ser influenciado por alguns fatores como natureza do solo, deposição atmosférica, tipo de planta e tipo e quantidade de agroquímicos aplicados. O presente trabalho teve como objetivos: 1) avaliar o acúmulo desses elementos (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mn e Fe) em plantas de tomate (*Solanum lycopersicum*) em áreas de produção de hortaliças na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ; 2) identificar os fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de tomate. Para tal, coletaram-se seis amostras de solo e de plantas de tomate e, dos agroquímicos utilizados na lavoura, em 40 propriedades familiares. A determinação dos metais pesados no tecido vegetal e agroquímicos foi feita seguindo as metodologias EPA 3050 e EPA 3050B, respectivamente. Para validação do método EPA 3050 utilizou-se a amostra certificada NIST SRM 1573^a (Tomato leaves). Os extratos foram analisados em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) OPTIMA 3000. Os teores e o acúmulo de metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mn e Fe) na planta foram submetidos à análise multivariada. As quantidades de Co e, principalmente, de Cd e Pb acumuladas nas plantas estão diretamente relacionadas aos teores destes elementos no solo, que por sua vez estão associados à acidez do solo e ao relevo (ondulado a forte ondulado). O acúmulo de Mn e Cu nas plantas apresenta relação estreita com os agroquímicos usados no controle das doenças do tomateiro e, o de Zn e Ni com os adubos minerais, orgânicos e seu conteúdo biodisponível no solo. O acúmulo de Mn, Cu, Zn e Ni nas plantas também foi influenciado pelo relevo, com maiores valores acumulados associados a plantas oriundas das áreas mais planas. O acúmulo de Cr nas plantas, aparentemente, não está relacionado a aporte antropogênico e sim, ao seu teor biodisponível no solo. Observou-se uma correlação significativa e positiva entre os metais e nutrientes acumulados total nas plantas.

Palavras-chaves: Nutrientes, elementos tóxicos, acúmulo, tomate, agroquímicos.

ABSTRACT

The type and the amount of agrochemical used, the kind of plant, atmospheric deposition and the soil nature can influence the heavy metals uptake by plants. The goal of this work is: 1) identify the heavy metals transfer factors from soil to tomato (*Solanum lycopersicum*) plants in a vegetable cropping area at Barracão dos Mendes watershed, in the municipality of Nova Friburgo – RJ; 2) evaluate heavy metals (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mn e Fe) uptake by tomato plants. Six samples of soil, tomato plants and used agrochemical were randomly collected in 40 family farms. The heavy metals determination in plants tissue and agrochemical were made according to EPA 3050 and EPA 3050B methods, respectively. For EPA 3050 method validation, certified sample NIST SRM 1573a was analyzed. The extracts were analyzed in Spectrometer of Atomic Absorption (SAA) OPTIMA 300. The heavy metals (Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mn e Fe) levels in plants data were submitted to multivariate analysis. The amounts of Co and, mainly, Cd and Pb accumulated in plants are directly related to these elements levels in soil, which are related to soil acidity and relief (Wavy to strong wavy). The uptake of Mn and Cu by plants presents close relation to agrochemicals used in tomato disease control, and Zn and Ni presented relation to mineral and organics fertilizers and the soil bioavailable levels. Relief also influenced the accumulation of Mn, Cu, Zn and Ni in plants, with higher uptake related to flat areas. The Cr accumulation in plants isn't related to anthropogenic source, but to its soil bioavailable levels. Positive and significant correlation between metals and nutrients uptake by plants were observed.

Key-words: Toxic elements, accumulation, agrochemical.

4.1 INTRODUÇÃO

A região Serrana, principal produtora de hortaliças do estado do Rio de Janeiro, é responsável pelo atendimento de grande parte da demanda de hortaliças da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro. Dentre os municípios que compõem a região Serrana, destaca-se o de Nova Friburgo por ser um dos maiores pro

dutores de hortaliças – com 60% do volume produzido e cerca 10.500 toneladas produzidas no ano de 2015 (SIDRA, 2017).

Assim, é de grande importância que se realizem estudos que avaliem os impactos causados pela atividade ao meio ambiente, incluindo o aporte de metais pesados, e a qualidade das hortaliças produzidas na região quanto à contaminação por estes metais, e que se identifiquem os principais fatores de transferência destes metais pesados do solo para as hortaliças produzidas. Tendo em vista relatos de contaminação do solo e dos alimentos pela atividade agrícola, pesquisas que abordem práticas de manejo e segurança alimentar são urgentes (LIU et al., 2005). Embora a contaminação do solo por metais pesados seja frequentemente mencionada, poucas informações encontram-se disponíveis sobre a transferência de metais pesados do solo para os alimentos *in natura* (CHEN et al., 1997).

Estudos têm relatado a absorção e acúmulo de metais pesados em hortaliças em áreas agrícolas de cultivo intensivo ou em solos com níveis elevados de metais pesados, (ZHUANGA, MCBRIDE, et al., 2009; ASHRAF, 2004; DENG, YE e WONG, 2004; POLECHONSKA & SAMECKA-CYMERMAN, 2016; ALGHOBAR & SURESHA, 2015). Sendo que, a absorção desses elementos depende das características do solo e dos mecanismos da planta que envolve a absorção, transporte e acumulação no alimento.

Em áreas agrícolas, a utilização de águas residuárias, resíduos industriais e o uso intensivo de agroquímicos como: fertilizantes; corretivos da acidez; fungicidas; inseticidas, e herbicidas, entre outros, tem contribuído de forma relevante para o aumento dos teores de metais pesados em solos de áreas de produção de hortaliças. Este quadro pode comprometer a qualidade dos alimentos produzidos e resultar em níveis de concentração nas hortaliças “frescas” a valores que extrapolem os limites internacionalmente (CODEX, 2001; EUROPEAN COMMISSION, 2006). Matos (2016), avaliando a qualidade da couve-flor produzida na região de Nova Friburgo, verificou que cerca de 30% da couve produzida apresentava níveis de Cd e Pb acima dos padrões estabelecidos pela ANVISA (Decreto Nº 55871, de 26 de março de 1965) para os alimentos (BRASIL, 1965) e pela (OMS, 1998).

Em geral, o uso de agroquímicos na agricultura brasileira tem ocorrido de forma descontrolada, sem obedecer às recomendações de uso e em aplicações sucessivas. Isto tem levado ao aumento de substâncias perigosas como os metais pesados no ambiente e consequentemente no homem (CHEN et al., 2016; SANTOS, 2003; SANTOS, 2006; ZOFFOLI et al., 2013; NAGAJYOTI, LEE & SREEKANTH, 2010)

Assim, os objetivos deste trabalho foram: 1) avaliar o acúmulo de metais pesados (Cd, Pb, Ni, Co, Cu, Zn, Mn e Fe) nos frutos de tomate produzidos na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ; 2) identificar os fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de tomate.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Área de Estudo

Como já descrito, anteriormente, no Capítulo I a área de estudo situa-se em Nova Friburgo-RJ, na região da microbacia de Barracão dos Mendes formada pelo vale do Rio Grande e seus afluentes situando-se de um lado o Córrego Grande e do outro os Córregos da Serra do Rio Grande e da Florândia da Serra.

O estudo foi realizado em 40 unidades de produção familiar com manejo convencional e uso de diversos produtos para o controle químico das pragas e doenças do tomateiro. O sistema de cultivo adotado nas propriedades avaliadas consiste em 57,5% dos casos por cultivo em diagonal, 37,5% a favor da pente (morro abaixo) e 5,0% em nível, quando cultivado em terreno plano. Os restos culturais, em 45,0% das áreas de estudo são queimados; em 5,0% são compostados e em outros 50,0% permanecem no campo e são incorporados por ocasião do preparo do solo. Ressalta-se que, em termos de manejo fitossanitário, o ideal seria que esses restos culturais fossem eliminados do local. O sistema de irrigação adotado em 90,0% dos casos é por aspersão, o de gotejamento representa 5,0% e os restantes 5,0% realizado através de “rega” com mangueira (Tabela 13).

Tabela 13: Informações referentes algumas práticas de manejo adotado pelos produtores nas áreas de cultivo de tomateiro em Serra Nova, Serra Velha e Rio Grande.

Práticas de Cultivos	Propriedade avaliadas	Percentual
Controle Fitossanitário		
Químico	40	100,00%
Orientação de Cultivo		
Diagonal	23	57,50%
Morro abaixo	15	37,50%
Nível	2	5,00%
Manejo do Resto cultural		
Queima	18	45,00%
Compostagem	2	5,00%
Ao campo	20	50,00%
Sistema de Irrigação		
Aspersão	36	90,00%
Gotejamento	2	5,00%
Mangueira	2	5,00%
Total Geral	40	100,00%

4.2.2 Coleta e Preparo das Amostras de Planta

Foram coletadas, aleatoriamente, seis plantas de tomate em cada uma das 40 propriedades avaliadas. Posteriormente, estas amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, previamente identificados, e transportadas para o laboratório no Setor de Horticultura no Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro onde foram armazenadas em câmara fria até o momento do preparo para nas análises químicas. Em seguida, as plantas foram segmentadas em raiz, caule, folhas e frutos. Os frutos foram lavados e posteriormente secos ao ar para eliminação do excesso de umidade e em seguida foi determinado a massa fresca. Após, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa de ventilação forçada a 65 °C, até atingirem peso constante. As amostras, foram

pesadas para obtenção da massa seca, e moídas em moinho analítico (IKA 11A basic), e submetidas à digestão ácida seguindo a metodologia EPA 3050 descrito em USEPA (2008).

4.2.3 Coleta dos Agroquímicos

Nas propriedades também foram coletadas amostras de todos os agroquímicos usados nas lavouras de tomate no período de cultivo: fertilizantes minerais; adubos orgânicos; fungicidas; inseticidas; acaricidas e herbicidas. Coletaram-se ainda informações sobre: o fabricante; lote; nome do produto; quantidade usada pelo produtor e época de aplicação.

4.2.4 Análise das Amostras de Agroquímicos

Para a determinação dos teores pseudototais dos metais nas amostras de agroquímicos foi utilizada a metodologia da EPA 3050B, descrito em USEPA (1996). O método consistiu em em pesar 1,0 g da amostra de agroquímico que foram colocadas em tubos de ensaio seguido de adição de 10,0 ml de HNO₃ concentrado. Após ±15 minutos foram adicionados mais 5,0 ml de HNO₃ concentrado e levados novamente ao bloco digestor a 95 ±5 °C por duas horas. Após essa etapa, adicionou-se 2,0 ml de H₂O e 3,0 ml de H₂O₂. Cessada a efervescência adicionou-se novamente 5,0 ml de H₂O₂, e após duas horas no bloco digestor a 95 ±5 °C, adicionou-se 10 ml de HCl concentrado. Os extratos já frios foram avolumados a 50 ml com água destilada, passados por filtração lenta e armazenados em frascos tipo Falcon de polietileno.

4.2.5 Análise das Amostras de Planta

Para a determinação das concentrações pseudototais de metais nas amostras de tecido vegetal foi usada a metodologia da EPA 3050, descrito em USEPA (2008). O método consistiu em pesar 1.0 g de amostra de tecido vegetal, que foram colocadas em tubo de ensaio seguido de adição de 10,0 ml de HNO₃ concentrado, após 15 minutos no bloco digestor a 95 ±5 °C. Em seguida, adicionou-se 5ml de HNO₃ concentrado e as amostras foram levadas novamente ao bloco digestor a 95 ±5 °C por duas horas. Após essa etapa, adicionou-se 2,0 ml de H₂O e 8,0 ml de H₂O₂. Cessada a efervescência, os extratos foram esfriados e avolumados a 50 ml com água destilada, passados por filtração lenta e armazenados em frascos tipo Falcon de polietileno.

O controle de qualidade das análises foi realizado a partir de amostra certificada 1573a *Tomato Leaves* certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 1995), sendo posteriormente calculada a sua recuperação para metais pesados.

A determinação das concentrações de metais pesados nos extratos foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) utilizando equipamento da marca Varian, modelo 606 do laboratório de análises químicas do Departamento de Solos da UFRRJ.

4.2.6 Análises Estatísticas

Foram adotados os mesmos procedimentos estatísticos usados no Capítulo I, exceto no que diz respeito à obtenção de variáveis como: declividade e o índice de umidade topográfico SAGA pois, as mesmas já foram determinadas para a área de estudo.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Recuperação de metais em amostras de tecido vegetal certificadas

Pode-se avaliar a qualidade dos procedimentos analíticos, comparando os resultados obtidos dos elementos do material de referência NIST – 1573a (Tomato Leaves) com os certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 1995) (Tabela 14). Metais pesados e nutrientes analisados foram os seguintes: P; K; Ca; Zn; Mg; Ni; Co; Cr; Pb; Cd; Fe; Mn, e Al. Os resultados observados foram satisfatórios, acima de 70%. Apenas para o Al obteve-se uma recuperação mais baixa, de 47%.

Tabela 14: Recuperação dos metais pesados no tecido vegetal de referência padrão NIST – 1573a (Tomato Leaves), obtido pelo método EPA 3050.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado ¹	Recuperação (Digestão) ²	LD ³
	-----mg kg ⁻¹ -----		(%)	mg.L ⁻¹
P	6901,05	2160,00 ± 40,00	319	0,37
K	21436,44	27000,00 ± 500,00	79	2,41
Ca	54121,64	5050,00 ± 900,00	107	16,31
Zn	30,55	30,09 ± 0,70	98	0,61
Mg	54222,64	ND	-	2,96
Ni	1,25	1,59 ± 0,07	78	0,083
Co	0,49	0,57 ± 0,02	85	0,079
Cu	4,09	4,7 ± 0,14	87	0,074
Cr	1,63	1,99 ± 0,06	82	0,049
Pb	1,47	ND	-	0,085
Cd	1,32	1,52 ± 0,04	86	0,030
Fe	323,53	368,00 ± 7,00	87	0,59
Mn	193,12	246,00 ± 8,00	78	0,051
Al	281,64	598,00 ± 12,00	47	0,98

¹ Valor certificado pelo NIST dos elementos em relação aos teores totais e lixiviados.

² Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao total = (valor determinado/valor certificado total) x 100.

³ Limite de detecção (LD).

ND-valor de certificado.

4.3.2 Teores dos metais pesados e nutrientes no tecido vegetal das plantas de tomate.

A análise descritiva da concentração dos metais pesados e nutrientes acumulados nas plantas de tomate está apresentada na (Tabela 15) e os teores de metais pesados e nutrientes nos agroquímicos coletados nas propriedades estão na (Tabela 16).

As maiores médias para metais acumulados (mg órgão⁻¹) na massa seca foram encontradas nas folhas e são apresentadas a seguir: Ni = 0,109; Co = 0,119; Cu = 22,58; Zn =

Tabela 15: Análise descritiva teores médios, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos do acumulado de metais pesados e nutrientes em raiz, caule, folha, fruto e acumulado total na planta de tomate.

	Ni	Co	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Fe	Mg	Ca	Al	P	K	Na
-----mg/tecido vegetal-----															
Acumulo de metais na raiz															
Média	0,015	0,004	0,014	0,001	<LD	0,488	0,127	0,995	18,70	19,29	84,84	17,75	62,932	143,629	7,293
Máximo	0,106	0,032	0,104	0,007	<LD	2,736	0,743	3,396	212,90	126,52	405,68	174,48	405,316	1338,279	71,493
Mínimo	0,000	0,000	0,000	0,000	<LD	0,051	0,011	0,098	1,68	1,39	12,55	1,21	2,099	9,708	0,518
Des, Padrão	0,015	0,004	0,014	0,001	<LD	0,356	0,089	0,522	24,56	13,32	63,47	21,08	53,917	118,759	7,826
Erro Padrão	0,001	0,000	0,001	0,000	<LD	0,023	0,006	0,034	1,61	0,87	4,16	1,38	3,540	7,797	0,514
Acumulo de metais no caule															
Média	0,025	0,739	<LD	0,007	0,134	4,042	1,835	6,710	10,463	213,179	1015,67	16,93	430,502	1341,250	27,056
Máximo	0,183	11,187	<LD	0,061	0,737	23,650	16,216	36,560	95,808	1095,905	4290,34	131,16	1558,418	8352,618	166,453
Mínimo	0,000	0,000	<LD	0,000	0,000	0,156	0,029	0,310	0,412	3,572	41,33	0,00	13,820	57,324	0,951
Des, Padrão	0,036	2,144	<LD	0,008	0,133	2,815	2,132	4,933	9,225	178,560	685,17	17,48	304,318	1043,648	24,981
Erro Padrão	0,002	0,141	<LD	0,001	0,009	0,185	0,140	0,324	0,606	11,723	44,98	1,14	19,979	68,519	1,640
Acumulo de metais na folha															
Média	0,109	0,119	0,093	0,021	0,344	30,214	22,586	7,449	61,421	576,804	3665,74	1067,482	846,510	2318,352	68,240
Máximo	1,109	1,710	0,629	0,217	2,554	195,152	192,645	47,730	367,139	2323,149	21168,42	7944,964	5132,974	11453,760	381,476
Mínimo	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	1,737	0,002	0,522	4,201	46,624	0,00	1,539	128,679	143,589	5,127
Des, Padrão	0,141	0,224	0,116	0,026	0,372	21,116	27,444	7,087	57,024	346,004	2174,93	1262,666	518,830	1430,998	60,478
Erro Padrão	0,009	0,015	0,008	0,002	0,024	1,386	1,802	0,465	3,744	22,716	142,79	82,898	34,063	93,950	3,971
Acumulo de metais no fruto verde															
Média	0,007	0,028	0,032	0,002	0,157	1,249	0,500	3,981	2,591	151,695	158,033		1981,021	3312,188	48,770
Máximo	0,040	0,294	0,434	0,014	0,834	5,761	2,429	14,409	10,892	529,377	593,175		7905,737	21055,462	275,877
Mínimo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,011	0,003	0,047	0,013	3,208	2,468		38,992	66,268	0,293
Des, Padrão	0,007	0,045	0,070	0,003	0,158	1,168	0,451	3,314	2,277	123,808	136,718		1670,374	3440,451	49,869
Erro Padrão	0,000	0,003	0,005	0,000	0,010	0,077	0,030	0,218	0,150	8,128	8,976		109,665	225,877	3,274
Acumulo total na planta															
Média	0,155	0,890	0,142	0,030	0,656	35,993	25,048	19,134	93,178	960,972	4924,295	1102,169	3320,964	7115,418	151,358
Máximo	1,315	11,286	0,667	0,222	3,135	208,444	200,561	69,052	389,957	2640,865	22511,789	7981,271	12360,849	25159,362	522,622
Mínimo	0,004	0,008	0,010	0,002	0,065	2,234	0,605	2,225	13,371	125,439	961,848	23,255	530,484	1452,429	15,445
Des, Padrão	0,164	2,236	0,136	0,030	0,481	22,601	28,916	11,329	68,973	496,736	2475,345	1262,090	2008,761	4428,536	89,019
Erro Padrão	0,011	0,147	0,009	0,002	0,032	1,484	1,898	0,744	4,528	32,612	162,514	82,860	131,882	290,748	5,844

Tabela 16: Teores de metais pesados nos agroquímicos coletados nas áreas produtoras de tomate na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

Produto	Número de Propriedades	Ni	Co	Cr	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe
		mg kg ⁻¹ .pc								
Actara 250 WG	6,00	21,47	ND	29,88	ND	26,59	171,87	566,31	1373,39	13486,15
Adubo 4-14-8 Heringer	2,00	6,42	ND	9,93	ND	20,67	186,70	608,35	961,09	10082,22
Agral	1,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,36	5,17	23,16
AJIFOL® CaBK	1,00	0,88	ND	0,52	ND	ND	ND	17,00	ND	ND
AJIFOL® Cálcio	4,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AJIFOL® KMg Potency	4,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AJIFOL® SM Boro	4,00	0,88	ND	0,52	ND	ND	ND	17,00	ND	ND
Amistar WG	10,00	0,40	ND	ND	ND	1,50	4,18	13,10	8,50	54,43
Amônia anidra	7,00	18,08	0,05	20,17	ND	12,00	158,50	1022,35	920,27	24650,78
Ampligo®	16,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,24	ND	ND	51,37
Bravonil ultrex	18,00	0,95	ND	ND	ND	6,53	21,24	9,55	42,43	21,25
CAB 2031	1,00	2,18	ND	ND	ND	ND	7,10	50,22	10,74	1315,37
Cabrio® Duo	2,00	0,90	ND	ND	ND	ND	0,76	0,10	5,38	19,53
Cal super	1,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17,73	ND	57,00
Cálcio-155	3,00	ND	ND	ND	ND	3,45	ND	3,90	220,10	ND
Cama de aviário	33,00	2,78	1,72	1,93	0,92	2,65	277,87	406,11	324,55	1480,74
Celebro	3,00	7,03	ND	7,57	ND	7,83	257,90	989,12	38,10	21568,77
Cercobim 700 WP	7,00	1,03	ND	ND	ND	ND	2,83	2,37	7,10	153,32
Cloreto de potássio	1,00	ND	ND	ND	ND	ND	54,38	26,62	38,12	552,35
Coopercotia 2B plus	5,00	ND	ND	ND	ND	ND	27,07	ND	1,85	8,70
Coopercotia lote:018215021	2,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,37	3,32	ND	58,38
Curzate	25,00	99,67	47,38	ND	ND	0,56	186,06	127400,05	24375,99	143,99
Decis 25C	4,00	ND	47,00	ND	ND	ND	0,21	1,76	3,55	28,22
Dicarzol 500 SP	1,00	6,88	ND	8,98	ND	25,00	ND	1,93	ND	62,47
Dioxisplus	3,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,56	0,06	1,81	9,83
DIPEL WP	1,00	ND	ND	ND	ND	27,00	ND	6,83	20,88	35,38
Dithane® NT	7,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Electro*	1,00	66,35	ND	ND	ND	81,33	729407,60	44,40	451,10	1966,53
ENGEO™ PLENO	6,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,14	ND	ND
Farinha de osso	7,00	23,62	14,78	37,80	0,03	19,17	168,55	807,35	1957,30	7965,75
FERTILEADER ENERGY	3,00	ND	ND	ND	ND	8,26	189,34	583,68	874,94	ND
Flora	7,00	3,97	ND	1,30	ND	2,50	1,38	7,67	3557,77	38,67
Forum	2,00	3,53	ND	ND	ND	6,50	17,83	63,83	19,62	291,72

Continuação tabela 15...

Fusilade 250 EW	9,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74,74
Gramoxone 200	26,00	0,08	ND	ND	ND	3,00	2,55	4,22	243,71	27,82
Karate Zeon 50CS	3,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13,12	3,88	192,93
Kasumin	9,00	0,64	ND	ND	ND	ND	9,09	1,80	ND	ND
Kocide® WDG	8,00	130,87	ND	1,75	ND	ND	861371,36	ND	4802,35	2390,07
Manzate	2,00	140,51	88,95	ND	ND	11,23	388,15	220919,67	50544,12	16,52
Marisa 12	1,00	13,77	5,92	15,30	0,40	17,67	45,70	338,85	581,20	13190,05
MARSHAL 400 SC	1,00	0,63	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,63	12,61
Microplus	2,00	18,25	11,45	25,73	1,15	31,67	168,15	290,23	2890,50	8956,58
Molibidênio	2,00	0,90	ND	ND	ND	ND	46,32	0,52	6,53	6,21
NIPHOKAM	2,00	0,06	ND	ND	ND	7,78	1855,80	887,04	14595,14	1557,54
Nomolt 150	3,00	ND	ND	13,30	ND	0,00	0,32	ND	1,34	4,59
Oximult	3,00	1,13	ND	ND	ND	2,75	11,85	89,19	35,42	5857,78
Premio	9,00	2,09	ND	ND	ND	ND	10,77	3,17	5,69	207,04
Quimifol P30W	2,00	11,60	ND	58,09	ND	3,42	202,62	97,98	305,41	3536,00
Quimiofol Borodez	2,00	12,90	0,65	29,00	0,07	42,17	55,15	956,45	1177,60	17737,25
Quimiofol Ca	2,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,50	ND	ND	ND
Ridomil Gold MZ	9,00	558,52	813,58	ND	ND	27,16	42,72	730419,14	151295,06	1256,73
Roundup	3,00	1,95	ND	ND	ND	ND	ND	6,66	ND	ND
Scheer 10	2,00	0,38	ND	ND	ND	ND	4,32	0,95	2,24	ND
Sencor	11,00	0,28	ND	ND	ND	ND	ND	3,35	3,05	4,33
Sulfammo meta 214	2,00	9,90	14,38	3,25	ND	10,00	381,08	749,80	1642,40	970,78
Supera	2,00	0,57	ND	ND	ND	20,48	151952,25	2,50	22,08	87,06
Superstar	5,00	27,78	10,62	27,17	0,10	18,17	52,37	1597,45	429,07	37342,62
Suprasfol	2,00	0,62	ND	ND	ND	ND	1,36	ND	ND	404,14
T cobra*	2,00	20,98	ND	ND	ND	ND	5587,87	5,67	13,39	40,50
TOP-PHOS 328 Master	2,00	13,80	ND	118,08	ND	5,50	41,53	247,57	710,98	9737,92
Torta de mamona	3,00	5,83	ND	ND	ND	3,17	23,45	47,22	ND	1048,62
Ultracobre	2,00	1,42	ND	ND	ND	2,20	91613,85	ND	99,67	17,32
YaraLiva NKÁLCIO	1,00	ND	ND	ND	ND	15,00	77,13	3299,25	147275,67	ND
YaraLiva™ NKálcio ¹	9,00	3,90	ND	3,53	ND	ND	2,45	1318,00	22,67	3353,28
YaraLiva™ NKálcio ²	4,00	6,80	ND	ND	ND	127,00	22,08	186,13	115,71	3465,10

Não detectado (ND); Produto comercial (pc); (*) especificação do produto não encontrada; ¹ 12-00-12; ² N 12%; P₂O₅ 5%; K 11% Ca 12%; B 0.2%.

7,44; Mn = 30,21; Fe = 61,42; Cr = 0,093; Pb = 0,344, e Cd = 0,021. Esses valores mais elevados nas folhas, podem estar também relacionados ao uso intensivo de agroquímicos para o controle de doenças na cultura. Alguns dos fungicidas utilizados tem em sua formulação ou com princípio ativo metais como Cu, Mn e Zn (Tabela 16).

Estudos realizados por Gupta et al. (2008) também verificaram um maior acúmulo de metais nas folhas de tomate cultivado em solos próximos ao canal de descarga de efluentes de indústrias de ferro fundido, sendo que as plantas de tomate foram irrigadas com água contaminada por estes efluentes. Os resultados mostraram que os metais Fe, Cr, Mn e Zn tiveram as maiores quantidades acumuladas nas folhas que foram as seguintes: 358,0; 249,09; 86,58, e 82,05 mg planta⁻¹, respectivamente. Em outro estudo realizado no município de Paty do Alferes, por Santos et al. (2002), avaliou-se o acúmulo de metais pesados (Cu, Mn, Cd, Ni, Pb e Co) no solo e em plantas de tomate cultivadas sob diferentes sistemas de preparo do solo. Os autores verificaram que as concentrações mais elevadas de metais foram encontradas na parte aérea, principalmente nas folhas, com exceção do Zn que se concentrou na raiz. Segundo esses autores, o maior acúmulo na parte aérea pode estar relacionado com as pulverizações realizadas na cultura.

A concentração acumulada na raiz para o Pb e no caule para o Cr não foi apresentada na análise descritiva pois, mais de 60% dos valores estavam abaixo do limite de detecção (LD) (Tabela 14).

Também se observou nas folhas elevada acumulação de macronutrientes: Mg (576,80 mg/tecido de folha) e Ca (3695,74 mg/tecido de folha). Entretanto, os maiores valores médios acumulados para P (1981,02 mg/tecido de fruto) e K (3312,18 mg/ tecido de fruto) foram encontrados no fruto (Tabela 15). Essa elevada acumulação também foi observada para outros órgãos da planta como: raiz; caule, e folha. Esses elevados teores estão associados aos elevados teores desses elementos na camada superficial do solo (Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12), causado pelo uso de altas doses de adubos mineral e orgânico sem embasamento em análise de solo (SILVA et al. 2006).

Quanto aos micronutrientes, as concentrações de Cu encontradas nas folhas estão na maioria dos casos acima da faixa considerada adequada (10 a 20 mg kg⁻¹), atingindo valores máximos de 2.340,67 mg kg⁻¹ e valores médios de 413,94 mg kg⁻¹ (Tabela 17). Estes valores estão acima do limite considerado fitotóxico para as plantas (15 mg kg⁻¹), segundo ROSS, (1994). O Zn também apresentou valores acima da faixa considerada adequada na folha (60 a 70 mg kg⁻¹), o valor médio foi de 130,67 mg kg⁻¹ e o máximo de 665,27 mg kg⁻¹ (SILVA et al., 2006). Segundo Mattiazzo-Prezotto (1994), quando a concentração Zn atinge concentrações superiores a 400 mg kg⁻¹, passa a ser fitotóxico cujos sintomas são caracterizados por redução no crescimento e clorose. De forma semelhante, o Mn apresentou valores acima da faixa ideal (250 a 400 mg kg⁻¹), o valor médio foi de 547,15 mg kg⁻¹ e o máximo de 1715,82 mg kg⁻¹ (Tabela 17). Geralmente, a maioria das plantas é afetada por um teor de Mn acima de 400 mg kg⁻¹. No entanto, a concentração acima de 1000,00 mg kg⁻¹ também tem sido frequentemente relatada para várias espécies ou genótipos mais resistentes (SHANAHAN et al., 2007; MI et al., 2007). O Fe também apresentou teores médios na folha de 1107,61 mg kg⁻¹ e máximos de 5331,70 mg kg⁻¹ (Tabela 16), valor acima da faixa considerada adequada (400 a 600 mg kg⁻¹) por (SILVA et al., 2006).

Essas concentrações de metais (Cu, Mn e Zn) muito elevadas nas folhas, possivelmente, estão associadas às aplicações de fungicidas que contém esses metais em sua formulação (Tabela 16). Estes produtos são, em sua maioria, protetores e a sua eficiência como fungicida e/ou bactericida (no caso do Cu) depende do recobrimento do tecido vegetal, no presente caso as folhas, e de sua persistência. Para uma adequada proteção precisam ser reaplicados periodicamente à medida em que são lavados pela água ou acompanhando e emissão de novos órgão pela planta. Estes metais, quando oriundos do solo, tendem a se acumular mais nas raízes.

Deve-se considerar, ainda, que no presente caso, boa parte destes metais estavam, provavelmente, aderidos superficialmente.

Para o Co, os menores valores médios acumulados nas raízes foram de 0,004 mg/tecido da raiz, porém, as quantidades médias acumuladas na raiz foram de 0,73 mg/tecido de raiz e o valor máximo de 11,18 mg/tecido de raiz. Esses resultados são referentes a 57% das amostras analisadas, o restante estava abaixo do (LD). Houve também acúmulo deste elemento na folha e no fruto com acúmulo médio de 0,119 mg no tecido da folha e de 0,028 mg no tecido de fruto (Tabela 15 e Figura 11 A).

Em estudo realizado por Chatterjee & Chatterjee (2003) com cultivo de tomate, cv. Alivikas, em areia lavada com dois níveis de fósforo (adequado, 1,5 Mm; alto, 3,0 mM), e com excesso (0,5 mM) de cobalto (Co) fornecido como sulfato de cobalto, observaram que, devido ao excesso de Co nos dois níveis de P a concentração deste metal aumentou em diferentes partes das plantas, sendo que o máximo foi observado nas folhas e o mínimo nos frutos. A acumulação de Co foi mais efetiva nas folhas jovens do que nas velhas, e os efeitos foram mais pronunciados com P adequado. Antisari et al. (2015) estudaram a translocação de metais e nutrientes em tomates cultivados em solo poluído com nanopartículas (NPs) de óxidos dos metais: CeO₂; Fe₃O₄; SnO₂, e TiO₂ ou metálicas: Ag; Co, e Ni e cultivados em uma mistura de solo e turfa e irrigadas. Verificaram que a distribuição de metais nos órgãos da parte aérea do tomate mudou em função da exposição das nanopartículas.

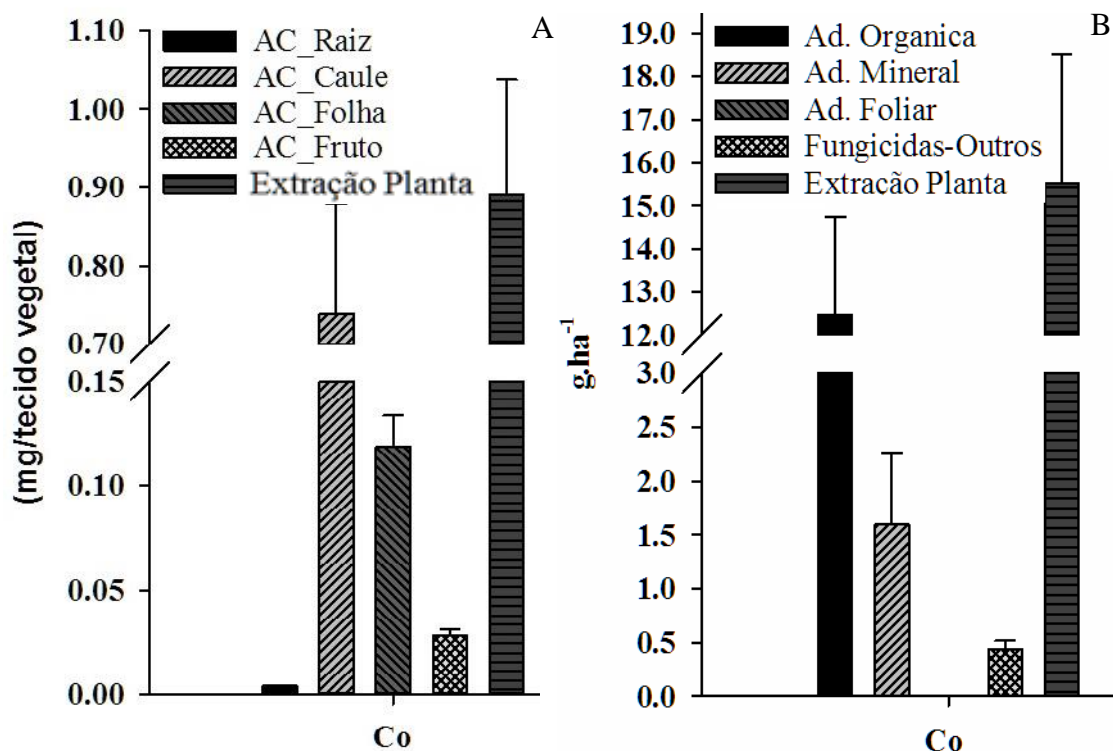


Figura 11: Representação gráfica das médias do acumulado (AC) em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Co (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Co em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).

Diante desses resultados, pode-se sugerir duas razões para o acúmulo de Co nas folhas: expressiva translocação do Co para parte aérea da planta; e/ou devido a frequentes pulverizações com agroquímicos (Fungicidas-Outros, Tabela 16) que o continha em sua composição,

provavelmente como impureza, favorecendo a sua absorção e, ou, adesão nas folhas e, conseqüentemente, acúmulo na parte aérea das plantas (Figura 11 B).

As menores quantidades de Cd acumuladas nas plantas de tomate ocorreram nas raízes, com média de 0,001 mg no tecido de raiz. O maior acúmulo foi observado na parte aérea, sendo: caule = 0,007 mg no tecido do caule; folha = 0,021 mg no tecido de folha, e no fruto houve uma menor acumulação (0,002 mg no tecido de fruto) (Tabela 15). Da mesma forma que neste estudo, Liñero et al. (2015), em um experimento que durou 5 meses, também observaram um maior acúmulo de Cd nas folhas em plantas de tomate cultivadas com fertilizantes orgânicos e minerais. Os resultados demonstram que o Cd foi translocado do solo para as plantas de tomate. As maiores concentrações foram encontradas nas folhas ($0,46 \pm 0,21 \text{ mg kg}^{-1}$), significativamente, maiores do que no restante dos órgãos das plantas de tomate (flores: $0,226 \pm 0,097 \text{ mg kg}^{-1}$; caules: $0,166 \pm 0,056 \text{ mg kg}^{-1}$, raízes: $0,137 \pm 0,036 \text{ mg kg}^{-1}$ e frutos: $0,062 \pm 0,046 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, resultados diferentes foram obtidos por Bertoli et al. (2012). Esses pesquisadores demonstraram que o maior acúmulo de Cd se deu na raiz depois no caule e o menor nos frutos, e que o maior acúmulo em cada parte do tecido vegetal estava relacionado com doses maiores de Cd presentes na solução nutritiva.

A (Figura 12 B), apresenta as contribuições no aporte de cádmio das adubações orgânica, mineral, foliar e fungicidas e a extração pela planta de tomate. Estes resultados indicam que o aporte antropogênico de Cd está relacionado, principalmente, com a contribuição proveniente das adubações orgânica e mineral.

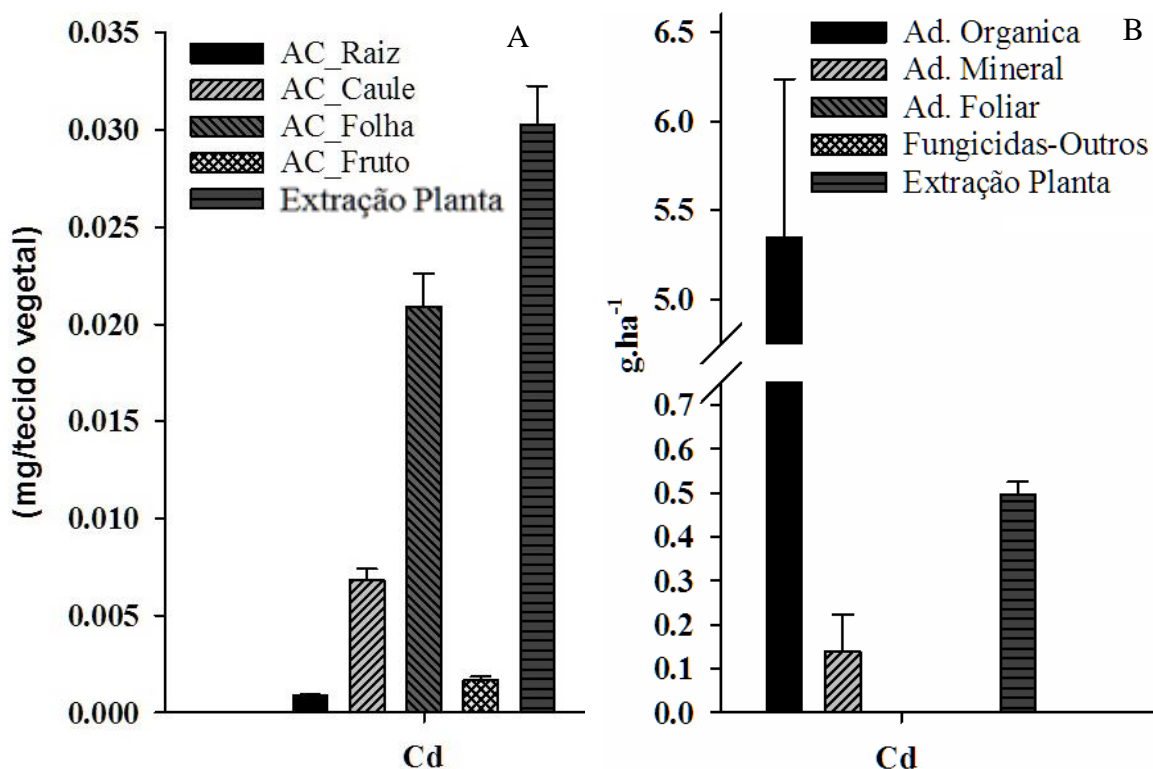


Figura 12: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cd (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cd em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta (B).

Tabela 17: Análise descritiva teores médios, desvio padrão, erro padrão, valores máximos e mínimos de metais pesados e nutrientes em raiz, caule, folha, fruto e total na planta de tomate.

	Ni	Co	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Fe	Mg	Ca	P	K	Na	Al
-----mg kg ⁻¹ -----															
Raiz															
Média	2,58	0,65	2,16	0,14	2,55	80,33	20,39	166,27	2761,22	3007,22	13042,37	9735,35	22683,39	1139,40	2653,38
Máximo	16,47	4,60	7,07	0,85	17,60	421,53	58,32	356,28	15049,90	7102,40	34401,30	20882,35	48533,33	10881,67	12082,00
Mínimo	0,00	0,05	0,00	0,00	0,09	22,67	2,05	29,94	450,25	780,11	3959,00	523,50	2750,00	93,33	347,50
Des, Padrão	2,84	0,55	1,43	0,15	4,57	48,84	9,46	61,84	1977,32	811,89	4338,59	4153,91	6942,70	1017,79	1750,78
Erro, Padrão	0,19	0,04	0,09	0,01	0,30	3,21	0,62	4,06	129,82	53,30	284,84	272,72	455,81	66,82	114,94
Caule															
Média	0,63	11,31	0,07	0,14	3,10	90,11	39,84	148,72	268,53	21943,35	4449,33	10294,75	30529,27	589,27	451,88
Máximo	4,60	151,66	1,22	0,63	8,05	217,28	306,42	308,99	2443,85	67608,30	15337,19	30590,63	103865,00	1960,00	4803,33
Mínimo	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	21,25	0,59	35,04	6,63	11164,10	1060,03	627,78	9660,00	35,00	31,17
Des, Padrão	0,86	30,40	0,13	0,13	2,10	38,56	37,94	62,52	252,21	7203,70	1938,70	6505,83	17768,52	379,35	504,60
Erro Padrão	0,06	2,00	0,01	0,01	0,14	2,53	2,49	4,10	16,56	472,95	127,28	427,13	1166,56	24,91	33,57
Folha															
Média	1,87	2,19	1,62	0,36	5,99	545,12	413,94	130,67	1107,61	64366,51	10185,61	15434,83	41130,15	1154,51	18635,93
Máximo	8,43	21,73	7,25	1,82	25,43	1715,82	2340,67	665,27	5331,70	112527,93	26435,17	44792,79	183680,00	4035,00	97526,33
Mínimo	0,00	0,08	0,05	0,00	0,09	79,53	0,07	29,91	130,57	31858,52	3176,01	0,00	11423,33	288,33	40,50
Des, Padrão	1,87	3,87	1,73	0,35	5,11	288,68	467,38	96,79	883,91	15712,25	4072,75	6449,16	14884,08	677,00	18882,47
Erro Padrão	0,12	0,25	0,11	0,02	0,34	18,95	30,68	6,35	58,16	1036,03	267,39	423,41	977,19	44,45	1239,69
Fruto															
Média	0,09	0,44	0,45	0,03	2,25	17,37	7,04	56,00	39,06	2245,73	2231,05	29413,39	44669,34	645,78	
Máximo	0,35	2,35	3,27	0,15	5,83	57,82	17,37	96,82	474,75	3932,63	4104,98	63047,62	121003,33	1316,67	
Mínimo	0,05	0,00	0,05	0,00	0,09	0,98	0,13	14,45	0,25	1040,38	813,72	9098,59	12583,33	33,33	
Des, Padrão	0,04	0,46	0,70	0,03	0,98	6,34	2,85	13,78	32,00	536,39	536,66	8112,30	18602,37	289,73	
Erro, Padrão	0,00	0,03	0,05	0,00	0,06	0,42	0,19	0,90	2,10	35,22	35,23	532,60	1221,31	19,02	
Total na planta															
Média	5,17	14,59	4,30	0,67	13,89	732,40	480,55	500,58	4167,54	90898,60	29823,86	64814,90	138701,41	3521,92	21723,42
Máximo	19,58	155,08	10,88	1,99	34,18	2273,94	2509,87	1160,70	16611,36	178382,55	61920,75	110866,11	282122,27	13041,41	98727,67
Mínimo	0,33	0,24	0,17	0,06	2,59	155,08	30,67	168,64	1079,03	21884,44	13131,14	29302,60	73208,33	1178,33	1488,40
Des, Padrão	3,91	32,00	2,29	0,46	6,27	336,30	498,57	170,09	2354,19	18637,37	7844,28	14513,03	33791,75	1173,59	18615,80
Erro, Padrão	0,26	2,10	0,15	0,03	0,41	22,08	32,73	11,17	154,56	1223,60	515,00	952,83	2218,54	77,05	1222,19

Vários trabalhos (AMARAL SOBRINHO et al. 1992; GIMENO-GARCIA, 1996; LAMBERT, 2007; ZOFFOLI et al., 2013; SANTOS et al., 2002; SANTOS et al., 2003) tem demonstrado que os adubos minerais, principalmente, os fosfatados, ou em formulações N-P-K de plantio, concentradas em fósforo, podem apresentar Cd, pois, as rochas que dão origem aos fertilizantes fosfatados, em geral, contem Cd em sua composição (BIZARROI et al., 2008). Em estudo realizado em Alberta, Manitoba e Saskatchewan no Canadá foi investigado a biodisponibilidade do cádmio e zinco nos solos após a aplicação de fertilizantes fosfatados contendo esses dois metais. Os adubos fosfatados aumentaram a concentração de Cd biodisponível no solo em relação ao controle em 87%, em experimento de campo. O aumento da taxa de aplicação de fertilizantes contendo mais Cd determinaram concentrações mais elevadas de Cd biodisponível (LAMBERT et al., 2007).

Gimeno-Garcia (1996), avaliando as concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn em diferentes fertilizantes inorgânicos (uréia, superfosfato, sulfato de ferro e sulfato de cobre) e em pesticidas (dois herbicidas e um fungicida), em áreas de cultivo de arroz ao norte do Parque Natural da Albufera (Valência, Espanha), observaram que o superfosfato era o fertilizante que continha as maiores concentrações de Cd, Co, Cu e Zn como impurezas. O sulfato de cobre e o sulfato de ferro tinham as concentrações mais significativas de Pb. Além disso, os três pesticidas analisados apresentavam Cd, e as concentrações mais elevadas de Fe, Mn, Zn, Pb e Ni foram encontradas nos herbicidas.

Em outro estudo, realizado por Santos et al. (2003), avaliou-se a concentração de metais pesados no solo e nas plantas de feijão-de-vagem (*Phaseolus vulgaris* L.) sob diferentes sistemas de preparo do solo, no município Paty do Alferes na região Serrana do RJ, e a concentração de alguns metais pesados nos agroquímicos usados na cultura. Os resultados mostraram que o fungicida Peprosan foi o que apresentou as maiores concentrações (em mg kg⁻¹) de Cu (209,36), Zn (21,49), Mn (8,40), Ni (213,3), Cd (29,1), Pb (365,7) e Co (14,9). Esses metais também foram detectados em outros produtos.

Assim, pode-se inferir que as quantidades acumuladas de Cd no tomate podem estar associadas à carga aplicada por fontes antropogênicas, como apresentado na Figura 12B. O aporte de Cd pelos adubos minerais foi inferior à extração desse elemento pelas plantas de tomate. A contribuição dos adubos minerais correspondeu a 20% do total extraído pelas plantas de tomate, demonstrando que o adubo orgânico também contribuiu para a acumulação de Cd pelas plantas de tomate (Tabela 15).

Kloke et al. (1984) estimam que as concentrações de Cd fitotóxicos encontram-se na faixa de 5-10 mg kg⁻¹ em espécies vegetais sensíveis, contudo Macnicol & Beckett, (1985) observaram como críticos níveis de Cd variando de 10-20 mg kg⁻¹.

É importante ressaltar que houve um expressivo enriquecimento de Cd no solo na área de estudo, principalmente, para os grupos G1 e G2 conforme descrito no Capítulo I, nas Tabela 10 e Tabela 11. Conforme discutido, anteriormente, as principais fontes antropogênicas que contribuíram para o enriquecimento de Cd foram às adubações orgânica e mineral. Entretanto, verifica-se que a quantidade aportada pela adubação mineral representa apenas 20% da quantidade extraída pelas plantas de tomate. Geralmente, a origem desse metal muito tóxico são os adubos fosfatados solúveis (CARNELO et al., 1997; THAWORNCHASIT & POLPRASERT, 2009; WU, et al., 2012), que ao serem aplicados ao solo reduzem o pH para valores em torno de 2,0. Nessas condições de acidez elevada, o Cd presente no adubo é solubilizado totalmente Amaral Sobrinho et al., (1992 e 1996), tornando-se biodisponível. Contudo, o adubo orgânico (cama de aviário) tem alto conteúdo de celulose (maravalha) e alta relação C/N, e é aplicado “fresco” (não curtido) e apenas em cobertura sem incorporação, dessa forma podemos supor que a quantidade aportada via adubação mineral, possivelmente, encontrava-se mais fitodisponível, sendo, preferencialmente, absorvida pelas plantas de tomate. Como a extração pelas plantas de tomate foi cerca de cinco vezes superior ao aporte pela

adubação mineral, possivelmente, houve aporte também da adubação orgânica e/ou do Cd fitodisponível do solo antes do plantio. Ou seja, o Cd de origem antropogênica (principalmente originário de adubo fosfatado solúvel e provavelmente em menor proporção da cama de ave) foi extraído pelas plantas de tomate. Dessa forma, o Cd remanescente (estritamente relacionado aos óxidos de Fe/Al) apresenta características predominantemente litogênicas, conforme apresentado no Cap 1. Acrescenta-se que as perdas do Cd presente no adubo orgânico, pela baixa solubilidade e alta relação C/N, e o Cd presente na camada superficial foram transportados pela enxurrada e depositados nos pontos de menor declividade (relevo suave ondulado). Dessa forma, podemos explicar a relação estreita e positiva do Cd com o conteúdo de AIT e FeT, principalmente no G1 (Cap I).

Como já mencionado anteriormente, o conteúdo acumulado de Pb na raiz não foi apresentado pois, em mais de 60% das raízes analisadas este encontrava-se abaixo do limite de detecção (LD). Provavelmente, esses resultados estão relacionados com a baixa disponibilidade desse elemento no solo como pode ser verificado nas tabelas 9, 10 e 11. A relação entre os teores biodisponíveis e pseudototais (PbBT) foi baixa. Todavia, o acumulado médio foi de 0,134 mg no tecido de caule, 0,344 mg no tecido de folha e 0,157 mg no tecido de fruto (Tabela 15).

Bertoli et al. (2012) pesquisando a distribuição de chumbo em plantas de tomate desenvolvidas em solução nutritiva verificaram que a maior acumulação ocorria nas raízes, depois no caule, sendo a menor acumulação verificada nos frutos. Os teores acumulados de chumbo neste estudo foram superiores aos encontrados na província de Zhejiang-China, onde foi analisado a distribuição de metais pesados em 97 amostras de vegetais incluindo tomate e 202 amostras de solo. Verificou-se que a concentração de Pb, nas amostras de tomate variavam de 0,011- 0,04 mg kg⁻¹ massa seca (YE et al., 2016).

Alghobar & Suresha (2015) avaliaram os níveis de metais pesados em solo e plantas de tomate que receberam: a aplicação de águas residuárias; água de esgoto; água tratada em comparação com a água subterrânea. Observaram que, o teor acumulado nas folhas de tomate não apresentava diferença estatísticas em função do tipo de água fornecida e, que a concentração média de Pb nas folhas de tomate variou de 12 a 13 mg kg⁻¹. Sabe-se que, em muitas espécies de plantas, dentre as quais o tomateiro, o chumbo acumula-se, preferencialmente nas raízes, tendo baixa translocação para a parte aérea (ELTROP et al., 1991; BHARTI & SINGH, 1993) o que não ocorreu no presente trabalho.

Lima et al. (2009), avaliaram os teores e translocação de Pb em hortaliças cultivadas em solo contaminado por resíduos de baterias. Verificou-se maior acumulação nas raízes, inclusive para o tomateiro (405,5 mg kg⁻¹). No caule e folha os valores acumulados foram 40,3 e 9,95 mg kg⁻¹, respectivamente.

Verifica-se para o Pb uma contribuição da adubação mineral e orgânica, porém a extração da planta foi inferior ao aporte pela adubação mineral (Figura 13 B).

Em estudo realizado por Valle, (2012) foi observado a presença de As, Cd e Pb em diferentes fertilizantes e corretivos agrícolas comercializados no Brasil, os teores dos metais pesados encontrados nas amostras dos fertilizantes estudados por Valle, estavam dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (Instrução Normativa n^o 27) e variaram de <LD a 2536 mg kg⁻¹ para As, de 1 a 156 mg kg⁻¹ para Cd e de 3,9 a 4100 mg kg⁻¹ para Pb.

No presente trabalho também foi observado teores de Pb nos fertilizantes minerais e adubos orgânicos usados na cultura do tomate (Tabela 15), porém as concentrações encontradas foram inferiores às descritas acima. Conforme discutido anteriormente, o Pb (Capítulo 1) apresentou um enriquecimento no solo, principalmente no grupo G1, também observado nos grupos G2 e G3 (Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12). Verificou-se que PbIP apresentava uma relação estreita e positiva com o conteúdo de AIT e FeT como representado na Figura 4C.

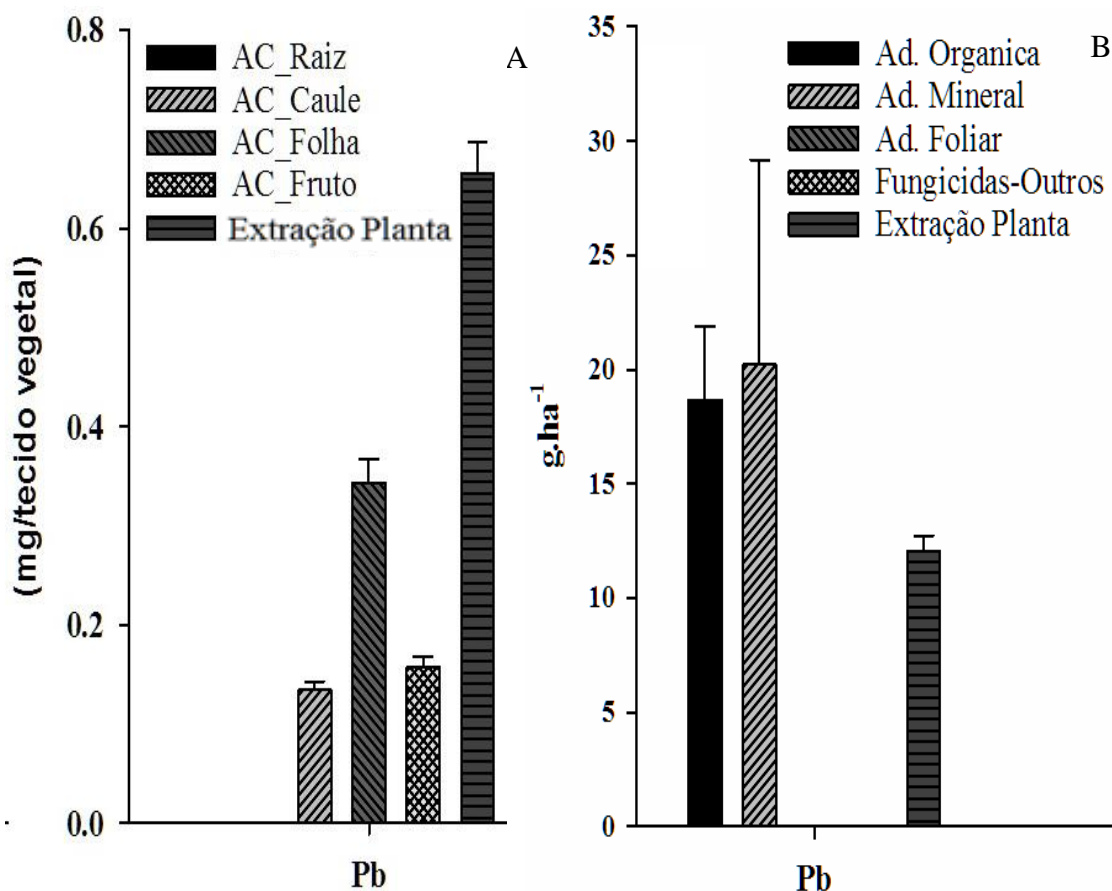


Figura 13: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Extração da Planta) do Pb (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Pb em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta=Extração Total Planta (B).

Cabe, novamente, ressaltar que as amostras do G1 estão situadas em relevo variando de ondulado a forte ondulado, com cultivo realizado a favor da pendente, o que favorece a erosão superficial do solo e o transporte dos adubos fosfatados pela enxurrada, expondo o horizonte subsuperficial com características da sua fração argila mais próxima do material de origem rico em óxidos de Fe e Al (TUPINAMBÁ et al., 2012).

O conteúdo médio acumulado na raiz de Cr foi de 0,014 mg no tecido de raiz e no caule não foi apresentado pois, mais de 60% das raízes analisadas encontravam-se abaixo do limite de detecção. Os maiores valores acumulados também foram encontrados nas folhas, com valores médios e máximos de (0,093 e 0,629 mg) no tecido de raiz, respectivamente. O acumulado no fruto máximo foi de (0,432 mg) no tecido do fruto (Tabela 15).

Os resultados encontrados por Singh et al. (2004) diferem dos encontrados neste estudo para a distribuição desse metal nas plantas de tomate. Observaram que, o acúmulo dos metais Cr e Fe nas plantas de tomate cultivadas em lamas de curtume seguiu a seguinte ordem: raízes> brotações> folhas, há 30 dias de cultivo. No entanto, a 60 e 90 dias de cultivo, a ordem de acumulação encontrada foi: raízes> folhas> brotos. O menor acúmulo, de ambos os metais, foi encontrado no fruto que variou de 6,26-23,36 mg kg⁻¹ de Cr e 21,63-83,16 mg kg⁻¹ de Fe.

Esses valores são bem maiores aos observados neste estudo tanto para o Cr como para o Fe no fruto.

Al-hwaiti & Al-khashman (2015), avaliaram a contaminação por metais pesados em solos e vegetais (tomate e pimenta) cultivados utilizando fosfogesso (resíduo produzido pela

indústria de fertilizantes fosfatados), que tem concentrações relativamente elevadas de alguns metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, V e Zn). Observaram que as concentrações de Cr variaram de 0,05 a 0,08 mg kg⁻¹ e de 0,05 a 0,07 mg kg⁻¹ nos frutos de tomates e pimentas verdes, respectivamente. Essas concentrações foram ligeiramente inferiores as encontradas nos tomates e pimentas verdes cultivados no solo de controle (cada 0,08 mg kg⁻¹) e foram, significativamente, mais baixos do que os limites SEPA para Cr (0,5 mg kg⁻¹). As concentrações encontradas por estes autores, são mais próximas das obtidas nesse estudo. Os níveis tóxicos de Cr relatados por Macnicol & Beckett (1985) são muito mais amplos e variam de 1 a 10 mg kg⁻¹.

De forma similar ao Pb, neste trabalho foi observado para o Cr uma maior contribuição da adubação mineral e orgânica, porém a extração da planta foi inferior ao aportado pelas adubações, como pode ser observado na (Figura 14 B). Nesse sentido, Schmidt et al. (2013) avaliaram 14 amostras de adubos orgânicos, sendo 13 camas de ave e uma de composto orgânico quanto aos teores dos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn) utilizados na adubação de olerícolas cultivadas no Vale dos Sinos-RS. Observaram que o teor de cromo total nas amostras de cama de aves das áreas de cultivo orgânico variou de 7,8 mg a 618,1 mg kg⁻¹ e no composto orgânico, o teor de Cr foi 58 mg kg⁻¹. Das 13 amostras de cama de aves das áreas de cultivo organomineral, três apresentaram teores de Cr acima do limite de 200 mg kg⁻¹.

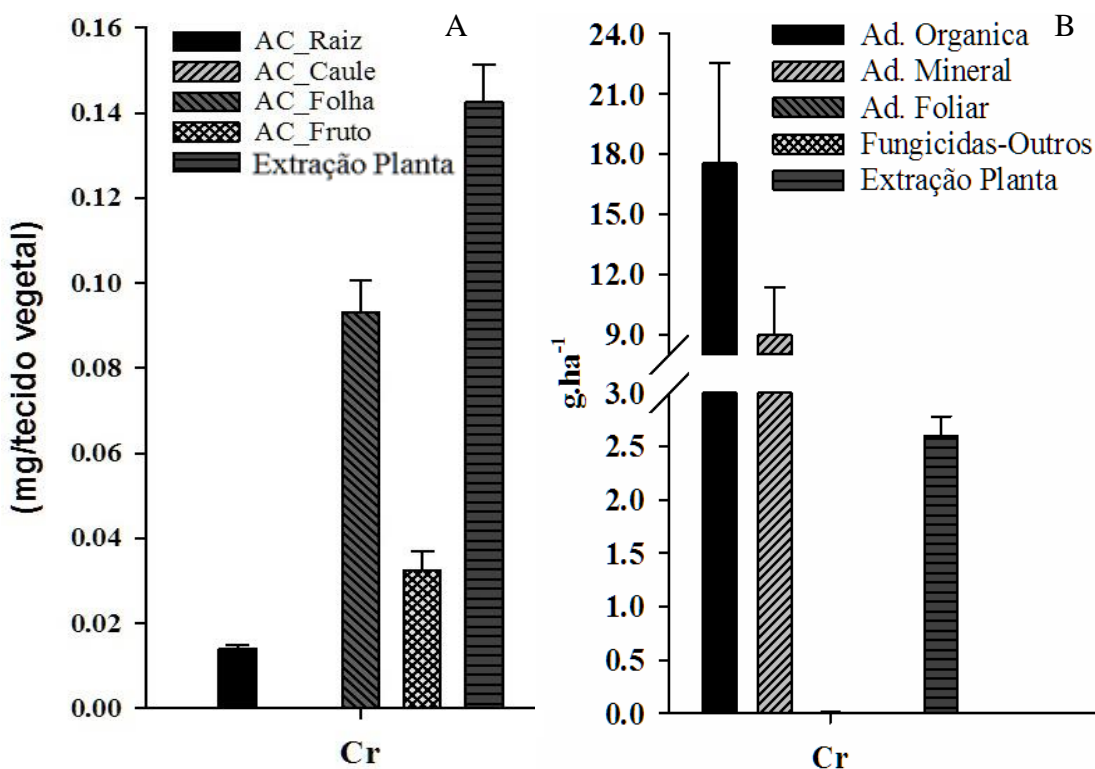


Figura 14: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cr (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cr em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).

Já as concentrações de Cr observados na cama de aves analisadas no presente trabalho foram bem inferiores à observada pelo autor supracitado. Dentre os fertilizantes orgânicos a farinha de ossos foi a que apresentou a maior concentração de Cr (37,80 mg kg⁻¹). Este elemento apresentou um empobrecimento no solo visto que o IP determinado foi menor que 1, em toda a

área de estudo, como descrito no Cap 1 nas tabelas 9, 10 e 11. As maiores quantidades acumuladas de Cu ocorreram nas folhas das plantas de tomate (Tabela 15). As quantidades máximas e mínimas acumuladas foram de 22,58 mg no tecido de folha e 192,64 mg no tecido de folha, respectivamente.

Martins & Mourato (2006) estudando o efeito do excesso de Cu nas raízes e folhas de tomateiro, tratadas com soluções nutritivas contendo diferentes concentrações de Cu: 0,0001 (controle), 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 e 0,35 mM, fornecidas como CuSO₄, verificaram que o Cu apresentou uma maior acumulação nas raízes do que nas folhas. Em outro estudo (AL-HWAITI & AL-KHASHMAN, 2015), cultivaram tomateiro submetido a fontes diferentes de irrigação e observou-se teores nas folhas variando de 27 a 33 mg kg⁻¹ na massa seca, valores bem próximos aos encontrados nesse estudo. O maior acúmulo de Cu foi verificado nas folhas e está, possivelmente, relacionado com as frequentes pulverizações com fungicidas, realizadas na cultura do tomateiro, que tem como princípio ativo esse metal. Do total acumulado na planta, 88% encontra-se nas folhas do tomateiro (Tabela 15 e Figura 15 B). O aporte de cobre decorrente de Fungicidas-Outros é o mais expressivo e equivale a 60% do total extraído pelas plantas de tomate. A absorção via foliar, de uma maneira geral, é mais eficiente do que a aplicação no solo, pois neste ambiente as reações de adsorção específica e precipitação drenam o Cu biodisponível para a fase sólida (SPOSITO, 2008).

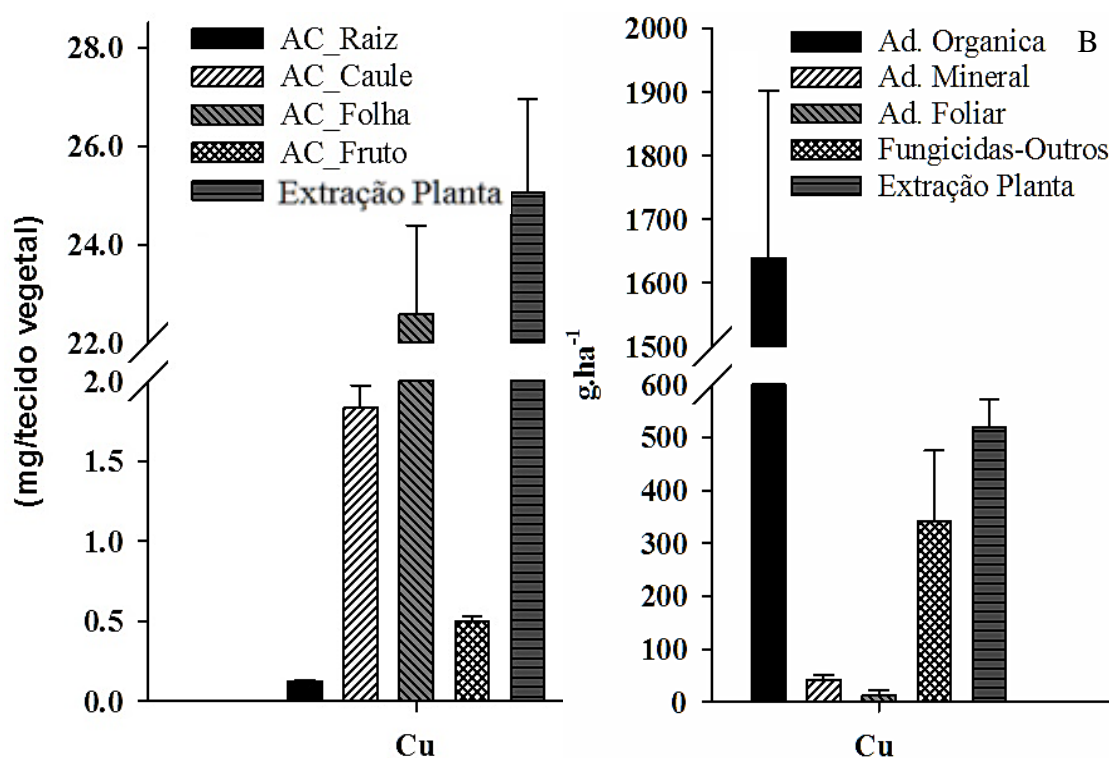


Figura 15: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cu (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cu em relação às adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).

Conforme discutido, anteriormente, foi observado um enriquecimento de Cu no solo, principalmente, no G3 com valor médio cerca de 4,39 vezes o valor de referência (CuIP = 4,39) para a região serrana (Tabela 12 e Figura 7). Este enriquecimento no G3, provavelmente, é decorrente de dois fatores: o primeiro está relacionado com a carga de agroquímicos. A quantidade extraída pelas plantas de tomate corresponde a apenas a 25% do total aportado pelos agroquímicos (Figura 15, B) aplicados na região de estudo; o segundo fator está associado ao

transporte de Cu do solo e dos agroquímicos aplicados nas áreas de maior declividade onde se concentram as amostras que compõem os grupos G1 e G2.

O Zn apresentou quantidades acumuladas médias para o caule e a folha de 6,71 mg no tecido de caule e 7,44 mg no tecido de folha, respectivamente. Entretanto, nas raízes foi de 0,99 mg no tecido de raiz e no fruto de 3,98 mg no tecido de fruto. Essas quantidades foram maiores do que as acumuladas para o Cu (Tabela 15)

Menga et al. (2016) analisaram as concentrações de metais pesados em diferentes partes comestíveis de diferentes vegetais amostrados em áreas que usam águas residuárias para irrigação. Em todos os vegetais amostrados, a concentração de Zn e Cu foram as mais elevadas: 23,46 mg kg⁻¹ para Zn, e 39,02 mg kg⁻¹ para Cu, respectivamente. Sendo que, o teor de Cu no tomate, foi superior ao valor de 17,95 mg kg⁻¹ analisado em uma área suburbana da cidade de Varanasi, nas planícies orientais do Ganges da Índia (Singh et al., 2010), mas inferior ao valor de 201.75 mg kg⁻¹ relatado em uma área suburbana de Zhengzhou, província de Henan, China (LIU et al., 2006).

No presente estudo, as concentrações máximas observadas para Zn e Cu no fruto de tomate foram de 14,40 mg kg⁻¹ e 2,42 mg kg⁻¹, respectivamente. Estas concentrações estavam abaixo do encontrado por estes autores.

Os principais aportes de Zn foram efetuados pelas adubações orgânica e mineral. Entretanto, a cama de aviário (adubo orgânico) tem alto conteúdo de celulose (maravalha) e alta relação C/N, e é aplicado “fresco” (não curtido), dessa forma podemos inferir que a quantidade aportada via adubação mineral, possivelmente, encontrava-se mais biodisponível, sendo, preferencialmente absorvida pelas plantas de tomate (Tabela 16 e Figura 17 B). A quantidade extraída de Zn pelas plantas de tomate equivale apenas a 0,11% da quantidade total aportada pela adubação mineral (Figura 17, B). Estes resultados indicam um elevado excedente de Zn. Da mesma forma que o observado para o Cu, para o Zn também houve enriquecimento no solo, principalmente, nas amostras do grupo G3 com valor médio cerca de 3,61 vezes o valor de referência (ZnIP=3,61) (Tabela 12). Esse maior enriquecimento no G3 deve-se a este excedente, como também a acumulação deste elemento transportado das áreas de maior declividade onde estão localizadas as amostras dos grupos G1 e G2 conforme discutido, anteriormente.

Seguindo a mesma tendência do Cu, o Mn também apresentou a maior quantidade acumulada nas folhas (30,21 mg/tecido de folha), muito superior ao observado para as raízes (0,48 mg/tecido de raiz), caule (23,21 mg/tecido de caule) e de fruto (1,24 mg/tecido de fruto) (Tabela 15). Ressalta-se que a quantidade extraída de Mn pelas plantas de tomate foi muito próxima a quantidade aportada através da aplicação de fungicidas (Figura 18B). Conforme já discutido, quando um metal é aplicado nas folhas a absorção via abertura estomatal não apresenta barreiras, entretanto, quando aplicado via solo uma série de barreiras determinadas pelas reações de adsorção e precipitação drenam o Mn solúvel para a fase sólida reduzindo a sua biodisponibilidade. Deve-se ressaltar ainda, que parte destes metais podem estar aderidos superficialmente às folhas e não necessariamente no tecido foliar, visto serem oriundos de pulverizações foliares.

Observou-se incremento, com ajuste linear ao longo do cultivo exceto para o Mn que foi quadrático. As maiores exigências nutricionais do tomateiro foram de K, N e Ca para os macronutrientes e de Fe, Zn e Mn para os micronutrientes. Nas raízes, os resultados foram muito semelhantes (com exceção do Ca) e verificou-se também que o Cu se acumulou mais fortemente nas raízes do que nas folhas (DE MELLO et al., 2011). O Ni também apresentou valores mais altos acumulados nas folhas. A quantidade acumulada média nas folhas foi de 0,109 mg no tecido de folha e com máximo de 1,10 mg no tecido de folha. Nas raízes, caule e no fruto as quantidades médias acumuladas foram de 0,015; 0,025, e 0,007 mg no tecido

vegetal, respectivamente (Figura 16, A). A quantidade extraída pelo tomate foi inferior ao aporte pela adubação causando um enriquecimento de Ni.

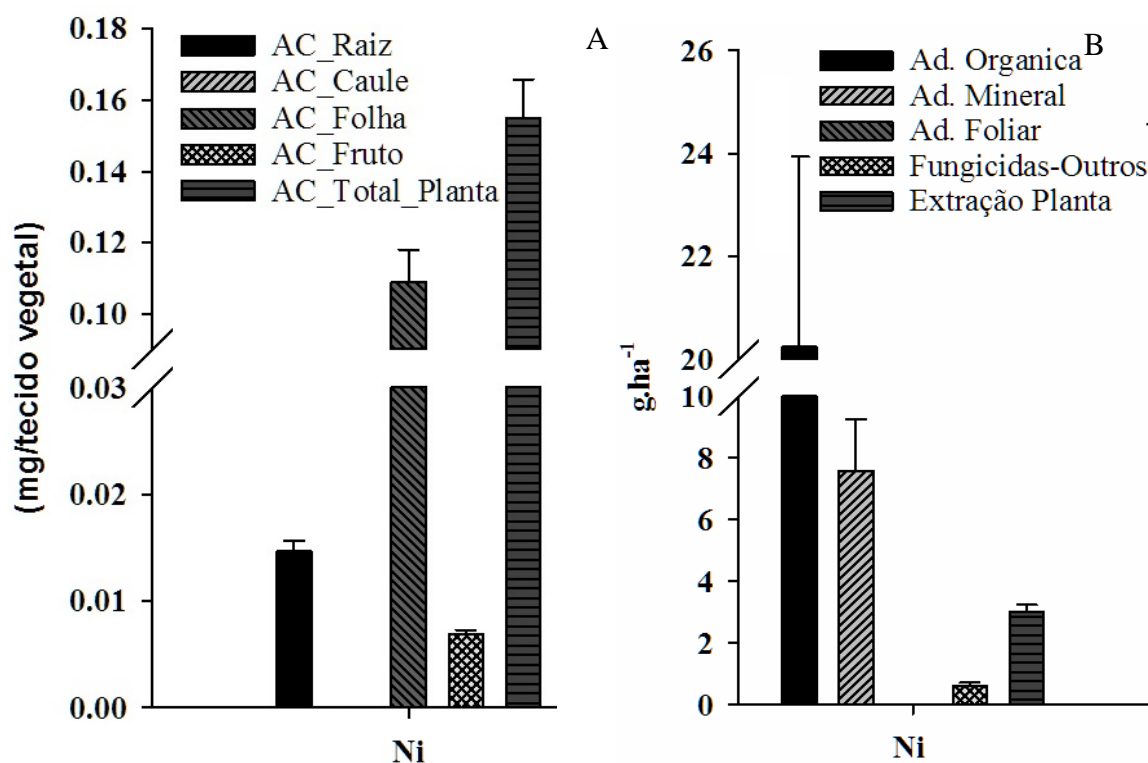


Figura 16: Representação gráfica das médias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Ni (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Ni em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).

Conforme discutido no Cap 1, as amostras do G3 foram as que apresentaram o NiIP mais elevados. Esse enriquecimento, provavelmente, teve as mesmas razões explicadas anteriormente. Segundo Brooks (1980) e Welch (1981) plantas cultivadas em solos não contaminados apresentaram teores foliares que variam entre 0,05 e 5 mg kg⁻¹ de Ni. E os teores adequados para o suprimento das plantas variam de 0,01 a 10 mg kg⁻¹.

De uma maneira geral nesse estudo, observou-se que os teores dos elementos P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn encontram-se na maioria das plantas analisadas acima da faixa considerada adequada para as plantas. Alguns elementos ultrapassaram os limites de fitotoxicidade, como é o caso do Mn, Cu e Zn. Entretanto, o Cd, Pb, Co e Cr não ultrapassaram os limites considerados fitotóxicos. O maior acúmulo de nutrientes e metais pesados ocorreu nas folhas do tomateiro e os menores foram encontrados nos frutos, com exceção para o P e K. Provavelmente, esses valores mais elevados estão relacionados com aporte de agroquímicos na cultura do tomate na área de estudo, principalmente, a adubação mineral e as pulverizações com fungicidas.

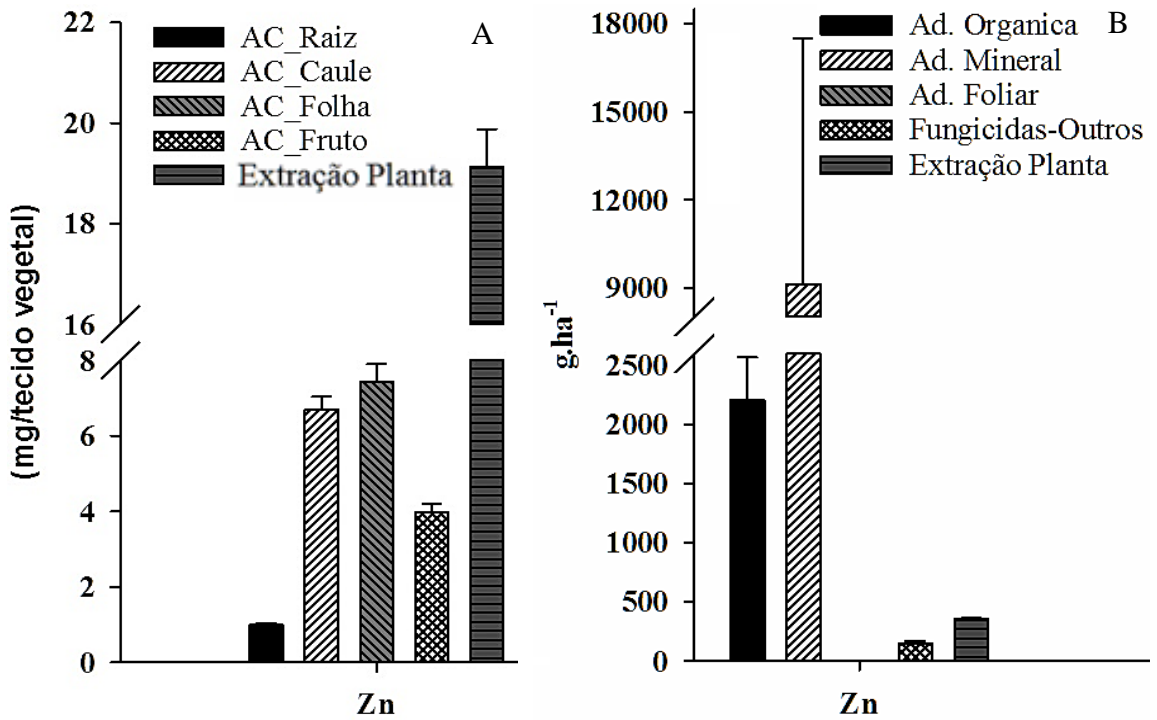


Figura 17: Representação gráfica das medias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Cu (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Cu em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).

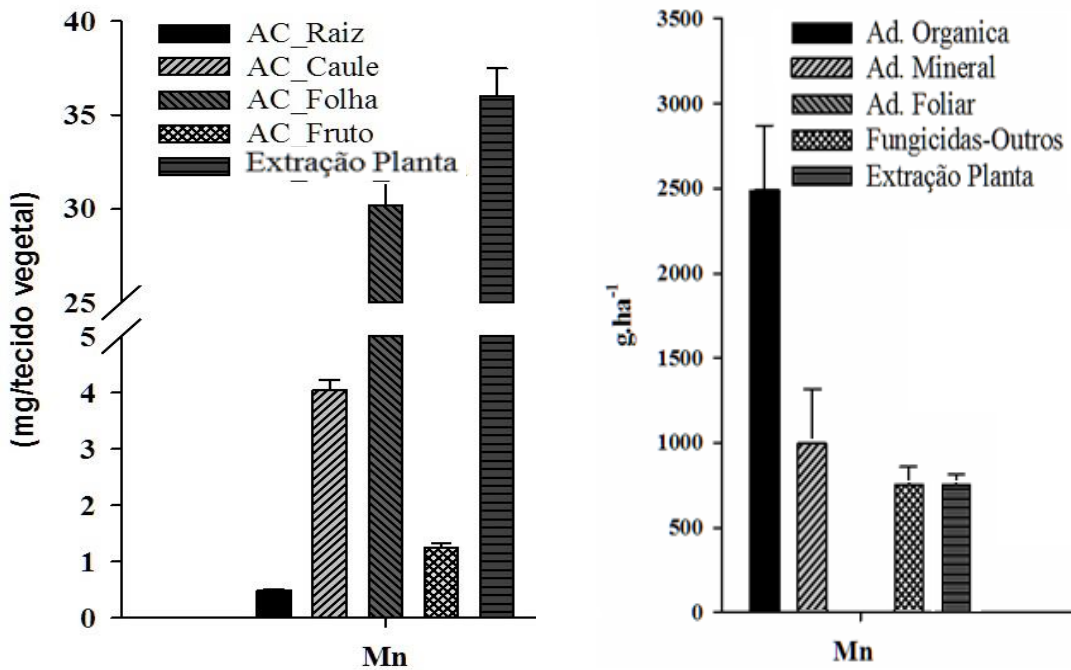


Figura 18: Representação gráfica das medias do acumulado em (Raiz, Caule, Folha, Fruto e Total Planta) do Mn (A), e os valores médios do aporte antropogênico do Mn em relação as adubações orgânicas, mineral, Fungicidas-Outros e Extração da Planta = Extração Total Planta (B).

4.3.3 Correlação de Pearson

A Tabela 18 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson e as respectivas significâncias entre o acumulado total na planta (AP) para os elementos: Ni; Co; Cr; Cd; Pb; Mn; Cu; Zn; Fe; Mg; Ca; Al; P, e K com os atributos do solo: Ca^{+2} ; Mg^{+2} ; H+Al; Al^{+3} ; SB; CTC a pH 7,0; pH, matéria orgânica (M.O); P assimilável; K^{+} ; Argila (Arg); Areia (Are); silte (Silt); declividade (Decl), e o índice topográfico de umidade SAGA (TWI), e também com a massa seca de raiz (MSR), caule (MSC), folha (MSF) e fruto (MSFT). Os resultados demonstram que houve uma correlação significativa e positiva entre a extração de metais pesados e de nutrientes pelas plantas do tomate. Provavelmente, se deve as características químicas semelhantes entre os metais pesados e os elementos que apresentam função biológica conhecida nas plantas. Uma vez que, os mecanismos de absorção e translocação podem também atuar sobre os metais pesados.

O Ni acumulado nas plantas de tomate apresentou correlações positivas e altamente significativas com: o Cr (0,39**); Mg (0,38**); Fe (0,31**); K (0,28**), e P (0,20**) acumulado nas plantas de tomate e correlações negativas com alguns atributos do solo como: CTC (-0,18**), K (-0,13*) e Mg^{2+} trocável no solo (-0,18**).

O Co acumulado na planta apresentou correlação negativa com: AlAP (-0,27**); Al^{3+} trocável (-0,16*); K^{1+} (-0,17**) trocável no solo e com a declividade (-0,26**), ou seja, quanto maior a declividade, menor o acumulado total de CoAP nas plantas de tomate. Correlações positivas do Co acumulado nas plantas foram identificadas com o MgAP (0,44**) e o FeAP (0,24**) acumulado na planta, da mesma forma como foi observada para o Ni, e com a concentração de P (0,39**) e teor de Argila (0,22**) e pH (0,21**) do solo.

O CoAP apresentou uma correlação negativa e altamente significativa com o teor no solo, mostrando que, possivelmente, o conteúdo acumulado pode ter origem de outra fonte

Tabela 18: Correlação de Pearson, entre o acumulado total na planta (AP) dos elementos (Ni, Co, Cr, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, Al, P, K) com as variáveis de atributos do solo (Decl, TWI, Na Ca, Mg, H+Al, Al, SB, CTC, pH, C, M.O, P, K, Arg, Are, Silt) e massa seca de raiz (MSR), massa seca de caule (MSC), massa seca de folha (MSF), massa seca de fruto (MSFT).

	Ni_AP	Co_AP	Cr_AP	Cd_AP	Pb_AP	Mn_AP	Cu_AP	Zn_AP	Fe_AP	Mg_AP	Ca_AP	AL_AP	P_AP	K_AP
Ni_AP	1,00													
Co_AP	-0,03	1,00												
Cr_AP	0,39**	0,00	1,00											
Cd_AP	0,33**	-0,16*	0,43**	1,00										
Pb_AP	0,13*	0,04	0,19**	0,42**	1,00									
Mn_AP	0,25**	0,17**	0,13*	0,26**	0,25**	1,00								
Cu_AP	0,12	0,27**	0,29**	0,05	0,16*	0,52**	1,00							
Zn_AP	0,12	-0,08	0,27**	0,51**	0,50**	0,49**	0,38**	1,00						
Fe_AP	0,31**	0,24**	0,27**	-0,02	0,16*	0,40**	0,36**	0,06	1,00					
Mg_AP	0,38**	0,44**	0,39**	0,25**	0,42**	0,39**	0,39**	0,34**	0,49**	1,00				
Ca_AP	0,25**	0,15*	0,41**	0,59**	0,62**	0,46**	0,30**	0,58**	0,34**	0,69**	1,00			
AL_AP	0,25**	-0,27**	0,34**	0,15*	0,28**	0,10	-0,05	0,22**	0,34**	0,12*	0,31**	1,00		
P_AP	0,20**	-0,02	0,35**	0,46**	0,51**	0,28**	0,15*	0,48**	0,09	0,39**	0,50**	0,22**	1,00	
K_AP	0,28**	-0,08	0,33**	0,39**	0,55**	0,26**	0,18**	0,46*	0,09	0,44**	0,47**	0,27**	0,81**	1,00
MSR	0,17*	0,40**	0,18**	-0,03	0,12	0,14*	0,12	0,04	0,39**	0,41**	0,21**	-0,10	0,15*	0,10
MSC	0,20**	0,35**	0,24**	0,28**	0,41**	0,27**	0,28**	0,52**	0,24**	0,67**	0,58**	0,08	0,26**	0,32**
MSF	0,35**	0,13*	0,40**	0,53**	0,57**	0,53**	0,28**	0,54**	0,42**	0,69**	0,89**	0,42**	0,49**	0,48**
MSFT	0,20**	-0,10	0,31**	0,33**	0,44**	0,19**	0,10	0,39**	0,05	0,34**	0,34**	0,23**	0,90**	0,82**
Decl	0,01	-0,26**	-0,02	-0,06	0,07	0,12	-0,03	0,16*	0,11	-0,10	-0,02	0,27**	0,08	0,11
TWI	0,11	0,10	-0,01	0,15*	-0,12	0,06	-0,05	-0,09	-0,05	0,20**	0,05	-0,15*	-0,11	-0,06
Ca ²⁺	-0,03	0,42**	-0,16*	-0,15*	-0,21**	0,04	-0,01	-0,21**	0,06	0,20**	-0,04	-0,29**	-0,21**	-0,19**
Mg ²⁺	-0,18**	-0,27**	-0,14*	-0,16*	-0,01	-0,14*	-0,17**	0,10	-0,22**	-0,21**	-0,10	0,23**	-0,01	0,09
H+Al	-0,09	-0,02	-0,10	0,32**	0,21**	0,19**	-0,01	0,31**	-0,01	0,00	0,16*	-0,21**	0,02	0,01
Al ³⁺	-0,01	-0,16*	-0,01	0,15*	0,29**	0,00	-0,05	0,16*	-0,08	-0,10	0,05	0,13	0,08	0,17**
SB	-0,19**	0,12	-0,20**	-0,20**	-0,14*	-0,05	-0,17**	-0,13	-0,13	-0,02	-0,07	-0,07	-0,14*	-0,10
CTC	-0,18**	0,05	-0,20**	0,19**	0,12	0,15*	-0,10	0,22**	-0,08	-0,01	0,11	-0,23**	-0,05	-0,04
pH	0,00	0,21**	-0,02	-0,27**	-0,17**	-0,15**	0,00	-0,22**	0,08	0,19**	-0,02	-0,02	-0,14*	-0,09
M.O	0,07	-0,14*	0,01	0,09	-0,05	-0,04	-0,02	-0,05	0,07	0,01	0,00	-0,08	0,02	-0,01
P	-0,10	0,39**	-0,11	-0,07	-0,18**	0,02	-0,04	-0,07	-0,08	0,04	-0,02	-0,19**	-0,05	-0,12
K ¹⁺	-0,13*	-0,17**	0,02	0,11	0,11	0,00	-0,16*	-0,04	-0,11	-0,19**	0,04	0,04	0,10	0,00
Arg	-0,04	0,22**	0,01	-0,02	0,00	0,13*	0,12*	0,01	0,29**	0,24**	0,03	-0,29**	-0,06	-0,07
Are	0,03	0,08	-0,03	-0,03	0,04	-0,02	-0,04	-0,09	-0,12	0,02	0,06	0,06	0,06	0,08
Silt	0,03	-0,45**	0,03	0,04	-0,03	-0,13	-0,15*	0,12	-0,24**	-0,35**	-0,10	0,36**	0,07	0,04

**valores significativos a 1% de probabilidade; *valores significativos a 5% de probabilidade.

antropogênica pois como apresentado na (Tabela 15) alguns defensivos contêm na sua composição o Co (Tabela 16).

Observou-se que o Cr acumulado na planta apresentou correlação positiva e significativa com maioria dos metais pesados e nutrientes avaliados que variaram de (0,13* a 0,43**), exceto para o Co. Correlações negativas foram observadas com Ca^{2+} , Mg^{2+} e CTC.

Da mesma forma que observado neste estudo, resultados encontrados por Erba et al., 2013 obtiveram elevados coeficientes de correlação de Pearson entre os metais pesados e nutrientes analisados em plantas de tomate, em particular, o P. Este nutriente foi positivamente correlacionado com todos os outros minerais, com exceção ao Ca. Os níveis de metais, como Fe, Cu e Zn foram significativamente correlacionados entre si.

Rivero et al., (2003) também encontraram resultados semelhantes quando avaliaram as concentrações de Na, K, Rb, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn e Mn em oito cultivares de batata tradicionais, e recentemente importadas colhidas em Tenerife. Os resultados mostraram através da matriz logarítmica de dupla correlação que os metais pesados considerados no estudo (Fe, Cu, Zn e Mn) apresentaram correlação significativa com todos os metais estudados. Os metais alcalino-terrosos (Ca e Mg) e K apresentaram correlação significativa com todos os metais pesados, exceto Na. Dentre as correlações as que mais se destacaram foram: Cu-Zn, Fe-Zn, Mg-Zn e Ca-Fe, com coeficientes de correlação relativamente elevados ($r > 0,5$).

No estudo realizado por Liñero et al., (2015), observou-se também fortes correlações positivas entre a maioria dos elementos absorvidos pelas plantas de tomate. Os resultados apontaram para a formação de dois grupos de elementos altamente correlacionados: Na, Fe, Co, Al, V, Cr, As, T e Pb, por um lado, e Ca, Mg, Mn, Sr, Ba e Cd, do outro. Ressalta-se que os elementos do primeiro grupo ficaram acumulados principalmente nas raízes e, conseqüentemente, houve uma menor translocação para parte aérea. Também foram encontradas correlações muito fortes e positivas entre Al e V (0,86), V e Fe (0,86), Al e Fe (0,81) e V e Cr (0,81). Quanto aos elementos do segundo grupo, incluídos os elementos alcalinos terrosos, houve um maior acúmulo nas folhas. As características químicas semelhantes desses elementos explicam as fortes correlações entre Sr, Ba e Ca (Sr-Ba, $r = 0,74$; Sr-Ca, $r = 0,48$; Ca-Ba, $r = 0,48$) devido apresentarem os mesmos mecanismos de acumulação e translocação nas plantas de tomate.

Pandey (2016) também observou correlações positivas entre metais pesados em solos e absorvidos por cana-de-açúcar irrigada utilizando efluentes industriais de fábricas de papel em 10 áreas rurais do distrito Udham Singh Nagar, Uttarakhand, Índia. Os resultados apresentados indicam forte correlação positiva ($r > 0,5$) entre Cr-Cu-Pb-Cd-Zn, Cu-Pb- Zn-Cd e Pb-Cd- Zn e Zn-Fe. Apenas o Fe mostrou correlação negativa com Cr. Estes resultados sugerem que Cr, Cu, Pb, Cd e Zn são de origem comum (efluente industrial), sugerindo que a carga antropogênica contribuiu para o aporte de metal pesado em terras cultivadas nas áreas rurais desta região.

A extração de Cd pelas plantas de tomate apresentou correlação negativa significativa com pH e as bases trocáveis do solo, e correlações positivas e altamente significativas com KAP (0,39**), PAP (0,46**), CaAP (0,59**) e ZnAP (0,51**) acumulados na planta. Também houve correlações positivas e significativas com outros metais e nutrientes.

Verifica-se que o CdAP juntamente, com o ZnAP apresentaram correlação positiva e altamente significativa com TWI (0,15* e 0,20**) Estes resultados demonstram que a acumulação de Zn e Cd no solo nos locais de menor declividade e maior TWI (G3) determina também uma maior absorção desses dois metais e maior acumulação pelas plantas de tomate.

Conforme relatado por Liu et al. (2003), houve uma correlação significativa entre Cd e Zn, Fe e Cu na acumulação em plantas de arroz, indicando uma interação sinérgica na absorção e translocação entre Cd e Zn, Fe e Cu. Resultados contrastantes foram observados por Dong et al. (2006) em relação às concentrações Cd, Zn, Mn, Cu, Fe nas partes da planta de tomate (raiz, caule e folhas). Observaram correlação significativa e negativa entre Cd e Mn / Fe, e correlação

positiva entre Cd e Cu. No caule houve correlação significativa e negativa entre Cd e Mn, entretanto, a correlação foi significativa e positiva entre Cd e Zn, Cu ou Fe. As correlações entre Cd e Zn, Mn e Cu também foram significativas e negativas nas raízes. Esses resultados ocorreram devidos às diferenças existentes entre: espécies, condições de crescimento, incluindo níveis de Cd e microelementos no meio, período de crescimento e temperatura.

A extração de Pb pelas plantas de tomate apresentou correlações elevadas, positivas e altamente significativas com: o K (0,55**); P (0,51**); Ca (0,62**), e Mg (0,42**). Estas correlações foram superiores às observadas para o CdAP. Verificou-se também correlação positiva entre PbAP e FeAP; PbAP e CuAP. O pH no solo apresentou correlação negativa e altamente significativa com o PbAP (-0,17**) de forma similar com o observado com o P assimilável (-0,18**).

Nouri et al., (2009) em um estudo realizado em Hame Kasi na parte central do Irã na província de Hamada foram avaliadas as concentrações de cobre, zinco, ferro e magnésio acumuladas em espécies nativas de plantas que se encontravam próximas a mina de ferro e cobre. Os resultados mostraram que a acumulação de metal por plantas diferiu entre espécies e entre os diferentes tecidos. A correlação mostrou-se significativa e positiva entre concentrações de zinco e cobre tanto nas raízes quanto na parte aérea e os teores no solo, enquanto o ferro, zinco e cobre acumulados no tecido vegetal estavam negativamente correlacionados ao fósforo do solo.

A extração pelas plantas de tomate de MnAP, CuAP e ZnAP apresentaram a mesma tendência, i.e, correlação positiva entre os demais elementos acumulados na planta, sendo que o MnAP e ZnAP tiveram correlações negativas com o pH. A argila correlacionou-se de forma positiva como MnAP e o CuAP. O FeAP correlacionou-se de forma positiva e altamente significativa com MgAP (0,49**), CaAP (0,34**) e com o conteúdo de Arg (0,29**). Os resultados encontrados neste estudo para os metais pesados (Mn, Cu e Zn), e outros nutrientes, seguiram a mesma tendência dos observados por Suárez et al. (2007). Os resultados mostraram que a maioria das correlações entre nutrientes e metais pesados foram positivas e significativas, o que indica que, quando a concentração de um nutriente ou metal pesado aumenta, a concentração do outro também aumenta. No entanto, não apresentou correlações significativas e negativas com P, Ca, Cu, Zn e Mn.

O fósforo assimilável apresentou correlações positivas com os metais pesados considerados no estudo, principalmente com Mn e Zn.

O potássio foi o metal com menor número de correlações significativas, apresentando alta correlação apenas com o Mg e fraca correlação com o Na.

Nas correlações entre os metais pesados considerados no estudo (Fe, Cu, Zn e Mn), Zn e Mn mostraram correlações significativas com todos os metais pesados.

As relações Zn-Mn e Zn-Cu são notáveis pelos seus coeficientes de correlação relativamente elevados. Os macronutrientes como MgAP, CaAP e PAP mostraram o mesmo comportamento, correlacionando-se positivamente entre si. O MgAP apresentou uma correlação positiva com o pH do solo enquanto o PAP correlacionou-se de forma negativa (-0,14**). Observou-se também que o MgAP se correlacionou de forma positiva como a Arg (0,24**).

A massa seca (raiz, caule, folha e fruto) de planta também se correlacionou de forma positiva como os metais pesados e nutrientes acumulados nas plantas de tomate. As principais exceções foram encontradas na raiz, onde não houve correlação com o CdAP, PbAP, ZnAP e CuAP (Tabela 18).

A Tabela 19 apresenta os dados da correlação de Pearson, entre o acumulado total na planta (AP) e os teores pseudototais dos metais pesados e nutrientes, CuT, ZnT, NiT, PbT, CdT, CoT, MgT, CaT, FeT MnT e AlT. Os resultados mostraram que a quantidade acumulada nas

Tabela 19: Correlação de Pearson, entre o acumulado total na planta (AP) dos elementos (Ni, Co, Cr, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, Al, P, K e Na) com os teores pseudototais (T) no solo dos elementos CrT, CuT, ZnT, NiT, PbT, CdT, CoT, MgT, CaT, FeT MnT e AlT,

	Ni_AP	Co_AP	Cr_AP	Cd_AP	Pb_AP	Mn_AP	Cu_AP	Zn_AP	Fe_AP	Mg_AP	Ca_AP	Al_AP	P_AP	K_AP
Ni_AP	1,00													
Co_AP	-0,03	1,00												
Cr_AP	0,40**	0,00	1,00											
Cd_AP	0,33**	-0,16*	0,44**	1,00										
Pb_AP	0,13*	0,04	0,19**	0,42**	1,00									
Mn_AP	0,25**	0,17**	0,13*	0,26**	0,25**	1,00								
Cu_AP	0,12	0,27**	0,29**	0,05	0,16*	0,52**	1,00							
Zn_AP	0,12	-0,08	0,27**	0,51**	0,50**	0,49**	0,38**	1,00						
Fe_AP	0,30**	0,24**	0,26**	-0,016**	0,16*	0,39**	0,36**	0,06	1,00					
Mg_AP	0,38**	0,44**	0,39**	0,25**	0,42**	0,39**	0,39**	0,34**	0,49**	1,00				
Ca_AP	0,25**	0,15*	0,41**	0,59**	0,62**	0,46**	0,30**	0,59**	0,34**	0,69**	1,00			
Al_AP	0,26**	-0,27**	0,34**	0,15*	0,28**	0,10	-0,05	0,22**	0,35**	0,13*	0,31**	1,00		
P_AP	0,20**	-0,02	0,35**	0,46**	0,51**	0,28**	0,15*	0,48**	0,09	0,39**	0,50**	0,22**	1,00	
K_AP	0,28**	-0,08	0,33**	0,39**	0,55**	0,26**	0,18**	0,46**	0,09	0,44**	0,47**	0,27**	0,81**	1,00
CrT	0,41**	-0,06	0,29**	0,13*	0,06	-0,14*	-0,30**	-0,05	-0,09	0,08	0,06	0,14*	0,04	0,13*
CuT	0,11	-0,15*	0,23**	0,08	-0,10	0,07	0,06	0,14*	-0,15*	-0,20**	-0,08	0,01	0,02	-0,07
ZnT	-0,14*	-0,19**	-0,03	0,23**	0,07	0,01	0,04	0,27**	-0,25**	-0,17**	-0,01	-0,18**	0,09	0,06
NiT	0,31**	-0,22**	0,33**	0,27**	-0,02	0,06	0,05	0,27**	-0,11	-0,06	0,05	0,13*	0,10	0,14*
PbT	-0,02	-0,04	0,13	-0,22**	0,05	-0,26**	-0,07	-0,07	0,15*	0,21**	0,04	0,38**	-0,05	0,01
CdT	0,24**	-0,29**	0,36**	0,08	-0,01	-0,16*	-0,22**	-0,03	-0,06	-0,05	-0,04	0,48**	0,10	0,09
CoT	0,02	-0,45**	0,29**	0,40**	0,28**	0,04	-0,02	0,39**	-0,21**	-0,22**	0,11	0,23**	0,32**	0,31**
MgT	-0,01	-0,30**	0,20**	0,21**	0,20**	-0,17**	-0,06	0,23**	-0,11	0,01	0,17**	0,38**	0,14*	0,20**
CaT	0,10	0,16*	0,03	-0,06	-0,17**	-0,02	-0,03	-0,09	-0,09	0,06	-0,05	-0,12	-0,01	-0,05
FeT	-0,05	-0,09	0,07	-0,04	0,29**	0,11	0,14*	0,27**	0,20**	0,16*	0,15*	0,15*	0,11	0,19**
MnT	-0,01	-0,26**	0,06	0,37**	0,14*	0,13	-0,03	0,33**	-0,25**	-0,21**	0,05	0,07	0,11	0,16*
AlT	0,15*	0,03	0,22**	-0,07	0,09	-0,10	-0,04	-0,11	0,19**	0,21**	0,08	0,34**	0,05	0,08

**valores significativos a 1% de probabilidade; *valores significativos a 5% de probabilidade.

plantas de tomate de Cr, Zn, Ni, Fe está associado com os teores pseudototais encontrados no solo, pois verificou-se uma correlação positiva entre eles. Como discutido, anteriormente, também foi observado que há uma contribuição dos agroquímicos, principalmente os fungicidas, como mencionado anteriormente.

Resultados semelhantes foram observados por Nogueira et al., (2008) avaliando os teores de Cd, Cr, Pb e Zn no solo e o acúmulo destes elementos em plantas de milho cultivadas em Latossolo Vermelho eutroférico após nove anos de aplicação de lodo de esgoto. Os resultados demonstraram que os teores de Cd, Cr, Pb e Zn no solo, obtidos pelos dois métodos de digestão (USEPA-3050 e Jackson), não apresentaram correlação com a produtividade de grãos de milho. Exceto para o Cr, observaram-se que os teores de Pb e Zn no solo correlacionaram-se de forma distinta com as quantidades acumuladas desses elementos nas plantas de tomate. As correlações entre os teores dos metais no solo e o acúmulo nas plantas já eram previstas, uma vez que as adições anuais de lodo aplicadas ao solo tenderiam a aumentar os teores disponíveis desses elementos, aumentando sua biodisponibilidade.

Carneiro et al, (2001) também observaram correlações entre teores de metais no solo e o acúmulo nas planta. No seu trabalho, analisou-se o estabelecimento de plantas herbáceas em solo contaminados com metais pesados (MP) e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares (FMAs) em oito espécies de gramíneas e uma crucífera (*Mostarda Brassica* sp.). O resultado do primeiro corte apontou, que as gramíneas foram severamente afetadas pela contaminação, e a mostarda foi pouco afetada, mostrando alta tolerância. Provavelmente, decorrente do acúmulo de metais nas plantas, uma vez que, houve uma correlação positiva significativa entre as concentrações de Zn e Cd, no solo e os teores destes elementos na parte aérea das plantas, em ambos os cortes. A correlação entre os teores de P na parte aérea das plantas e os teores de Zn, Cd e Pb no solo foi alta, consistente e inversa, fato este não observado nos teores nas raízes das plantas com inoculação. Esses resultados indicam possível efeito adverso do excesso de metais no solo na absorção/translocação de P pelas plantas e também o envolvimento das FMAs nestas interações. Foi observado também através da análise de correlação canônica uma relação altamente significativa no sistema solo-planta, positiva e fortemente relacionada com Cd, Cu e Zn. No estudo realizado por Carbonell et al., (2016), avaliando-se o aporte de metais totais e disponíveis em biosólidos modificados incorporados ao solo, bem como sua acumulação em plantas de tomateiro (*Solanum Lycopersicum* Mill L.) e posterior translocação. Os resultados também demonstraram que a produção de biomassa foi similar independentemente do tratamento, mas algumas diferenças foram encontradas nas partes aéreas das plantas quanto à acumulação de metal, enquanto que os teores de metais nos tomates foram insignificantes para todos os tratamentos, e a transferência de metais do solo para a planta seguiu a ordem: Cu (1,14-2,85) > Cd (1,33-2,17) > Zn (1,4-1,48) valores máximos e mínimos, respectivamente.

Para os elementos MgT, CaT, CuT, MnT, PbT, CdT não ocorreu correlação significativa entre os teores no solo e o acumulado na planta. Outros fatores podem estar influenciados nesse comportamento, como por exemplo aporte antropogênico ou mesmo a baixa disponibilidade de algum desses elementos no solo. Segundo (PIRES et al., 2006), a absorção dos elementos pelas plantas ocorre a partir da solução do solo, permitindo inferir que o teor total de metais pesados no solo não pode ser empregado como um indicativo da fitodisponibilidade.

4.3.4 Análise de Componentes Principais (ACP)

Foi realizada Análise de Componentes Principais (ACP) entre o total acumulado nas plantas de tomate (AP) dos metais: NiAP; CoAP, CrAP; CdAP; PbAP; MnAP; CuAP, e ZnAP e os atributos do solo, em 232 plantas.

Também foi realizada uma ACP com os dados de composição de metais (Ni; Co; Cr; Cd; Pb; Mn; Cu, e Zn) nos insumos: adubação orgânica; mineral e fungicidas-outros.

Para Análise de Componentes Principais os dados foram padronizados para média igual a 0 e variância 1, com o intuito de evitar interferências das diferentes unidades das variáveis.

Foi relacionado o CoAP com os atributos do solo: AlT; FeT; MnT; pH; H+Al, e ArgSilt; o pseudototal (CoT) e biodisponível (CoB) e o acumulado nas plantas de tomate de fósforo (PAP) e potássio (KAP) (Figura 19A).

A posição dos marcadores em relação ao eixo central (0,0) representa a significância, i.e, quanto mais distante do eixo central mais significativo; e quanto maior a proximidade entre os marcadores maior contribuição entre as variáveis analisadas.

Verificou-se que a componente 1 é responsável por 27,38% da variação acumulada (Figura 19A). O CoAP apresentou uma relação estreita e positiva com o pH, sendo que os pesos do CoAP e pH na CP1 foram mais expressivos. Entretanto, com ArgSilt e AlT a relação também foi positiva, e inferior. O CoAP apresentou uma relação estreita, porém negativa com o P e K acumulados na planta. O CoAP, praticamente, não apresentou relação com as quantidades aportadas de Co pelos insumos: adubo mineral, adubo orgânico e fungicida (Figura 19, B).

Estes resultados sugerem que a origem do Co acumulado nas plantas de tomate tem uma baixa contribuição antropogênica, e que o Co absorvido tem um caráter mais litogênico, principalmente, em condições de pH mais elevado e associado aos óxidos de Al presentes na fração argila.

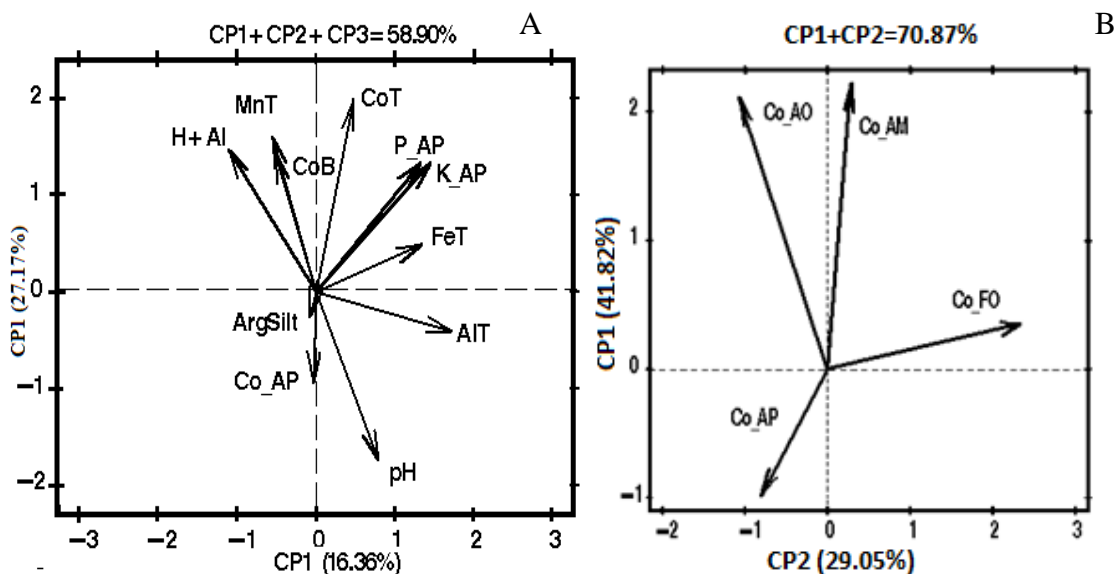


Figura 19: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Co-AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Co em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO)

Na CP1, o CdAP apresentou uma relação positiva e muito estreita com o P e K acumulados nas plantas de tomate. Também positiva, mas com uma menor intensidade com a acidez potencial (H+Al) e o com o MnT. Entretanto, com o pH, Cd biodisponível (CdB) e total (CdT) a relação foi estreita e negativa (Figura 20A). Na análise de componente 2 (Figura 20B), observou-se que praticamente não houve relação entre o Cd acumulado e o aporte desse elemento pela adubação mineral e orgânica.

A relação estreita entre o P e K acumulados com o Cd acumulado nas plantas de tomate, juntamente, com a relação estreita entre o Cd acumulado (Figura 20A) e o aporte antropogênico pelos adubos orgânico e, principalmente, mineral (Figura 20B), demonstram, de forma

inequívoca, que o Cd acumulado teve origem predominante antropogênica. A relação estreita e negativa entre o CdAP com o Cd biodisponível (CdB) e total (CdT) está relacionado com o procedimento de amostragem e os dados apresentados no capítulo 1. Conforme verificado, a extração de Cd pelas plantas de tomate foi superior ao aporte via adubação mineral. Dessa forma, não havendo um excedente de Cd biodisponível, sendo que o Cd remanescente (após o cultivo) estava associado, predominantemente, aos óxidos de Fe e Al. Ressalta-se também a maior absorção e acumulação do Cd em solos mais ácidos. Alguns trabalhos têm demonstrado

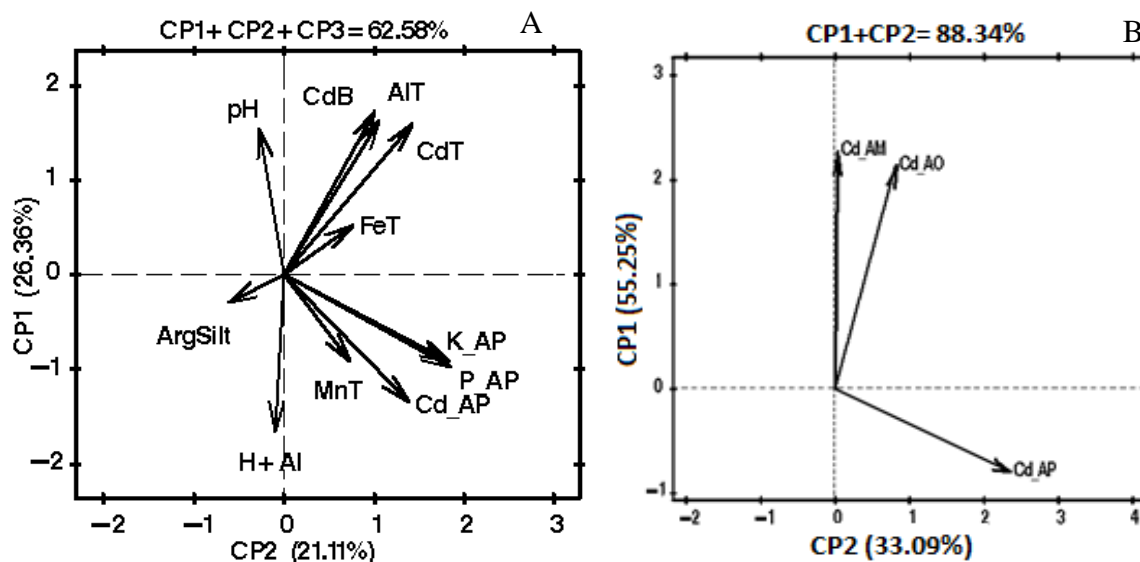


Figura 20: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Co_{AP} acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Co em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO)

a maior biodisponibilidade e absorção de Cd em solos ácidos (ALAMINO, et al., 2007; ALLEONI et al., 2005; MOREIRA, 2004).

Chen et al. (2016) avaliaram as características da transferência de metais pesados e seu fator influenciador em diferentes sistemas solo-planta de uma região industrial da China. Os resultados para o sistema de cultivo de arroz, demonstraram que o Coeficiente de Transferência (TC) dos metais pesados (Cu, Cd, Zn, Pb e Hg) apresentaram correlação positiva com os atributos do solo (K₂O, CaO e M.O), e correlação negativa e significativa com o pH do solo. No sistema de cultivo da trigo, observaram-se que o comportamento de transferência de metal mostrou uma correlação negativa com a maioria das propriedades do solo. Particularmente, a migração de metais pesados foi enfraquecida com os conteúdos crescentes de Fe₂O₃, Al₂O₃ e de matéria orgânica. Já no sistema de cultivo da canola, o Al₂O₃ e pH do solo foram os principais fatores que inibiram a transferência de metais pesados do solo para a raiz de canola, semelhante à do sistema de trigo.

A CP1+CP2 descritas (Figura 21A) apresentam 47,01% da variação acumulada, referente ao Pb acumulado nas plantas de tomate (PbAP). Este elemento apresentou uma relação estreita com o PAP e KAP tanto na CP1 quanto CP2. Para o PbAP observa-se também uma relação positiva, porém com menor intensidade com os atributos do solo MnT e H+Al. Entretanto, a relação com o pH, Pb biodisponível (PbB) e Pb pseudototal é estreita e negativa (Figura 21A).

Na Figura 21B, verifica-se na CP1 uma relação positiva, porém de baixa intensidade com o aporte antropogênico pela adubação orgânica e mineral, como Pb_{AP}. Estes resultados demonstram que o Pb acumulado nas plantas de tomate tem como origem principal o aporte

pelos adubos orgânico e mineral, sendo que a absorção e acumulação desse elemento pelas plantas foi potencializada pela acidez do solo conforme discutido para o Cd. Não se pode também descartar uma contribuição litogênica no aporte em função da relação direta observada com o FeT.

Como pode-se observar que alguns produtos apresentaram Pb em sua composição, dentre estes podemos destacar: o fertilizante YaraLiva™ NKálcio²; Electro; Quimifol Boradez e Ridomil Gold MZ. As concentrações encontradas foram de: 127,00, 81,33, 42,17 e 27,16 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 16).

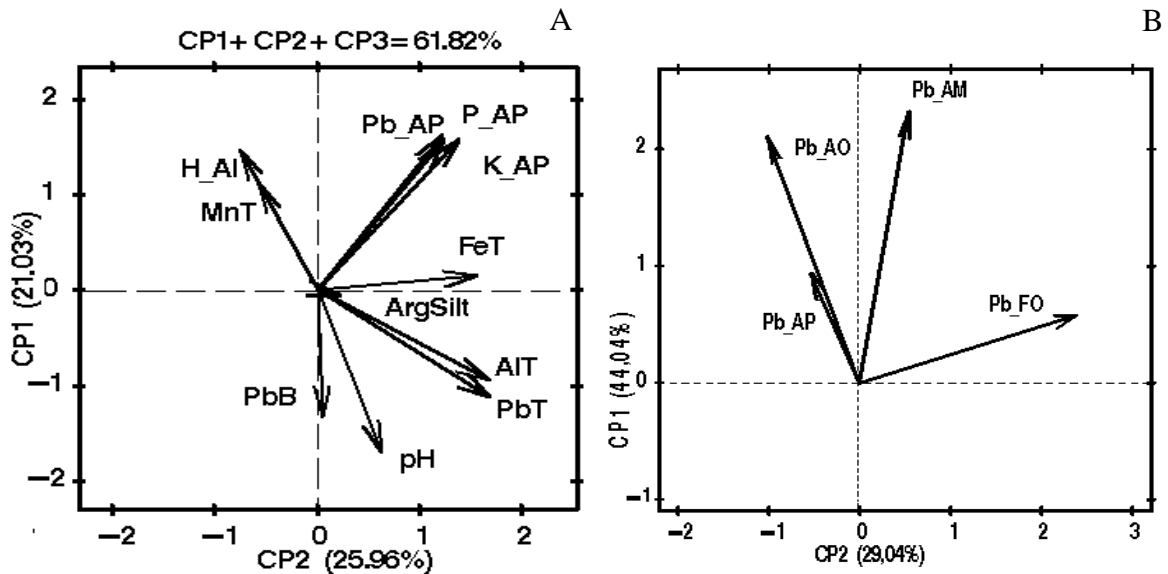


Figura 21: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Pb_AP acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Pb em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).

Na Figura 22 A, observa-se uma relação estreita e positiva do Cr acumulado nas plantas de tomate com o PAP e KAP. Também se verifica uma relação positiva, porém com menor intensidade com o Cr biodisponível, Cr total AIT e FeT. O CrAP não apresentou nenhuma relação com o aporte antropogênico de Cr pelos adubos orgânico e mineral (Figura 22 B).

Estes resultados de ACP sugerem que o CrAP deve está associado a fonte litogênica, pois há uma relação direta do CrAP com os óxidos de Al, Fe e Mn

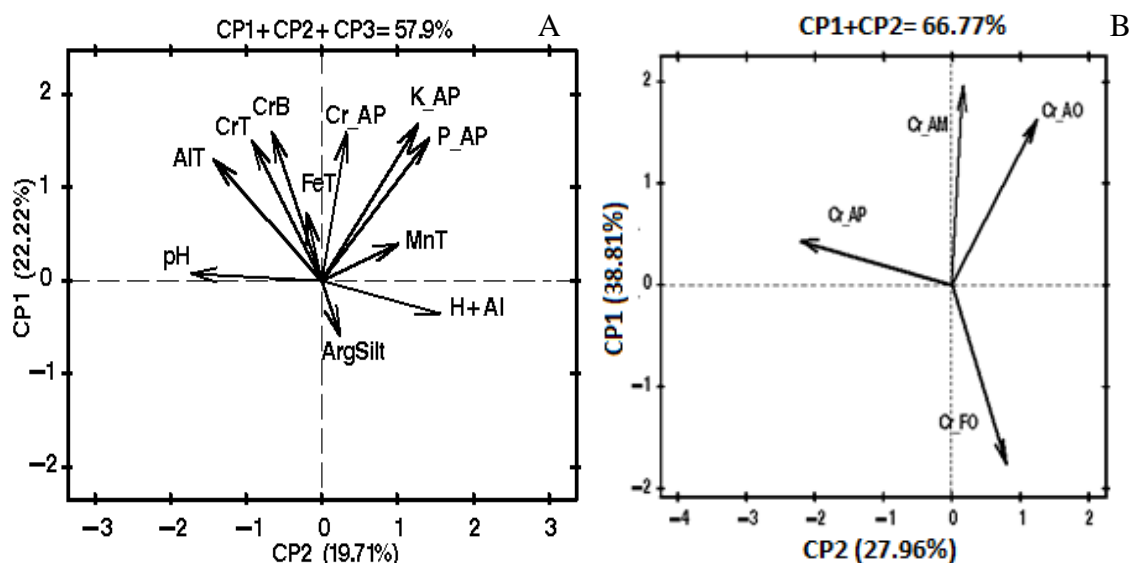


Figura 22: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Cr_{AP} acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Cr em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).

Analisando as (Figura 23 A, Figura 24 A e Figura 25 A) onde estão representadas as ACPs do teor acumulado total nas plantas de tomate dos elementos Cu, Zn e Mn, observa-se, que esses elementos apresentaram comportamento semelhante.

O Cu acumulado nas plantas de tomate apresentou uma relação estreita e direta com o P e K acumulados nas plantas (Figura 23 A). Contudo, na CP2 observa-se uma relação direta, porém com baixa intensidade com Fe_T e AIT, sugerindo que outra fonte de Cu esteja contribuindo para este maior acúmulo nas plantas de tomate, principalmente nas folhas como podemos observar na (Figura 15 A).

Na Figura 23 B, verifica-se uma relação muito estreita entre o Cu acumulado na planta (Cu_{AP}) e fungicidas-outros. Conforme discutido, anteriormente, a maior parte do cobre absorvido pelas plantas de tomate ficou acumulado nas folhas (88%) aproximadamente. Isso se deve as aplicações constantes, com vários tipos de fungicidas, que contem em sua formulação cobre e outro elementos como manganês e zinco (Tabela 16). De acordo com os dados apresentados, anteriormente, a quantidade aportada de Cu por fungicidas equivale a 70% do total extraído pelas plantas de tomate. A aplicação aérea, de um modo geral, é mais eficiente do que via solo, pois não apresenta as barreiras decorrentes das reações de adsorção e precipitação (SPOSITO, 2008).

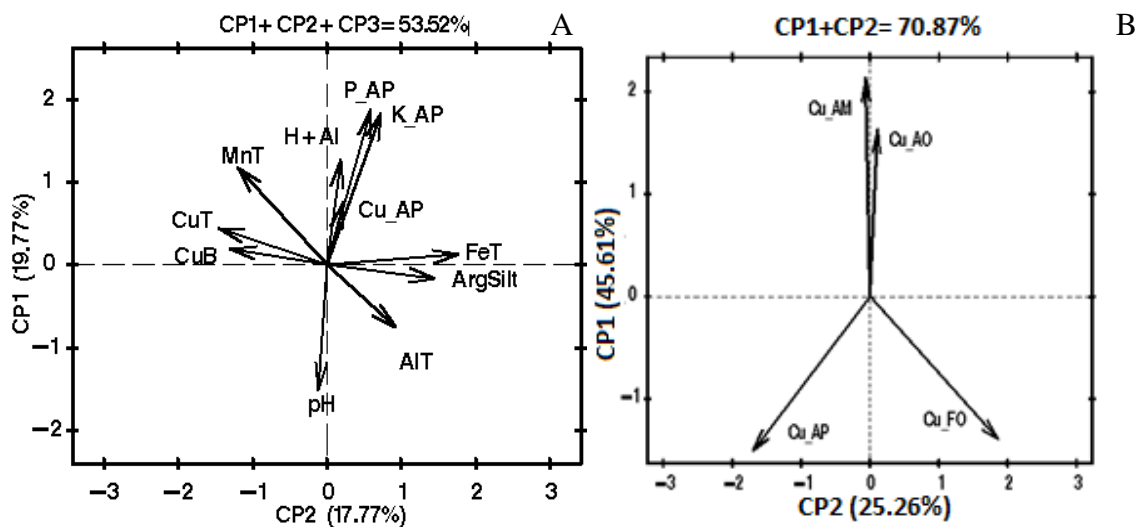


Figura 23: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Cu_{AP} acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Cu em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).

Essas hipóteses podem ser corroboradas pelo uso intenso de agroquímicos na cultura do tomate, destacando-se os fungicidas, que em sua composição possui concentrações significativas de Cu, Mn e Zn, como foram detectados nos produtos: (Actara 250 WB; Bravonil ultrex; Electro; Curzate; Kocide®; WDG; Manzate, e Ridomil Gold_{MZ}) entre outros produtos avaliados nesse estudo como apresentado na (Tabela 16).

Zoffoli et al., (2013) também identificaram a presença de outros metais em fungicidas como o Cobre Atar que apresentou os teores mais elevados de Cu e Pb enquanto o fungicida Ridomil® Gold apresentou as maiores concentrações da maioria dos metais pesados: Cd; Co; Cr; Hg; Mn; Ni, e Zn). Santos et al. (2002) analisaram um fungicida semelhante ao Ridomil® Gold_{MZ}, denominado apenas Ridomil® e encontraram teores semelhantes aos obtidos neste trabalho para Ni, Zn e Mn. Lui et al. (2006) também relataram que os fatores de bioconcentração, cálculos similares aos TCs, para Cu de cada espécie vegetal foram elevados e ele considerou que a aplicação de pesticida contendo Cu (OH)₂ resultou em acumulação de Cu nos vegetais através da absorção foliar com base na investigação de campo.

O Zn acumulado pelas plantas de tomate apresenta uma relação muito estreita com o P e K acumulados (Figura 24 A) e uma certa relação com o ZnT. Estes resultados indicam que o Zn acumulado nas plantas teve, essencialmente, um aporte antropogênico através dos adubos minerais e fungicidas-outros (Figura 17). Estes resultados são ratificados analisando a (Figura 24 B), pois o Zn_{AP} demonstrou uma certa relação com o aporte de Zn via adubação mineral e Fungicidas-outros.

Os resultados obtidos para o Mn acumulado pelas plantas de tomate (Figura 25 A) foram muito semelhantes aos observados para o Cu. Uma relação estreita e positiva com o P e K acumulados pelas plantas e uma relação negativa com o pH (Figura 25 A). Entre as fontes antropogênicas verifica-se uma relação positiva na CP1 com aporte via fungicidas e na CP2 através da adubação mineral e orgânica (Figura 25 B). Conforme discutido anteriormente, a quantidade de Mn acumulado nas folhas de tomate equivale a 83% do total acumulado nas plantas. Ressalta-se, também que o aporte via fungicidas é muito próximo da extração total pelas plantas de tomate.

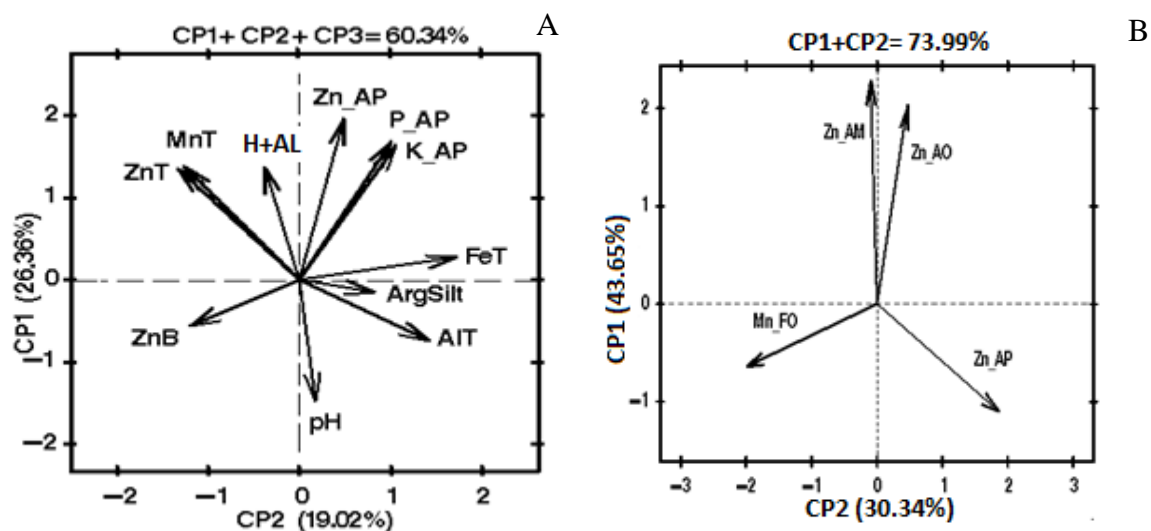


Figura 24: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Zn_{AP} acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Zn em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).

A quantidade de Ni acumulado (Ni_{AP}) da mesma forma que o Zn_{AP} apresentou uma relação estreita e direta com a fração biodisponível Ni_B e pseudototal dos elementos CP1 e com o P e K acumulados nas plantas (Figura 26 A). Essa relação muito estreita e positiva com o P e K acumulados e o disponível ratifica os resultados obtidos anteriormente, onde observou-se uma relação estreita de Ni com o P e K do solo e que extração desse elemento pelas plantas corresponde a 43% do aporte via adubação mineral (Figura 16). O Ni acumulado na planta também apresentou uma certa relação com Ni oriundo das pulverizações realizadas no tomateiro como podemos ver na (Figura 26 B), principalmente na CP2 existe uma certa relação entre essas variáveis, assim como encontrado para o Zn.

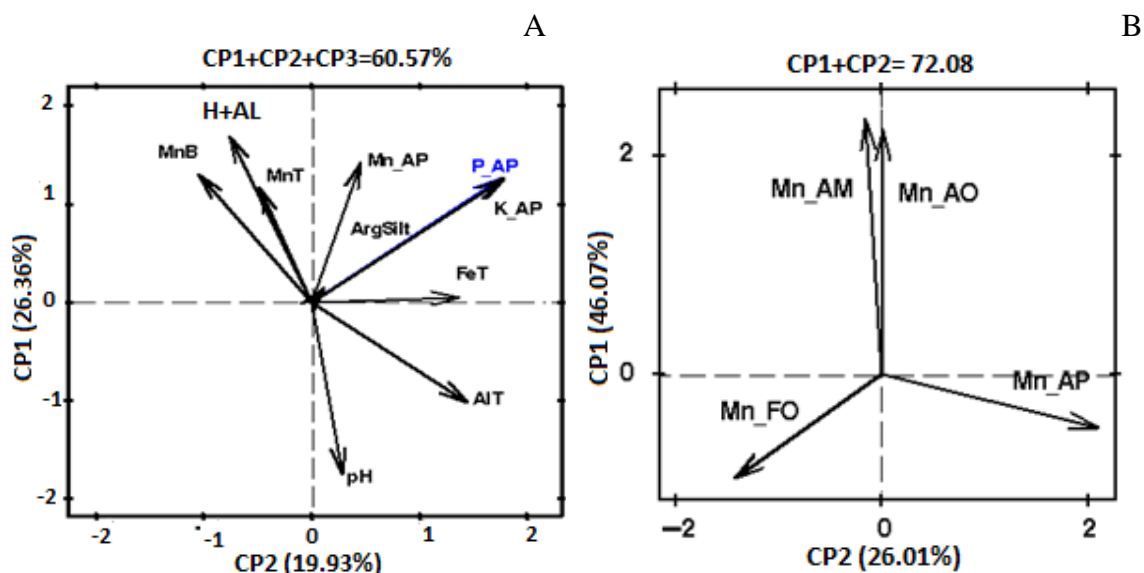


Figura 25: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e do Mn_{AP} acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Mn em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).

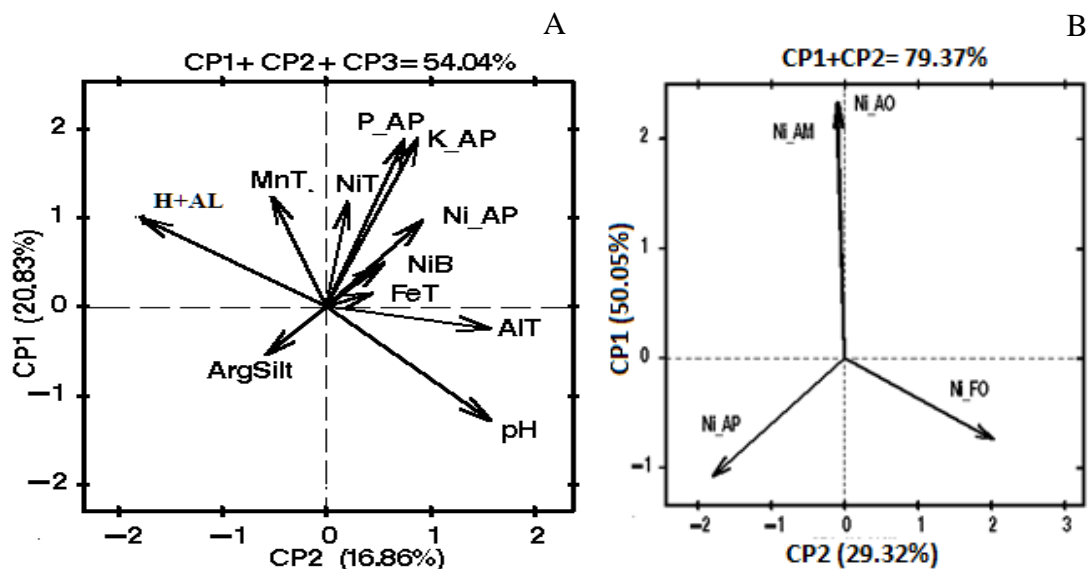


Figura 26: Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 do Ni_{AP} acumulado total na planta e atributos do solo (A), e do aporte antropogênico do Ni em relação a adubação mineral (AM), adubação orgânica (AO), e Fungicidas-Outros (FO).

4.3.5 Caracterização dos grupos formados

Para melhor entendimento da interação entre os dados foi realizada uma análise de agrupamento com base na quantidade acumulada (extração) pelas plantas de tomate dos metais: Ni; Co; Cr; Cd; Pb; Mn; Cu; Zn, e Fe. Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendrograma o valor de 0,020. Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985), sugerindo assim, a formação de 10 grupos (Figura 27). O resultado proveniente do agrupamento foi submetido à Validação Cruzada pela Análise Discriminante, para avaliar a taxa de erro geral da distribuição das amostras nos grupos (Tabela 20). Observou-se que a formação de três grupos seria adequada, visto que, apresentava uma baixa taxa de erro geral (< 10%). Além disso, proporcionaria maior distinção da variabilidade existente nas amostras. Diante disso, foram formados 3 grupos: Grupo1 (G1) com 143 observações, Grupo 2 (G2) com 59 observações e Grupo 3 (G3) com 30 observações, totalizando 232 amostras.

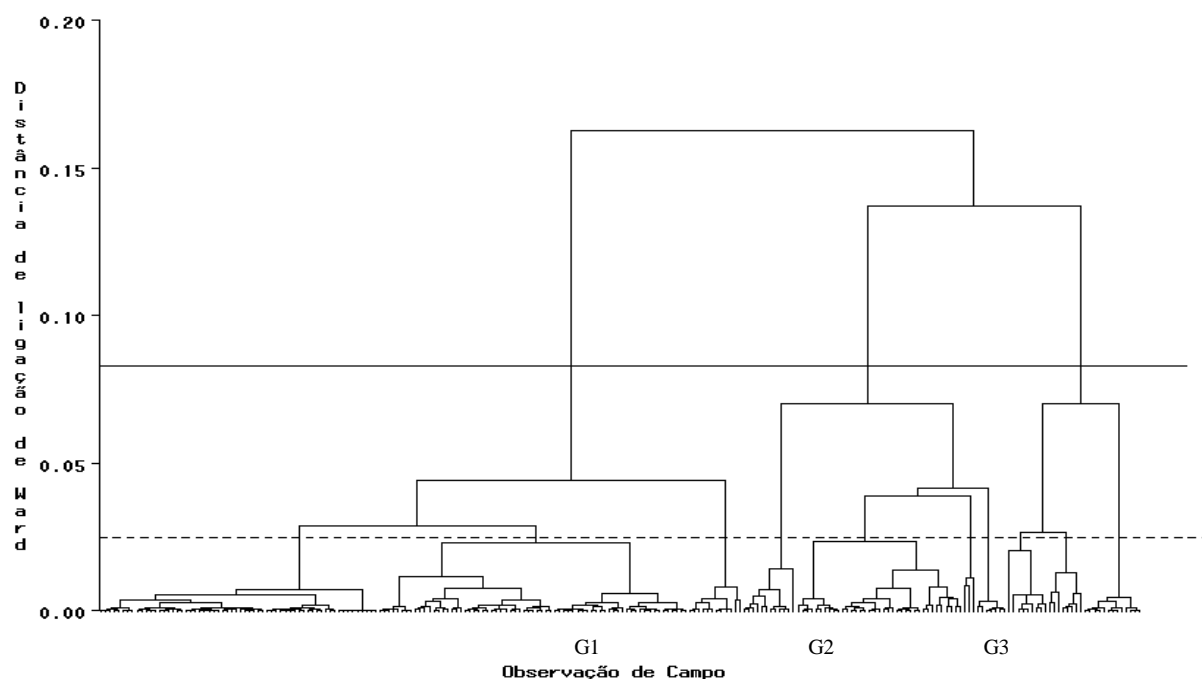


Figura 27: Dendrograma obtido pela Análise de Agrupamento do teor acumulado total na planta, pelo método de Ward e distância Euclidiana.

Tabela 20: Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis destinos numéricos de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	143	89	—	—	—	—	—	—	—	—	11,7%
3	143	59	30	—	—	—	—	—	—	—	6,9%
4	143	12	47	30	—	—	—	—	—	—	4,0%
5	143	12	47	17	13	—	—	—	—	—	4,9%
6	131	12	12	47	17	13	—	—	—	—	5,5%
7	131	12	12	40	7	17	13	—	—	—	4,7%
8	131	12	12	37	3	7	17	13	—	—	8,4%
9	62	69	12	12	37	3	7	17	13	—	12,7%
10	62	69	12	12	37	3	7	9	8	13	11,9%

Quando se compara o G1 com os outros grupos formados, verifica-se que este grupo apresentou as menores quantidades acumuladas de todos os metais e nutrientes analisados, assim como os menores valores de massa seca na planta (raiz, caule, folha e fruto) (Figura 26 A).

Este grupo também apresentou os menores teores de AlT, FeT e MnT no solo quando comparado aos grupos G2 e G3, e apenas os valores de pH e Mg no solo foram maiores que os encontrados no G2. Entretanto, o silte, K e a declividade estão acima da média. Observou-se também que este grupo quando comparado aos outros dois possui as maiores concentrações de PbT, NiB CdB no solo.

Os menores teores acumulados de metais pesados e nutrientes nas plantas de tomate no G1 podem ser explicados tanto pela menor concentração desses elementos no solo como pela relação com a declividade, pois este grupo apresenta um relevo que varia de ondulado a forte

ondulado, o que favorece o transporte de partículas do solo da camada superficial, sendo ratificado também pelos baixos valores de TWI, que reflete a tendência de escoamento superficial. Consequentemente, causando uma redução da concentração desses metais pesados e também de macronutrientes no solo causando uma menor extração pelas plantas de tomate. Além disso, este grupo apresentou menores concentrações de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro, alumínio e manganês, como relatado, anteriormente, no capítulo 1.

Conforme verificado no capítulo 1, o Cd encontra-se mais associado aos óxidos de Fe e Al demonstrando uma origem litogênica, contudo a extração do Cd pelas plantas de tomate foi superior ao aporte via adubação mineral, e apresenta uma relação estreita e positiva com a extração de P, sugerindo a origem antropogênica desse metal, principalmente, adubação mineral (fosfatada), como discutido anteriormente na CPs (Figura 20) no capítulo 1.

Quanto ao acúmulo de Pb pelas plantas de tomate, observou-se uma influência principalmente dos adubos orgânico e mineral, sendo que a absorção e acumulação desse elemento pelas plantas foi potencializada pela acidez do solo conforme discutido para o Cd no capítulo 1. Outro aspecto importante é que conteúdo biodisponível dos metais pesados (Cr, Mn e Co) deste grupo são os menores nessa situação de revelado, ondulado a forte ondulado.

O G2 apresentou as maiores quantidades acumuladas de NiAP, ZnAP, PAP, KAP, CaAP, PbAP, CdAP e CrAP quando comparado aos grupos G1 e G3 (Figura 28A). Este grupo também tem os maiores valores de FeT, AlT e MnT no solo (Figura 28 B). Ressalta-se que a declividade nos locais de coleta deste grupo é mais acentuada do que nos outros dois grupos. Este grupo também apresentou os menores valores de pH, argila, Ca, PbB, ZnB, CuB no solo, mas os teores de MgT, CoT, CdT e CrT no solo são maiores. Alguns fatores contribuíram para o maior acúmulo de metais pesados como: Ni; Cr; Cd e Pb, e nutrientes como: Ca; P; K; Cu e Zn, nas plantas de tomate.

Um dos principais fatores que podem ter favorecido o maior acúmulo destes elementos está ligado ao maior conteúdo pseudototal, principalmente, dos metais pesados Cr, Mn, Ni, Cd e Co, associado a valores de pH mais baixo e menor conteúdo de argila, o que refletiu em um conteúdo biodisponível mais alto, como pode-se observar para os metais Co, Cr, Mn, Ni, favorecendo a absorção pelas plantas. Outro fator importante, que influenciou no acúmulo desses elementos nas plantas, assim como no G1, foi a declividade. Porém, neste grupo, essas variáveis, aparentemente, são mais expressivas, favorecendo o transporte de partículas de solo e exposição da camada subsuperficial o que é justificado pelos valores mais altos de AlT, FeT e MnT. Como discutido no capítulo 1, o conteúdo de Cd e Pb mostrou-se associado ao conteúdo de óxidos, hidróxidos e oxihidroxidos de ferro e alumínio, e o acúmulo na planta era intensificado pelo aumento da acidez natural ou potencializada pela adição de adubos fosfatados no solo. Outro fator importante que contribuiu para o acúmulo de Mn, Cu e Zn nas plantas de tomate foi o uso intensivo de agroquímicos. Nas ACPs desses elementos descritas nas (Figura 23, Figura 24 e Figura 25) existe uma relação entre o aporte de fungicidas-outros com o conteúdo desses elementos nas plantas, sendo que, para o Zn a adubação mineral foi a que exerceu maior influência.

O G3 apresentou os maiores valores acumulados total no tecido vegetal de CoAP, MnAP, CuAP, FeAP e MgAP, e os menores valores de PAP, KAP, ZnAP, CdAP e PbAP. Foi observado neste grupo, assim o como no G1, só que de forma mais expressiva, um menor teor de AlT, FeT e MnT no solo. De forma geral, este grupo apresentou os menores teores pseudototais observados no solo para todos os elementos analisados. Contudo, este grupo apresentou um teor de PbB, MnB, ZnB, CoB e CuB maior que os demais grupos.

Um dos principais fatores que contribuíram para o acúmulo de metais pesados nas plantas neste grupo, foi a maior biodisponibilidade de alguns elementos como: CuB; MnB; ZnB e CoB, mesmo com teores pseudototais menores que os observados nos outros grupos 1 e 2. Além disso, este grupo apresentou os menores valores de declividade e maiores de TWI, com

relevo suave ondulado, o que justifica as menores concentrações de AlT, FeT e MnT. Conforme discutido, anteriormente, o relevo teve forte influência na dinâmica dos metais pesados. A condição de relevo suave ondulado permitiu o acúmulo de partículas do solo (argila) e agroquímicos removidos pela enxurrada de áreas com relevo forte ondulado a montanhoso e, principalmente, de fertilizantes minerais, de maior solubilidade e biodisponibilidade. Este acúmulo contribuiu para o aumento do teor de metais biodisponíveis conforme verificado e maior acúmulo nas plantas de tomate dos elementos Cu, Mn, Fe e Ni.

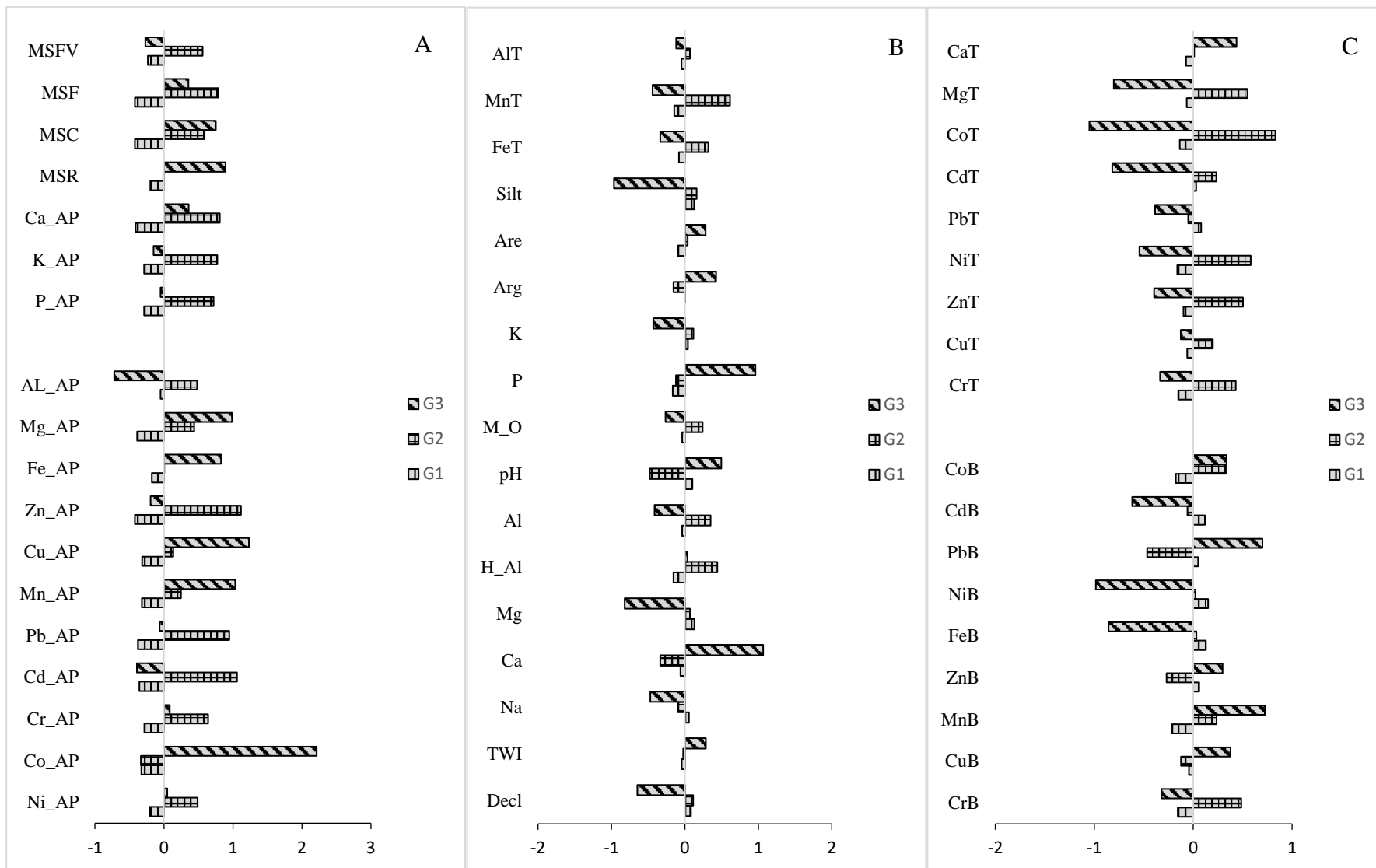


Figura 28: Médias padronizadas do acumulado total na planta e massa seca dos diferentes tecidos (A), dos atributos do solo (B) e teores biodisponíveis e pseudototais (C) nos três grupos formados pela análise de agrupamento.

4.4 CONCLUSÕES

- Houve uma correlação significativa e positiva entre os metais pesados e nutrientes acumulados nas plantas de tomate, demonstrando que quanto maior a disponibilidade destes elementos, maior o potencial de acúmulo de metais pesados;
- A análise de Componentes Principais (ACP) demonstrou que o teor total acumulado de Cd e Pb na planta estão associados ao uso intensivo de adubos minerais e orgânicos, sendo que, o acúmulo desses elementos nas plantas foi potencializado pelo aumento da acidez do solo;
- A extração de Cu e Mn pelas plantas de tomate está fortemente relacionada ao uso intensivo de fungicidas, enquanto a de Zn e Ni está também associada ao aporte de adubos minerais e orgânicos;
- O tipo de relevo, e o manejo do solo adotado pelos produtores e o uso intensivo de agroquímicos são os principais fatores que contribuíram para o acúmulo de metais pesados nas plantas de tomate.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Atualmente, grandes avanços tecnológicos estão ocorrendo no setor agrícola. Estes avanços vão desde o melhoramento genético de plantas, fertilizantes mais eficientes, agrotóxicos e herbicidas eficazes no controle de pragas, doenças e plantas daninhas. Além desses fatores, práticas agrícolas que visam a redução do uso de insumos e que promovem a conservação do solo e meio ambiente também tem sido adotadas.

No entanto, deve ser considerado que essas tecnologias acabam não chegando a certos locais de cultivo e, quando chegam, em muitos casos, são usadas de forma equivocada por falta de assistência técnica qualificada. Dessa forma, o aumento no uso de diversos produtos químicos, concomitante a práticas inadequadas de manejo do solo, acabam potencializando a degradação e contaminação do solo, plantas e animais.

Essa problemática demonstra a extrema importância em compreender quais fatores comprometem a qualidade dos alimentos em áreas de cultivo agrícola intensivo. Neste estudo, realizado na Região Serrana do Rio de Janeiro, microbacia de Barracão dos Mendes, pode se destacar o relevo declivoso, o que dificulta o cultivo e requer maiores cuidados com a conservação do solo. Além disso, observou-se que os tomaticultores dessa região tem como prática o uso intensivo de fertilizantes, mesmo que a condição de fertilidade do solo esteja adequada para cultura, o que é um reflexo da falta de assistência técnica, e ao ato de não se avaliar a condição de fertilidade do solo. Os produtores, em sua maioria, também não possuem o hábito de fazer a correção da acidez do solo através da calagem, o que leva a diminuição da eficiência das adubações.

Juntamente com o uso exagerado de fertilizantes minerais, os tomaticultores usam uma série de agroquímicos que visam o controle de doenças e pragas. Esses produtos são aplicados semanalmente na maioria das lavouras. Em sua composição, existem moléculas orgânicas, inorgânicas, micronutrientes (Cu, Mn e Zn) ou mesmo metais pesados (Cd, Pb, Cr) que são impurezas que também são encontradas em fertilizantes minerais e orgânicos e que em muitas das vezes estão em alta concentração, favorecendo a entrada na cadeia trófica.

As práticas de manejo adotados pelos tomaticultores associadas a condição de relevo da região foram os principais fatores que contribuíram para o maior acúmulo de metais pesados e de nutrientes nas plantas de tomate. No caso do Cd e Pb observou-se que o processo de acidificação do solo ocasionado pela aplicação de fertilizantes minerais e orgânicos potencializou a absorção desses elementos associados aos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro, alumínio e manganês em áreas de maior declividade.

As pulverizações de fungicidas e fertilizantes foliares foram as principais responsáveis pelo acúmulo de Cu e Mn nas plantas de tomate, enquanto que o Zn demonstrou estar relacionado com as adubações minerais. Quanto ao Cr e Co, de maneira geral os teores desses elementos nas plantas de tomate aparentam estar mais relacionados a teores fitogênicos.

Logo, o tipo de relevo, e o manejo do solo adotado pelos produtores e o uso intensivo de agroquímicos são os principais fatores que contribuíram para o acúmulo de metais pesados nas plantas de tomate.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments -Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. 2.ed. New York, Springer-Verlag, 2001. 867p.
- DE AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W.S.. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.
- ALAMINO, R. D. C. J.; POLIVANOV, H.; DE CAMPOS, T. M. P.; DA SILVA, V. H. G.; DOS SANTOS, L. V., & MENDES, J. C. Biodisponibilidade de Cd em Latossolo Acrescido de Lodo de Esgoto. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, v. 30, n. 2, p. 45-54, 2007.
- ALGHOBAR, M. A.; SURESHA, S. Evaluation of metal accumulation in soil and tomatoes irrigated with sewage water from Mysore city, Karnataka, India. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, 2015.
- AL-HWAITI, M.; AL-KHASHMAN. Health risk assessment of heavy metals contamination in tomato and green pepper plants grown in soils amended with phosphogypsum waste materials. **Environ Geochem Health**, v. 37, p. 287–304, 2015.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2ed. London. Blackie A. & P., p 386, 1995.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. John Wiley and Sons. New York: [s.n.], 1990. ISBN 0470215984.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 2. ed. London: Blackie Academic and Professional, 1997.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; DE CASTRO MELLO, S.; DE CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; & LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- AMARAL, N. S.; COSTA, L. D.; DE OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 16, n. 271-276, 1992.
- ANTISARI, L. V.; CARBONE, S.; GATTI, A.; VIANELLO, G.; NANNIPIERI, P. Uptake and translocation of metals and nutrients in tomato grown in soil polluted with metal oxide (CeO₂, Fe₃O₄, SnO₂, TiO₂) or metallic (Ag, Co, Ni) engineered nanoparticles. **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, p. 1841-1853, 2015.
- ARAVIND, P; PRASAD, M. N. V. Modulation of cadmium-induced oxidative stress in *Ceratophyllum demersum* by zinc involves ascorbate–glutathione cycle and glutathione metabolism. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 43, n. 2, p. 107-116, 2005.
- ARAÚJO, J. D. C. T. D.; NASCIMENTO, C. W. A. D. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 29, p. 977-985, 2005.
- ASHRAF, M.; HARRIS, C. P. J. Potential biochemical indicators of salinity tolerance in plants. **Plant Science**, v. 166, p. 3-16, 2004.
- AXE, L.; TRIVEDI, P. Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous Al, Fe, and Mn oxides. **Journal Colloid**, v. 247, p. 259-265, 2002.

- BAKER, D.E.; SENFT, J. P. Copper. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley, p.179-202, 1995.
- BARTLETT, R.J. & ROSS, S.D. Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. **Soil Sci. Soc. Am, J.**, 52:1191-1192, 1988.
- BAPTISTA, S. M. P. Avaliação da resposta ao stresse oxidativo induzido por cádmio e cobre em plantas de tabaco transformadas e não transformadas. 2009. Tese de Doutorado.
- BENAVIDES, M.; GALLEGOS, S.; TOMARO, M. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 21-24, 2005.
- BERGMANN, W, **Nutritional disorders of plants: developments, visual and analytical diagnosis**. New York: Gustav Fischer Verlag Jena. 1992, 741 p.
- BERTOLI, A. C.; CARVALHO, R.; CANNATA, M. G.; BASTOS, A. R. R.; DOS SANTOS AUGUSTO, A. Toxidez do chumbo no teor e translocação de nutrientes em tomateiro. **Biotemas**, v. 24, n. 4, p. 7-15, Dezembro 2011.
- BERTOLI, A. C.; CANNATA, M. G.; CARVALHO, R.; BASTOS, A. R. R.; FREITAS, M. P.; DOS SANTOS, A. *Lycopersicon esculentum* submitted to Cd-stress ful conditions in nutrition solution: Nutrient content sand translocation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 86, p. 176-181, 2012.
- BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 259-268.
- BHARTI, N.; SINGH, P. Growth and nitrate reduction by *Sesamum indicum* cv. PB-1 responds differentially to lead. **Phytochemistry**, Leiden, v. 33, p. 531-534, 1993.
- BIZZARO, G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 247-250, 2008.
- BOEHNER, J.; SELIGE, T. Spatial prediction of soil attributes using terrain analysis and climate regionalisation. In: BOEHNER, J.; MCCLOY, K. R.; STROBL, J. **SAGA - Analysis and Modelling Applications**. Goettingen: Goettinger Geographische Abhandlungen, 2006. p. 13-28.
- BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. Academic Press: London. 1979. 333 p.
- BRANDÃO, S. **Geoquímica das áreas fontes e dos sedimentos em suspensão na Bacia do Rio Piabanha-RJ**. Universidade Federal Fluminense. Niterói-RJ. 2015.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Decreto da ANVISA Nº 55871, de 26 de março de 1965. Dispõe sobre Normas Técnicas Especiais Reguladoras do Emprego de Aditivos Químicos a Alimentos**. Brasília: Anvisa, 1965.
- BROOKS, R. R. **Accumulation of nickel by terrestrial plants**. 1980.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/ FAPESP/ POTAFOS, 2001. Cap. 5, p. 89-124.
- CAMPOS, M. L.; SILVA, F. D.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; & ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. Agropec**, v. 40, p. 361-367, 2005.

- CAPOANE, V.; TROIAN, A.; DE ALMEIDA ALVES, D.; DOS SANTOS, D. R. **Influência da topografia na erosão e distribuição de fósforo do solo em duas topossequências do planalto do rio grande do sul.** 15º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental. Bento Gonçalves: [s.n.]. 2015. p. 1-9.
- CARBONELL, G.; TORRIJOS, M.; RODRÍGUEZ, J. A.; ÁNGEL PORCEL, M. Uptake and Metal Transfer from Biosolid-Amended Soil to Tomato (*Solanum Lycopersicum* Mill L.) Plants. **J Plant Chem and Ecophysiol**, v. 1, n. 1, p. 1002, 2016.
- CARNEIRO, A. C.; SIQUEIRA, ; MOREIRA, M. D. S. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. **Pesq. agropec. bras.**, v. 36, n. 12, p. 1443-1452, 2001.
- CARNELO, L. G. L.; DE MIGUEZ, R.; MANBÁN, L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. **Science of the Total Environment**, v. 204, n. 3, p. 245-250, 1997.
- CHAI, Y.; GUO, J.; CHAI, S.; CAI, J.; XUE, L.; ZHANG, Q. Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng–Songyuan area, Jilin Province, Northeast China. **Chemosphere**, Northeast , v. 134, p. 67–75, 2015.
- CHAOUI, A.; MAZHOUDI, S.; GHORBAL, M. H.; EL FERJANI, E. Cadmium and zinc induction of lipid peroxidation and effects on antioxidant enzyme activities in bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Plant Science**, Washington. v. 127, p. 139_147, 1997.
- CHATTERJEE, ; CHATTERJEE, C. Management of phytotoxicity of cobalt in tomato by chemical measures. **Plant Science**, v. 164, p. 793-801, 2003.
- CHEN, H.; TENG, Y.; LU, S.; WANG, Y.; WANG, J. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512, p. 143-153, 2015.
- CHEN, H., YUAN, X., LI, T., HU, S., JI, J., & WANG, C. Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factor in different soil–crop systems of the industrialization region, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 193–201, 2016.
- CHEN, T. B., WONG, J. W. C., ZHOU, H. Y., & WONG, M. H. Assessments of trace metal distribution and contamination in surface soil of Hong Kong. **Environmental Pollution**, , v. 96, p. 61-68, 1997.
- CHEN, Y.; HU, W.; HUANG, B.; WEINDORF, D. C.; RAJAN, N.; LIU, X.; NIEDERMANN, S. Accumulation and health risk of heavy metals in vegetables from harmless and organic vegetable production systems of China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 98, n. 1, p. 324-330, 2013.
- CHIG, L. A.; COUTO, E. G.; BEIRIGO, R. M.; DE OLIVEIRA LOBATO, L. A.; NOVAES FILHO, J. P. Distribuição espacial de ferro e manganês trocáveis em solos do pantanal Spatial distribution of iron and manganese exchangeable wetland soils. **Ambiência**, v. 12, n. 1, p. 233-249, 2016.
- CLIJSTERS, H.; ASSCHE, F, van, Inhibition of photosynthesis by heavy metals, **Photosynthesis Research**, Amsterdam, v, 7, p, 31-40, 1985.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Codex alimentarius: fats, oils and related products. **Food & Agriculture Org.**, 2001.
- 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. 2009. [S.l.], p. 81-84.

COSTA, P. B. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, p. 121. 2013.

COSTA, Claudia das Neves. Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. 2005.

CUNHA FILHO, F. D. **Metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas produtoras de olerícolas na Zona da Mata de Pernambuco**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 78. 2013.

CUNHA FILHO, F. F.; NASCIMENTO, C. W. A. **Metais pesados em solos de Pernambuco Valores orientadores de referência teores disponíveis e formas dos metais no solo**. Jornada de ensino, pesquisa e extensão–JEPEX. [S.l.]: [s.n.]. 2010.

CLEMENS, STEPHAN. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. **Planta**, v. 212, n. 4, p. 475-486, 2001.

DI TOPPI, L. SANITA; GABBRIELLI, R. Response to cadmium in higher plants. **Environmental and Experimental Botany**, v. 41, n. 2, p. 105-130, 1999.

DJEBALI, W.; ZARROUK, M.; BROUQUISSE, R.; EL KAHOU, S.; LIMAM, F.; GHORBEL, H. & CHAIB W. Ultrastructure and lipid alterations induced by cadmium in tomato (*Lycopersicon esculentum*) chloroplast membranes. **Plant Biology**. 7. p. 358-368, 2005.

DEMIREVSKA-KEPOVA, K; SIMOVA-STOILOVA, L. STOYANOVA, Z.; HÖLZER, R.; FELLER, U. Biochemical changes in barley plants after excessive supply of copper and manganese. **Environ. Exp. Bot.**, v. 52, p 253–266, 2004.

DONG; WU, F.; ZHANG,. Influence of cadmium on antioxidant capacity and four microelement concentrations in tomato seedlings (*Lycopersicon esculentum*). **Chemosphere**, v. 64, p. 1659–1666, 2006.

DUFFUS , H. "Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

DUMAT, C.; QUENEA, K.; BERMOND, A.; TOINEN, S.; BENEDETTI, M. F. Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 3, p. 521-529, 2006.

DUMAS, Y.; DADOMO, M.; LUCCA, G. D.; GROLIER, P. Effects of environmental factors and agricultural techniques on antioxidant content of tomatoes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, p. 369–382, 2003.

ELTROP, L.; BROWN, G.; JOACHIM, O.; BRINKMANN, K. Lead tolerance of *Betula* and *Salix* in the mining area of Mechernich. **Plant and Soil**, The Hague, v. 131, p. 275-285, 1991.

ERBA, D., CASIRAGHI, M. C., RIBAS-AGUSTÍ, A., CÁCERES, R., MARFÀ, O., & CASTELLARI, M. Nutritional value of tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.) grown in greenhouse by different agronomic techniques. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, p. 245–251, 2013.

EUROPEAN COMMISSION. **Commission Regulation No. 1881/2006**. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Brussels. Official Journal of the European Union, 2006.

- FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLÉN, L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environ Pollut**, v. 114, p. 313–24, 2001.
- FAGERIA, N.K. Adequate and toxic levels of copper and manganese in upland rice, common bean, corn, soybean and wheat grown on an Oxisol. **Comm. Soil Sci. Plant Anal**, v. 32. P. 1659-1676, 2001.
- FADIGAS, F. D. S., AMARAL SOBRINHO, N. D., MAZUR, N., ANJOS, L. D., & FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699-705, 2006.
- FÜHRS, Hendrik et al. Early manganese-toxicity response in *Vigna unguiculata* L.–a proteomic and transcriptomic study. **Proteomics**, v. 8, n. 1, p. 149-159, 2008.
- FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations Division. **FOA**, 2015. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>>. Acesso em: 15 Agosto 2015.
- FERNANDES, R. B., LUZ, W. V., FONTES, M. P., & FONTES, L. E. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no estado de Minas Gerais. **R. Bras. Eng. Agric. Ambiental**, v. 11, p. 81-93, 2007.
- FILGUEIRA, F. A. R. **Novo Manual de Olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. 3. ed. Viçosa, MG: UFV, 2008.
- FONTES, M. R.; RESENDE, M.; RIBEIRO, C. Concreções ferruginosas de alguns solos Brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 9, p. 113-117, 1985.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v.72, p.37-51, 1996.
- FREIRE, J. L. D. O. et al. Rendimento quântico e trocas gasosas em maracujazeiro amarelo sob salinidade hídrica, biofertilização e cobertura morta. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, n. 1, p. 82-91, 2014.
- FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. D. C.; ZONTA, E.; ANJOS, L. D.; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; POLIDORO, J. C. **Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro**. 1. ed. Seropédica: Universidade Rural, 2013. 430 p..
- GABARRÓN, M.; FAZ, A.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; ZORNOZA, R.; ACOSTA, J. A. Assessment of metals behaviour in industrial soil using sequential extraction, multivariable analysis and a geostatistical approach. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 172, p. 174-183, 2017.
- GAUGLHOFER, J. Environmental aspects of tanning with chromium. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, Cincinnati, v.70, p.11, 1985.
- GERENDÁS, J.; SATTELMACHER, B. Influence of Ni supply on growth, urease activity and nitrogen metabolites of *Brassica napus* grown with NH₄NO₃ or urea as N source. **Annals of Botany**, v. 83, p. 65-71, 1999.
- GHARAIBEH, A.; MARSCHNER, ; HEINZE,. Metal uptake of tomato and alfalfa plants as affected by water source, salinity, and Cd and Zn levels under greenhouse conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 23, p. 18894–18905, 2015.
- GIMENO-GARCIA; ANDREU; BOLUDA. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.

- GUO, GUANLIN; ZHOU, QIXING; MA, LENE Q. Availability and assessment of fixing additives for the *in situ* remediation of heavy metal contaminated soils: a review. **Environmental monitoring and assessment**, v. 116, n. 1-3, p. 513-528, 2006.
- DE OLIVEIRA GONDIM, A. R.; DE MEDEIROS, J. F.; LEVIEN, S. L. A.; DO CARMO, G. A.; SENHOR, R. F. Balanço hídrico e da salinidade do solo na bananeira irrigada com água de diferentes salinidades. **Acta Scientiarum. Agronomy**, 10, n. 1, 38-42, 2006.
- GUPTA, S.; NAYEK, S.; SAHA, R. N.; SATPATI, S. Assessment of heavy metal accumulation in macrophyte, agricultural soil, and crop plants adjacent to discharge zone of sponge iron factory. **Environ Geol**, v. 55, p. 731–739, 2008.
- GRATÃO P.L; MONTEIRO C.C; ROSSI M.L; MARTINELLI A.P; PERES L.E.P; MEDICI LO, LEA, P.J. AND AZEVEDO, R.A. Differential ultrastructural changes in tomato hormonal mutants exposed to cadmium. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, p. 387-394, 2009.
- GRISEL, P. N., & DE ASSIS, R. L. O papel das instituições na dinâmica da transição agroecológica: estudo de caso em Nova Friburgo (RJ). **Cadernos de Agroecologia**, v. 6, n. 2, 2011.
- GRISEL, P. N., & DE ASSIS, R. L. Adoção de práticas agrícolas sustentáveis: Estudo de caso de um sistema de produção hortícola familiar em ambiente de montanha. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 29, n. 1, p. 133-158, 2012.
- HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J.M.E. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. **Biochemical Journal**, v. 219, n. 1, p. 1, 1984.
- HAJIBOLAND, R.; SINGH, B.; RÖMHELD, V. Retranslocation of Zn from leaves as important factor for zinc efficiency of rice genotypes. In: **Plant Nutrition**. Springer, Dordrecht, 2001. p. 226-227.
- HALL, J. L.; WILLIAMS, L. E. Transition metal transporters in plants. **Journal of experimental Botany**, v. 54, n. 393, p. 2601-2613, 2003.
- HERNANDEZ, L.E.; CARPENA-RUIZ, R.; GARATE, A. Alterations in the mineral nutrition of pea seedlings exposed to cadmium. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.19, p. 1581-1598, 1996.
- IBGE. COORDENAÇÃO DE RECURSOS NATURAIS E ESTUDOS AMBIENTAIS. **Manual técnico de pedologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], v. 4, 2015. 428 p. ISBN 9788524043598. Brasil; Classificação; Formação; Levantamentos do solo; Solos.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística,. **Levantamento Sistemático da produção Agrícola**: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil, Rio de Janeiro-Brasil, v. 25, n. 02, p. 1-88, 2013.
- RODRIGUEZ-IRURETAGOIANA, A., TREBOLAZABALA, J., MARTINEZ-ARKARAZO, I., DE DIEGO, A., & MADARIAGA, J. M. Metals and metalloids in fruits of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and their cultivation soils in the Basque Country: Concentrations and accumulation trends. **Food Chemistry** , v. 173 , p. 1083–1089, 2015.
- JEONG, C.Y.; YOUNG, S.D.; MARSHALL, S.J. Competitive adsorption of heavy metals in humic substances by a simple ligand model. **Soil Science Society of America Journal**, v.71, n.2, p.515-528, 2007.

- KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D. C. Trace metals. In: REICHCIGL, E. **Soil amendments and environmental quality**. (Ed). ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p. 139-167.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1992. ISBN 978-1-4200-9368-1.
- KELEPERTZIS, E. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. **Geoderma**, v. 221–222, p. 82–90, 2014.
- KHAN, S.; CAO, Q.; ZHENG, Y. M.; HUANG, Y. Z.; ZHU, Y. G. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. **Environmental Pollution**, , v. 152, n. 3, p. 686-692, 2008.
- KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade. **Informações agrônômicas**, v. 118, n. 2, p. 1-24, 2007.
- KLOKE, A.; SAUERBECK, D. R.; VETTER, H. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: NRIAGU, O. **Changing metal cycles and human health**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1984. p. 113-141.
- LAMBERT, R.; GRANT, ; SAUVÉ, . Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. **Science of the Total Environment**, v. 378, p. 293–305, 2007.
- LI, J.; HE, M.; SUN, S.; HAN, W.; ZHANG, Y.; MAO, X.; GU, Y. Effect of the behavior and availability of heavy metals on the characteristics of the coastal soils developed from alluvial deposits. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 156, n. 1, p. 91–98, 2009.
- LIMA, F. D. S.; DO NASCIMENTO, C. W.; DA SILVA, F. B.; DE CARVALHO, V. G.; RIBEIRO FILHO, M. R. Lead concentration and allocation in vegetable crops grown in a soil contaminated by battery residues. **Horticultura Brasileira**, , v. 27, n. 3, p. 362-365, 2009.
- LIMA, S. A. **Valores de referência de qualidade de metais em solos do Estado do Rio de Janeiro e Organossolos no Brasil**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica. 2016.
- LIÑERO, O.; CIDAD, M.; CARRERO, J. A.; NGUYEN, C.; DE DIEGO, A. Accumulation and Translocation of Essential and Nonessential Elements by Tomato Plants (*Solanum lycopersicum*) Cultivated in Open-Air Plots under Organic or Conventional Farming Techniques. **J. Agric. Food Chem.**, v. 63, p. 9461–9470, 2015.
- LINDSAY W L. **Chemical equilibria in soils**. John Wiley & Sons. New York, USA, p, 449, 1979.
- LIU, J.; LI, K.; XU, J.; LIANG, J.; LU, X.; YANG, J.; ZHU, Q. Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes. **Field Crops Research**, v. 83, n. 3, p. 271-281, Setembro 2003.
- LUI, W. X.; LI, H. H.; LI, S. R.; WANG, Y. W. Heavy metal accumulation of edible vegetable cultivated by People's Republic of China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, , v. 76, n. 1, p. 163-170, 2006.
- LIU, W. H.; ZHAO, J. Z.; OUYANG, Z. Y.; SÖDERLUND, L.; LIU, G. H. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. **Environment International**, , v. 31, n. 9, p. 805-812, 2005.

- LINDBERG, SYLVIA; LANDBERG, TOMMY; GREGER, MARIA. A new method to detect cadmium uptake in protoplasts. **Planta**, v. 219, n. 3, p. 526-532, 2004.
- LIN, R., WANG, X., LUO, Y., DU, W., GUO, H., & YIN, D. Effects of soil cadmium on growth, oxidative stress and antioxidant system in wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). **Chemosphere**, v. 69, n. 1, p. 89-98, 2007.
- LÓPEZ-MILLÁN, A. F.; SAGARDOY, R.; SOLANAS, M.; ABADÍA, A.; ABADÍA, J. Cadmium toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) plants grown in hydroponics. **Environmental and Experimental Botany**, v. 65, p. 376–385, 2009.
- LOSI, M.E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER, W.T. Environmental biochemistry of chromium. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 135, p. 91-121, 1994.
- LUNA, C.M.; CASANO, I. M.; TRIPPI, V. S. Nitrate reductase is inhibited in leaves of *Tricum aestivum* treated with high levels of copper, **Physiologia Plantarum**, v. 101, n. 1, p. 103-108, 1997.
- LUO, C.; YANG, R.; WANG, Y.; LI, J.; ZHANG, G.; LI, X. Influence of agricultural practice on trace metals in soils and vegetation in the water conservation area along the East River (Dongjiang River), South China. **Science of the Total Environment**, v. 431, p. 26–32, 2012.
- MACNICOL, R. D.; BECKETT, H. T. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. **Plant and Soil**, v. 85, p. 107-129, 1985.
- MAHAN, B. H.; MYERS, R. J. **Química Um curso universitário**. 4. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1995. 582 p.
- MAKSYMIEC, W.; KRUPA, Z. The effects of short-term exposition to Cd, excess Cu ions and jasmonate on oxidative stress appearing in *Arabidopsis thaliana*. **Environmental and Experimental Botany**, v. 57, n. 1-2, p. 187-194, 2006.
- MAPA. Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários-AGROFIT. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, 2003. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 27 jan. 2017.
- MARKOVIĆ, J., JOVIĆ, M., SMIČIKLAS, I., PEZO, L., ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, M., ONJIA, A., & POPOVIĆ, A. Chemical speciation of metals in unpolluted soils of different types: Correlation with soil characteristics and an ANN modelling approach. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 165, p. 71-80, 2016.
- MARTINS, L. ; MOURATO, M.. Effect of Excess Copper on Tomato Plants: Growth Parameters, Enzyme Activities, Chlorophyll, and Mineral Content. **Journal of Plant Nutrition**, Lisboa, v. 29, p. 2179–2198, 2006.
- MARTINS, L. L.; MOURATO, M. P. Alterações no metabolismo de plantas em meios contaminados por metais pesados: stresse oxidativo. **Revista Agros**, v. 8, n. 2, 2008.
- MATOS, T. S. **Fatores de Transferência de elementos-traço do solo para planta de couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) no município de Nova Friburgo-RJ**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ, p. 130. 2016.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994.

- MCKENZIE, R. M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environment**. Madison. Eds. ed. [S.l.]: SSSA, 1989. p. 439-465.
- MENDES, J.; CHAVES, L.; CHAVES, I. Variabilidade temporal da fertilidade, salinidade e sodicidade de solos irrigados no município de Congo, PB. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias (Agrária) Brazilian Journal of Agricultural Sciences**, América do Norte, v. 3, p. 13-19, 2008.
- MENDES, BENILDE SIMÕES; SANTOS, J.F OLIVEIRA. **Qualidade da água para consumo humano**. Lidel, 2004.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf Ltda, 2010. 266 p.
- MERTZ, W. **Chromium occurrence and function in biological systems**. *Physiol. Rev.*(United States), v. 49, n. 2, 1969.
- MILLIGAN, GLENN W.; COOPER, MARTHA C. An examination of procedures for determining the number of clusters in a data set. **Psychometrika**, v. 50, n. 2, p. 159-179, 1985.
- MILLALEO, R.; REYES_DÍAZ, M.; IVANOV, A.G.; MORA, M.L.; ALBERDI, M. Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. **J. Soil Sci. Plant. Nutr.**, p.476-494, 2010.
- MOREIRA, S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. Universidade de São Paulo. [S.l.]. 2004.
- MONNET, F.; VAILLANT, N.; VERNAY, P.; COUDRET, A.; SALLANON, H.; HITMI, A. Relationship between PS II activity, CO₂ fixation and Zn, Mn and Mg contents of *Lolium perene* under zinc stress, **Journal of Plant Physiology**, London, v, 158, p, 1137-1144. Apr. 2001.
- MORAL, R.; PEDRENO, N.; GOMEZ, I, et al, Effects of chromium on the nutrient element content and morphology of tomato, *Journal of Plant Nutrition*, New York, v,18, n,4, p, 815_822, 1995.
- MOREIRA, J.C.; JACOB, S. C.; PERES, F.; LIMA, J.S.; MEYER, A.; OLIVEIRA SILVA, J.J.; SARCINELLI, P.N; BATISTA, D.F.; EGLER, M.; FARIA, M.V.C.; ARAÚJO, A.J.; KUBOTA, A.H.; SOARES, M.O.; ALVES, S.R.; MOURA, C.M.; CURI, R. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ, **Ciência & Saúde Coletiva**. v.7, n, 2, p. 299-311. 2002.
- MORONI, J.S.; SCOTT, B.J. & WRATTEN, N. Differential tolerance of high manganese among rapeseed genotypes. **Plant Soil**. v. 253. p. 507-519, 2003.
- MINGOTI, SUELI APARECIDA. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Editora UFMG, 2005.
- MCBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- NAGAJYOTI, P. C; LEE, K. D; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.
- NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J. D.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P. D.; MELO, V. P. D.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 2195-2207, 2008.

- NOURI, J.; KHORASANI, N.; LORESTANI, B.; KARAMI, M.; HASSANI, A. H.; YOUSEFI, N. Accumulation of heavy metals in soil and uptake by plant species with phytoremediation potential. **Environ Earth. Sci.**, v. 59, p. 315–323, 2009.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana de açúcar. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.
- OMS. Organização Mundial De Saúde. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**, São Paulo: Roca, 1998.
- PAOLIELLO, M, B.; CHASIN, A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: NEAMA. (Série Cadernos de Referência Ambiental, 3), p. 144, 2001.
- PANDEY, B.; SUTHAR, S.; SINGH, V. Accumulation and health risk of heavy metals in sugarcane irrigated with industrial effluent in some rural areas of Uttarakhand, India. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 655-666, 2016.
- PEIXOTO, J. D. S. **Estimativa das perdas de solo e do transporte de chumbo e zinco por erosão hídrica no entorno da cidade de santo amaro da purificação, Bahia**. Cruz das Almas, p. 77. 2013.
- PENDIAS, H.; KABATA_PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants, Boca Raton**. Boca Raton: CRC Press, 1992. 315 p.
- PERFUS-BARBEOCH, LAETITIA ET AL. Heavy metal toxicity: cadmium permeates through calcium channels and disturbs the plant water status. **The Plant Journal**, v. 32, n. 4, p. 539-548, 2002.
- PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. A.; COSCIONE, A. R. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C. A.; RIBEIRO, W. C. **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006. p. 205-232.
- PRADO, R. D. M., SANTOS, G., HONORATO, V., DE OLIVEIRA GONDIM, A. R., ALVES, A. U., CECILIO FILHO, A. B., & RIBEIRO CORREIA, M. A. Crescimento e marcha de absorção de nutrientes em tomateiro cultivar Raísa cultivado em sistema hidropônico. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 1, p. 19-30, 2011.
- REDJALA, T.; STERCKEMAN, T.; MOREL, J.L. Cadmium uptake by roots: contribution of apoplast and of high_ and low_affinity membrane transport systems. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, p. 235-242, Nov,2009.
- ROSAS, A.; RENGEL, Z.; MORA, M. Manganese supply and pH influence growth, carboxylate exudation and peroxidase activity of ryegrass and white clover. **J. Plant Nutr.** v.30, p. 253-270, 2007.
- RAMALHO, J. F. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da Microbacia de Caetés com Metais Pesados Pelo uso de Agroquímicos. **Pesq. Agropec. bras**, Brasília, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, jul 2000..
- RIVERO, R. C.; HERNÁNDEZ, P. S.; RODRÍGUEZ, E. M. R.; MARTÍN, J. D.; ROMERO, C. D. Mineral concentrations in cultivars of potatoes. **Food Chemistry**, v. 83, p. 247–253, 2003.
- RODRIGUEZ-IRURETAGOIANA, A., TREBOLAZABALA, J., MARTINEZ-ARKARAZO, I., DE DIEGO, A., & MADARIAGA, J. M. Metals and metalloids in fruits of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and their cultivation soils in the Basque Country: Concentrations and accumulation trend. **Food Chemistry**, v. 173, p. 1083–1089, 2015.

ROSS, J.; FRANZMEIER, P.; ROTH, B. Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, n. 1, p. 137-143, 1976.

ROSS, M. **Toxic metals in soil-plant systems**. ed. ed. [S.l.]: Willey, 1994. 469 p. ISBN 0471942790.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester: Wiley, 1994.

SHARMA, P.; DUBEY, R.S. Involvement of oxidative stress and role of antioxidative defense system in growing rice seedlings exposed to toxic levels of aluminium. **Plant Cell Reports**, v. 27, p. 2027-2038, 2007.

SANDALIO, L. M.; DALURZO, H. C.; GOMEZ, M.; ROMERO_PUERTAS, M. C.; DEL RIO, L. A. Cadmium induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. **Journal of Experimental Botany**, Elsevier, 2001.

SANTOS, F. S. D.; SOBRINHO, N. M. B. D. A.; MAZUR, N. MECANISMOS DE TOLERÂNCIA DE PLANTAS A METAIS PESADOS. In: FERNANDES, M. S. **Nutrição Mineral de Plantas**. 1ª. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. I, 2006. Cap. 16, p. 432. ISBN 85-86504-02-5.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, M. B. D.; MAZUR, N. Influência de Diferentes Manejos agrícolas na Distribuição de Metais Pesados no Solo e em Plantas de Tomate. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 535-543, 2002.

SANTOS, S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Consequência do manejo do solo na distribuição de metais pesados em um agrossistema com feijão-de-vagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 191-198, 2003.

SAS Institute Inc. SAS Online Doc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc, 2010.

SCHMIDT, R. O., MEURER, E. J., TORNQUIST, C. G., BIASSUSI, M., & BIANCHIN, L. **Elementos-traço em fertilizantes orgânicos utilizados em áreas de produção olerícola**. Resumos do VIII Congresso Brasileiro de Agroecologia. Porto Alegre-RS: [s.n.]. 2013.

SHANAHAN, J. O.; BRUMMER, J. E.; LEININGER, W. C.; PASCHKE, M. W. Manganese and zinc toxicity thresholds for mountain and Greyer willow. **International Journal of Phytoremediation**, v. 9, n. 5, p. 437-452, 2007.

SHEORAN, I. S.; AGGARWALA, N.; SINGH, R. Effects of cadmium and nickel on in vivo carbon dioxide exchange rate of pigeon pea (*Cajanus cajan* L.). **Plant and Soil**, Amsterdam, v. 129, p. 243-249, 1990.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG F. A. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.

SIDDIQUI, M. H.; AL-WHAIBI, M. H.; SAKRAN, A. M.; BASALAH, M. O.; ALI, H. M. Effect of calcium and potassium on antioxidant system of *Vicia faba* L. under cadmium stress. **International journal of molecular sciences**, v. 13, n. 6, p. 6604-6619, 2012.

SIDRA. Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA. **SIDRA**, 2017. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1612#resultado>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

SILVA, J. B. C. D. et al. Cultivo de Tomate para Industrialização. **Sistemas de Produção, 1 - 2ª Edição**, 2006. Disponível em: <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Tomate/TomateIndustrial_2ed/adubacao.htm>. Acesso em: 06 jan. 2017.

- SILVA, P. C. C.; DE JESUS, F. N.; ALVES, A. C.; DE JESUS, C. A. S.; DOS SANTOS, A. R. Crescimento de plantas de girassol cultivadas em ambiente contaminado por chumbo. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 29, n. 5, 2013. ISSN 1981-3163.
- SILVA, R. L. D. O.; MARTINS, L. S. S.; GOMES, E. W. F.; FERRAZ, G. D. M. G.; SILVA, S. O.; WILLADINO, L. I. L. I. A. Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. **Structural Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 605-609, 2007a.
- SILVA, V. L.; CARVALHO, R.; FREITAS, M. P.; TORMENA, C. F.; MELO, W. C. Structural determination of Zn and Cd-DTPA complexes: MS, infrared, ¹³C NMR and theoretical investigation. **Spectrochimica Acta**, London, v. 68, p. 1197-1200, 2007b.
- SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, v.22, n. 210, p.18 – 26, 2001.
- SINGH, S.; EAPEN, S.; SOUZA, S.F. Cadmium accumulation and its influence on lipid peroxidation and antioxidative system in an aquatic plant, *Bacopa monnieri* L. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, p. 233-246, 2006.
- SINGH, A.; SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F. M. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 2, p. 611-619, 2010.
- SINGH, S., ZACHARIAS, M., KALPANA, S., & MISHRA, S. Heavy metals accumulation and distribution pattern in different vegetable crops. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 10, n. 4, p. 170-177, julho 2012.
- SINGH, S.; SINHA, S.; SAXENA, R.; PANDEY, K.; BHATT, K. Translocation of metals and its effects in the tomato plants grown on various amendments of tannery waste: evidence for involvement of antioxidants. **Chemosphere**, v. 57, p. 91-99, Abril 2004.
- SMEETS, K., CUYPERS, A., LAMBRECHTS, A., SEMANE, B., HOET, P., VAN LAERE, A., & VANGRONSVELD, J. Induction of oxidative stress and antioxidative mechanisms in *Phaseolus vulgaris* after Cd application. **Plant Physiol. Biochem**, Paris, v. 43, p. 437-444, 2005.
- SOARES, M, R, **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**, 2004, 202p, Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- SODRÉ F.F.E; LENZI, E. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos**. Química Nova. 24: p 324_330, 2001.
- SOUZA, E.C.A.; FERREIRA, M.E. Zinco no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1988, Jaboticabal, **Anais...** Jaboticabal: UNESP. 1988, p. 279-319.
- SPOSITO G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford. p. 330, 2008.
- STERCKEMAN, T.; REDJALA, T.; MOREL, J.L. Influence of exposure solution composition and of plant cadmium content on root cadmium short_term uptake. **Environmental and Experimental Botany**, Elmsford, v. 74, p. 131-139, 2011.
- TAN, K. H. **Environmental soil science**. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 2000. 452 p.
- TEAM, R. Core et al. **R: A language and environment for statistical computing**. 2013.
- THAWORNCHASIT, U., & POLPRASERT, C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils. v. 165, n. 1, p. 1109-1113, 2009. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1, p. 1109-1113, 2009.

TILLER, K.G. Heavy metals in soil and their environmental significance. **Advances in Soil Science**, New York, v.9, p.113-142, 1989.

Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgoländer meeresuntersuchungen**, v. 33, n. 1, p. 566, 1980.

TUPINAMBÁ, M. **Geologia e recursos minerais da folha Nova Friburgo SF.23-Z-B-II, estado do Rio de Janeiro escala 1: 100.000** / Miguel Tupinambá [et al.] ;organizador Luiz Carlos da Silva. Belo Horizonte: [s.n.], 2012. 136 p. ISBN 978-85-7499-107-8.

USEPA United State Environmental Protection Agency: Method 3050. Acid digestion of sediments, sludges, and soils, 2008. <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods>. Acessado em:01 Jun, 2015.

USEPA - United State Environmental Protection Agency: Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. Disponível em: <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>. Acessado em: 01 Jun, 2015.

VALLE, L. A. R. D. **Avaliação de elementos-traço em fertilizantes e corretivos**. Universidade Federal de Lavras. Lavras, p. 75. 2012.

WANG, Q.; SMITH, R. E.; LUCHTEFELD, R.; SUN, A. Y.; SIMONYI, A.; LUO, R.; SUN, G. Y. Bioavailability of apocynin through its conversion to lycoconjugate but not to diapocynin. **Phytomedicine**, v. 15, p. 496–503, 2008.

WELCH, R. M. The biological significance of nickel. **Journal of Plant Nutrition**, v. 3, p. 345-356, 1981.

WILKINSON, H. F.; LONERAGAN, J. F.; QUIRK, J. P. The movement of zinc to plant roots. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 32, p. 831-833, 1968.

WILLIAMS, LORRAINE E.; PITTMAN, JON K. Dissecting pathways involved in manganese homeostasis and stress in higher plant cells. In: **Cell biology of metals and nutrients**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. p. 95-117.

Wu, S.; Peng, S.; Zhang, X.; Wu, D.; Luo, W.; Zhang, T.; Wu, L. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 148, p. 71-78, 2015.

WU, L.; TAN, C.; LIU, L.; ZHU, P.; PENG, C.; LUO, Y.; CHRISTIE, P. Cadmium bioavailability in surface soils receiving long-term applications of inorganic fertilizers and pig manure. **Geoderma**, v. 173-174, p. 224-230, 2012.

YANG, H. Y.; Shi, G. X.; Xu, Q. S.; Wang, H. X. Cadmium effects on mineral nutrition and stress in *Potamogeton crispus*. **Russian Journal of Plant Physiology**, v. 58, n. 2, p. 253-260, 2011.

YE, X.; XIAO, W.; ZHANG, Y.; ZHAO, S.; WANG, G.; ZHANG, Q.; WANG, Q. Assessment of heavy metal pollution in vegetables and relationships with soil heavy metal distribution in Zhejiang province, China. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 6, p. 1-9, Maio 2016.

ZHANG, Z.; JUYING, L.; MAMAT, Z.; QINGFU, Y. Sources identification and pollution evaluation of heavy metal sin the surface sediments of Bortala River, Northwest China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 94-101, 2016.

ZOFFOLI, H. J. O.; DO AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E.; LUISI, M. V.; MARCON, G.; TOLÓN-BECERRA, A. Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. **Environ Monit Assess**, v. 185, p. 2433, 2013.

7 ANEXOS

Anexo 1: Coordenadas geográficas das amostras de solo e planta coletadas na Microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

Pontos	Latitude	Longitude	Altitude
1	743673,27	7533443,44	1234,46
2	743681,31	7533417,17	1234,04
3	743684,99	7533421,54	1235,09
4	743702,14	7533417,39	1239,32
5	743698,51	7533369,92	1231,48
6	743705,97	7533365,60	1232,83
7	743623,43	7533381,07	1218,26
8	743622,10	7533381,76	1218,08
9	743622,29	7533400,92	1219,80
10	743601,05	7533394,05	1218,98
11	743603,98	7533390,35	1218,08
12	743608,84	7533384,29	1217,16
13	743571,89	7533243,51	1217,50
14	743575,08	7533243,57	1218,06
15	743584,47	7533250,40	1220,04
16	743576,67	7533233,13	1217,12
17	743584,12	7533221,49	1217,60
18	743582,88	7533214,53	1218,34
19	743290,13	7533277,27	1191,29
20	743297,28	7533259,55	1195,24
21	743304,50	7533253,34	1197,52
22	743288,32	7533260,35	1194,13
23	743303,05	7533232,98	1204,16
24	743306,63	7533218,08	1211,06
25	743177,47	7533337,86	1179,52
26	743121,18	7533344,61	1186,16
27	743111,46	7533356,07	1179,24
28	743121,89	7533344,05	1186,50
29	743132,19	7533330,04	1190,94
30	743140,53	7533316,28	1192,56
31	743167,57	7533292,15	1194,99
32	743171,60	7533279,02	1199,49
33	743182,44	7533279,95	1198,93
34	743209,29	7533276,54	1198,34
35	743212,74	7533279,48	1196,45
36	743211,64	7533281,49	1195,74
37	743181,50	7533431,30	1178,06
38	743080,53	7533501,45	1186,48
39	743193,19	7533433,89	1179,27
40	743192,37	7533434,23	1179,33
41	743175,80	7533448,89	1180,32
42	743196,51	7533434,72	1179,47
43	743203,30	7533427,19	1177,96
44	742540,86	7533115,04	1085,94
45	742624,36	7533061,45	1096,47
46	742612,64	7533069,94	1094,33
47	742583,95	7533074,93	1088,05
48	742608,47	7533053,94	1093,83
49	742596,80	7533059,00	1091,79
50	742715,95	7532957,99	1099,31
51	742716,12	7532956,22	1099,29
52	742721,29	7532950,26	1101,73
53	742724,60	7532951,10	1103,60
54	742728,16	7532954,48	1105,76
55	742719,89	7532966,13	1101,77
56	742587,56	7533028,79	1088,02
57	742564,45	7533030,26	1082,20
58	742565,06	7533034,45	1082,94
59	742564,29	7533030,48	1082,20
60	742565,18	7533034,46	1082,97
61	742564,33	7533043,53	1083,61
62	744049,28	7533279,34	1300,55
63	744083,76	7533275,59	1307,33
64	744070,73	7533266,60	1304,65
65	744068,00	7533276,61	1303,91
66	744038,65	7533298,12	1296,32

Continuação anexo 1				
67	744026,30	7533319,69		1294,04
68	743755,65	7533180,14		1247,60
69	743752,62	7533191,15		1245,82
70	743744,88	7533210,33		1241,95
71	743711,13	7533214,63		1236,24
72	743719,95	7533178,82		1239,76
73	743733,66	7533171,95		1242,48
74	743502,21	7533349,73		1205,62
75	743513,93	7533347,67		1207,42
76	743517,56	7533356,03		1209,58
77	743530,33	7533348,29		1209,49
78	743527,29	7533364,85		1212,30
79	743537,16	7533356,28		1211,20
80	743494,06	7533356,17		1205,25
81	743491,00	7533371,40		1208,71
82	743483,19	7533386,03		1209,94
83	743503,07	7533385,06		1213,83
84	743504,25	7533401,10		1216,92
85	743473,00	7533400,71		1208,12
86	743393,01	7533546,75		1216,99
87	743392,28	7533539,45		1216,07
88	743405,93	7533528,61		1218,50
89	743409,74	7533515,47		1218,50
90	743425,85	7533523,86		1222,83
91	743432,23	7533536,17		1227,00
92	743429,03	7533568,68		1238,10
93	743389,03	7533568,97		1220,74
94	743388,14	7533577,96		1222,80
95	743381,20	7533582,28		1219,96
96	743380,08	7533570,00		1217,71
97	743373,04	7533561,80		1214,29
98	742930,25	7533576,25		1158,47
99	742939,90	7533547,74		1148,72
100	742930,37	7533564,40		1154,44
101	742925,72	7533576,66		1158,08
102	742906,31	7533562,12		1152,76
103	742944,17	7533596,53		1164,89
104	742980,16	7533590,32		1169,17
105	742979,42	7533595,98		1170,57
106	742988,95	7533598,49		1174,31
107	742984,06	7533608,98		1176,45
108	742992,38	7533606,75		1178,15
109	742976,70	7533619,62		1178,13
110	743306,48	7532285,61		1213,38
111	743321,91	7532191,53		1225,43
112	743326,64	7532177,39		1228,29
113	743338,68	7532176,42		1229,71
114	743314,90	7532191,86		1224,75
115	743308,46	7532208,47		1221,45
116	743320,58	7532284,61		1215,69
117	743368,16	7532320,98		1220,56
118	743373,86	7532329,64		1220,95
119	743388,79	7532354,34		1220,57
120	743397,51	7532351,76		1220,64
121	743401,77	7532327,65		1224,97
122	743903,24	7532237,26		1296,18
123	743987,77	7532217,54		1316,56
124	743977,94	7532221,47		1314,12
125	743959,54	7532224,97		1309,87
126	743960,61	7532234,37		1310,29
127	743980,88	7532231,61		1316,05
128	743886,33	7532230,77		1290,11
129	743872,92	7532223,22		1288,98
130	743865,10	7532224,45		1286,99
131	743849,15	7532233,01		1283,16
132	743834,68	7532230,69		1280,50
133	743864,03	7532255,05		1285,85
134	743606,77	7531968,82		1299,67
135	743613,58	7531910,33		1310,99
136	743599,83	7531901,35		1315,61
137	743583,79	7531884,32		1325,72
138	743593,90	7531871,54		1327,40
139	743576,25	7531870,26		1332,90
140	743590,39	7531969,86		1300,61

Continuação anexo 1

141	743590,27	7531968,97	1300,87
142	743587,36	7531967,13	1301,84
143	743575,56	7531963,89	1304,75
144	743580,32	7531952,29	1307,65
145	743570,41	7531951,12	1309,51
146	743515,26	7532116,16	1255,45
147	743465,02	7532100,44	1260,22
148	743474,43	7532095,86	1260,60
149	743488,91	7532085,56	1262,28
150	743465,61	7532085,70	1263,94
151	743451,35	7532083,37	1265,67
152	743208,61	7532362,80	1201,69
153	743229,07	7532365,59	1202,59
154	743246,33	7532355,68	1204,45
155	743261,26	7532353,89	1205,59
156	743244,88	7532368,11	1202,53
157	743218,20	7532362,88	1202,37
158	743153,86	7532322,56	1198,91
159	743086,13	7532125,09	1231,76
160	743085,76	7532108,15	1234,97
161	743076,92	7532089,79	1239,36
162	743069,33	7532085,81	1240,82
163	743066,48	7532094,71	1238,10
164	743088,49	7532216,23	1219,15
165	743073,01	7532254,81	1212,06
166	743084,86	7532261,27	1212,37
167	743097,82	7532266,27	1212,23
168	743090,53	7532254,42	1213,63
169	743082,28	7532234,50	1215,97
170	743129,73	7532223,56	1216,23
171	743184,44	7532445,16	1199,78
172	743189,97	7532456,49	1200,42
173	743186,17	7532483,58	1201,49
174	743227,70	7532462,88	1201,36
175	743239,19	7532465,58	1203,34
176	742913,63	7532452,94	1170,89
177	742946,43	7532421,08	1177,22
178	742957,19	7532430,21	1175,99
179	742951,35	7532412,58	1179,00
180	742966,85	7532428,29	1176,34
181	742959,46	7532410,46	1179,60
182	742862,89	7532537,71	1161,39
183	742887,95	7532544,74	1160,60
184	742897,25	7532559,22	1158,76
185	742886,18	7532563,60	1155,62
186	742884,87	7532571,93	1152,61
187	742879,11	7532585,76	1148,88
188	742226,16	7533263,63	1042,18
189	742226,70	7533258,53	1042,77
190	742218,59	7533247,91	1045,07
191	742222,31	7533268,24	1042,10
192	742221,24	7533279,00	1041,58
193	742213,72	7533272,91	1042,78
194	742240,75	7533313,59	1039,63
195	742298,22	7533323,00	1044,04
196	742307,65	7533326,51	1046,69
197	742317,57	7533314,17	1049,05
198	742302,88	7533311,29	1045,30
199	742282,37	7533305,08	1041,17
200	741968,11	7533304,10	1036,06
201	741958,10	7533336,16	1031,41
202	741959,97	7533357,18	1031,16
203	741964,35	7533373,73	1031,80
204	741952,21	7533395,08	1030,99
205	741954,53	7533405,01	1031,62
206	741995,02	7533224,25	1072,70
207	741997,11	7533219,56	1074,61
208	742011,31	7533191,20	1086,67
209	742009,26	7533185,58	1088,14
210	742004,77	7533175,46	1090,22
211	742000,04	7533156,04	1094,18
212	742064,11	7533357,89	1064,36
213	742064,89	7533414,71	1060,47
214	742065,10	7533414,81	1060,46

Continuação anexo 1				
215	742055,29	7533427,26	1058,15	
216	742035,75	7533430,45	1054,99	
217	742008,12	7533443,62	1047,49	
218	741688,53	7533703,39	1029,17	
219	741745,31	7533668,49	1043,12	
220	741734,07	7533654,60	1040,70	
221	741755,84	7533655,70	1045,45	
222	741762,45	7533669,89	1046,66	
223	741755,66	7533644,29	1044,98	
224	741799,69	7533638,40	1050,37	
225	741790,94	7533652,50	1050,49	
226	741791,25	7533652,05	1050,51	
227	741786,02	7533654,01	1049,97	
228	741780,12	7533672,72	1049,24	
229	741758,98	7533632,39	1044,54	
230	741141,08	7533584,26	1021,53	
231	741178,45	7533594,09	1022,45	
232	741175,41	7533604,00	1021,10	
233	741168,09	7533617,08	1019,90	
234	741165,90	7533615,78	1019,87	
235	741169,51	7533609,08	1020,37	
236	741169,48	7533706,68	1019,79	
237	741169,27	7533706,68	1019,79	
238	741171,23	7533693,13	1019,79	
239	741182,60	7533681,77	1019,79	
240	741197,74	7533667,47	1019,79	
241	741211,90	7533656,39	1019,79	

Anexo 2: Classificação das amostras de terra com base nos valores de referência estabelecidos por Matos (2016) e seus respectivos índices de poluição.

Amostras	G1	G2	G3	Grupo	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	Co
1	195,28	187,89	192,35	1,00	0,53	2,35	2,02	1,71	1,08	28,90	1,99
2	207,11	198,93	204,22	1,00	0,54	2,24	2,07	1,70	1,63	30,55	2,00
3	209,43	200,25	206,44	1,00	0,54	1,74	1,83	1,73	1,55	29,72	1,81
4	187,67	180,18	184,39	1,00	0,76	1,87	1,97	2,11	1,45	29,72	2,16
5	161,33	156,29	157,34	1,00	0,63	1,70	2,17	2,00	1,93	32,20	2,05
6	182,04	174,96	178,62	1,00	0,65	1,80	1,95	1,90	1,73	32,20	1,88
7	181,13	171,55	176,40	1,00	0,66	1,35	1,65	1,88	0,70	33,02	1,62
8	177,57	168,87	172,27	1,00	0,60	2,27	2,16	1,92	1,57	32,20	1,68
9	158,15	149,64	150,99	1,00	0,61	3,81	2,89	1,96	1,97	36,33	1,96
10	181,14	171,74	175,72	1,00	0,66	2,48	2,29	2,14	1,87	33,85	1,86
11	160,52	152,37	154,02	1,00	0,59	2,89	2,40	2,19	2,04	33,85	2,18
12	170,57	165,06	168,29	1,00	0,57	2,18	1,69	2,06	1,78	33,85	2,15
13	157,19	150,60	153,09	1,00	0,61	1,60	1,78	2,04	1,93	33,02	2,01
14	174,44	168,07	172,42	1,00	0,70	2,10	1,97	2,37	1,85	30,55	1,98
15	167,61	161,07	164,47	1,00	0,49	1,52	1,49	1,69	1,66	39,63	1,67
16	159,69	153,36	156,30	1,00	0,27	1,41	1,33	1,54	1,56	36,33	1,52
17	159,17	153,49	156,58	1,00	0,26	1,50	1,24	1,42	1,64	23,94	1,44
18	174,76	168,02	172,46	1,00	0,65	1,54	1,23	1,99	1,25	23,12	1,66
19	186,24	176,27	181,09	1,00	0,35	1,69	1,93	1,88	2,64	28,07	1,81
20	204,12	194,01	200,21	1,00	0,34	1,23	1,63	1,87	2,03	23,94	1,73
21	189,18	179,26	184,24	1,00	0,38	1,95	1,62	2,03	2,02	24,77	1,92
22	170,32	161,47	164,30	1,00	0,40	1,52	1,77	2,14	2,06	23,94	2,07
23	142,80	132,83	134,19	1,00	0,35	1,15	1,70	2,10	2,03	23,94	2,03
24	183,23	177,46	180,95	1,00	0,28	1,33	1,91	2,78	2,16	22,29	2,40
25	142,46	136,29	137,86	1,00	0,24	0,90	1,31	1,28	1,61	24,77	1,59
26	142,26	135,04	136,33	1,00	0,23	0,92	1,54	1,30	1,48	25,59	1,72
27	150,62	144,89	146,41	1,00	0,21	1,20	1,79	1,45	2,03	24,77	1,70
28	164,98	157,15	160,16	1,00	0,25	1,34	1,80	1,41	1,97	28,07	1,81
29	164,93	156,27	159,27	1,00	0,28	2,47	2,07	1,56	2,21	27,24	1,90
30	170,80	162,37	166,40	1,00	0,33	1,60	1,78	1,52	2,22	24,77	1,51
31	184,41	177,07	182,02	1,00	0,29	2,87	1,70	1,38	1,94	26,42	1,35
32	161,49	153,42	156,72	1,00	0,28	1,50	1,34	1,41	2,07	23,94	1,43
33	174,92	164,95	169,00	1,00	0,37	2,22	1,73	1,42	2,25	27,24	1,65
34	171,42	163,26	167,74	1,00	0,27	1,17	1,16	1,28	1,94	27,24	1,39
35	184,22	172,92	178,44	1,00	0,37	1,58	1,46	1,42	2,70	28,90	1,59
36	198,11	185,71	191,66	1,00	0,42	3,39	2,56	1,40	2,59	31,37	1,65
37	200,13	186,29	193,99	1,00	0,32	1,69	1,75	1,15	1,95	23,94	1,36
38	220,74	209,05	217,61	1,00	0,37	2,54	2,22	1,18	2,06	25,59	1,39
39	196,60	181,71	189,65	1,00	0,28	2,87	1,38	1,24	1,89	23,12	1,28
40	251,22	238,42	249,99	1,00	0,26	2,25	1,86	1,17	1,94	24,77	1,30
41	211,62	196,89	205,57	1,00	0,25	2,19	1,77	0,93	1,55	20,64	1,33
42	271,07	254,04	267,43	1,00	0,19	1,80	1,29	0,81	1,59	21,47	1,24
43	217,37	207,50	217,05	1,00	0,10	1,17	1,21	0,78	1,63	17,34	1,13
44	218,45	208,51	217,27	1,00	0,08	1,66	1,31	0,72	1,79	25,59	1,00
45	177,65	167,32	172,80	1,00	0,12	1,37	1,09	0,80	1,66	23,12	0,96
46	177,83	170,15	175,33	1,00	0,15	1,70	1,33	0,76	1,60	23,94	0,91
47	199,20	189,61	196,63	1,00	0,08	1,42	1,06	0,60	1,75	21,47	0,91
48	138,09	130,78	133,03	1,00	0,09	1,77	1,26	0,70	1,65	23,94	0,91
49	159,42	149,55	153,37	1,00	0,07	2,02	1,39	0,65	1,66	20,64	0,95
50	188,93	180,12	184,92	1,00	0,06	1,09	1,39	0,85	1,63	23,94	1,09
51	195,17	185,27	190,56	1,00	0,11	1,01	1,47	0,87	1,58	22,29	1,15
52	182,87	169,17	173,96	1,00	0,11	0,83	1,33	0,77	1,72	22,29	1,17
53	184,20	172,38	177,05	1,00	0,12	0,95	1,32	0,74	1,71	23,12	1,12
54	174,65	162,68	166,60	1,00	0,16	1,09	1,40	1,04	1,91	23,94	1,21
55	167,41	159,09	161,37	1,00	0,20	1,34	1,69	0,89	1,85	23,12	1,11
56	179,01	168,47	174,18	1,00	0,15	1,27	1,09	0,67	1,84	25,59	0,85
57	186,11	173,39	178,50	1,00	0,54	1,37	1,57	1,44	1,91	26,42	1,40
58	182,29	171,77	176,71	1,00	0,16	1,13	1,82	0,99	2,08	26,42	1,25
59	212,95	199,76	208,51	1,00	0,14	1,30	1,10	0,59	1,78	28,90	0,84
60	197,58	184,60	191,69	1,00	0,13	1,07	1,68	0,60	2,03	28,90	0,83
61	171,31	161,69	165,97	1,00	0,24	1,26	1,37	0,88	1,75	26,42	1,00
62	203,88	191,82	196,99	1,00	0,18	1,20	2,09	0,89	2,22	31,37	1,43
63	181,23	169,22	171,63	1,00	0,20	1,84	2,37	0,93	2,57	28,90	1,62

Continuação anexo 2

64	205,04	192,92	197,56	1,00	0,33	1,78	2,51	1,01	2,72	36,33	1,70
65	207,32	195,67	201,61	1,00	0,20	1,56	2,01	0,90	2,45	35,50	1,49
66	202,33	192,69	197,28	1,00	0,30	1,53	2,23	1,09	2,45	33,02	1,61
67	201,24	192,25	197,13	1,00	0,16	2,06	2,28	0,88	2,64	34,67	1,59
68	221,22	207,59	216,17	1,00	0,09	1,39	2,00	0,77	2,58	29,72	1,20
69	213,37	199,67	207,93	1,00	0,09	1,07	1,91	0,64	2,66	23,12	1,12
70	214,40	200,17	207,95	1,00	0,14	2,07	2,08	0,64	2,85	21,47	1,15
71	162,34	154,77	157,40	1,00	0,07	1,61	2,14	0,46	2,46	22,29	1,14
72	218,96	198,83	207,87	1,00	0,34	2,30	4,78	0,68	3,43	22,29	1,29
73	236,39	218,70	228,66	1,00	0,19	2,14	1,95	0,63	2,82	18,16	1,18
74	197,61	183,13	188,93	1,00	0,43	1,65	1,78	1,06	2,51	21,47	1,83
75	173,98	167,54	170,85	1,00	0,21	1,75	1,75	0,89	2,76	20,64	2,08
76	187,45	174,75	179,93	1,00	0,52	1,85	1,42	1,30	2,11	20,64	1,41
77	146,92	134,76	136,97	1,00	0,40	1,49	1,42	0,79	2,07	18,99	1,24
78	189,79	178,24	182,59	1,00	0,49	1,59	1,38	1,16	1,88	18,99	1,72
79	168,93	156,90	159,89	1,00	0,49	2,08	1,56	1,03	2,08	19,81	1,33
80	168,78	153,53	157,51	1,00	0,51	2,06	1,75	0,59	2,19	22,29	1,60
81	178,17	165,16	169,32	1,00	0,44	1,34	1,65	0,39	2,43	28,07	1,68
82	169,94	158,72	162,31	1,00	0,41	1,37	1,61	0,40	2,35	26,42	1,73
83	186,99	174,61	180,00	1,00	0,50	1,46	1,65	0,62	2,76	23,12	1,72
84	158,59	146,22	148,44	1,00	0,41	1,42	1,70	0,35	2,35	24,77	1,50
85	183,47	168,71	173,66	1,00	0,51	1,12	1,66	0,55	2,82	25,59	1,64
86	161,05	145,18	149,13	1,00	0,63	1,82	1,02	0,37	2,25	24,77	1,13
87	162,52	150,67	154,62	1,00	0,53	1,70	1,01	0,24	2,29	24,77	1,04
88	197,25	179,31	186,50	1,00	0,53	1,64	1,16	0,17	2,47	25,59	1,19
89	172,45	158,68	163,20	1,00	0,47	1,23	1,13	0,24	2,42	4,13	1,16
90	176,04	162,27	166,78	1,00	0,48	1,53	1,70	0,49	2,74	3,30	1,25
91	154,21	142,53	145,30	1,00	0,49	1,19	1,63	0,64	2,60	3,30	1,17
92	145,55	134,28	137,23	1,00	0,50	1,43	0,85	0,34	1,99	1,65	0,89
93	186,58	173,05	179,11	1,00	0,60	2,02	0,98	0,57	2,11	1,65	1,02
94	157,47	142,48	146,49	1,00	0,65	2,35	1,27	1,48	2,34	3,30	1,04
95	177,17	160,80	166,69	1,00	0,64	2,49	1,25	1,28	2,22	1,65	0,95
96	159,96	144,02	148,69	1,00	0,59	2,46	1,24	1,27	1,94	3,30	0,88
97	190,58	176,64	183,74	1,00	0,33	1,70	1,40	1,05	2,18	4,13	0,86
98	194,38	185,14	191,22	1,00	0,04	1,04	1,86	0,62	2,36	2,48	0,72
99	176,86	165,77	170,30	1,00	0,00	1,42	2,93	0,69	2,68	4,13	1,00
100	210,62	198,57	206,16	1,00	0,04	1,17	1,81	0,59	2,39	2,48	0,72
101	184,06	172,20	177,52	1,00	0,01	0,96	1,68	0,57	2,24	4,13	0,68
102	138,82	131,33	131,88	1,00	0,00	1,35	2,22	0,63	2,53	1,65	0,91
103	141,76	130,83	132,33	1,00	0,11	1,21	2,66	0,96	2,82	4,13	0,70
104	147,27	135,05	137,66	1,00	0,08	1,33	1,63	0,71	2,53	3,30	0,70
105	160,20	148,96	153,09	1,00	0,08	1,13	1,77	0,75	2,58	4,13	0,62
106	145,39	133,67	136,55	1,00	0,10	1,35	2,27	0,82	2,94	1,65	0,62
107	174,62	158,86	164,65	1,00	0,08	1,06	1,18	0,34	2,75	4,95	0,53
108	200,22	185,93	193,20	1,00	0,08	1,23	1,34	0,11	2,87	1,65	0,48
109	149,95	133,32	137,59	1,00	0,21	0,98	1,77	0,13	1,84	4,13	0,57
110	179,28	171,41	174,29	1,00	0,24	1,52	2,76	0,10	0,71	0,08	1,23
111	158,46	148,47	151,38	1,00	0,22	1,01	2,10	0,08	0,70	0,08	0,92
112	136,18	130,24	131,60	1,00	0,19	1,13	1,49	0,08	0,86	0,08	0,59
113	150,38	142,82	142,96	1,00	0,20	1,94	2,52	0,08	1,15	0,08	0,88
114	109,95	105,12	102,70	1,00	0,21	1,35	2,57	0,19	1,02	0,08	1,07
115	129,20	124,32	122,01	1,00	0,20	2,41	3,26	0,20	0,94	0,08	0,92
116	133,78	131,46	132,96	1,00	0,13	1,50	1,89	0,47	1,08	0,08	0,31
117	135,38	131,90	133,99	1,00	0,13	1,69	1,67	0,57	1,18	0,08	0,36
118	171,66	169,51	174,04	3,00	0,16	1,30	1,55	0,69	1,44	0,08	0,53
119	151,86	151,93	154,83	3,00	0,14	1,29	1,76	0,67	1,21	0,08	0,37
120	143,85	143,90	145,32	3,00	0,18	2,41	2,15	1,07	1,28	0,08	0,94
121	110,98	116,99	116,20	2,00	0,13	1,90	1,98	0,64	1,21	0,08	0,52
122	110,64	117,79	115,19	2,00	0,19	2,78	2,33	1,09	1,28	0,08	0,98
123	132,75	138,79	137,49	2,00	0,17	2,32	2,44	1,08	1,49	0,08	0,92
124	136,15	142,28	140,36	2,00	0,15	2,63	2,36	0,96	1,34	0,00	0,92
125	111,95	117,53	115,73	2,00	0,13	3,06	2,89	1,13	1,21	3,30	1,13
126	101,38	106,74	104,47	2,00	0,14	2,88	2,45	1,08	1,17	2,48	1,10
127	98,67	106,96	104,77	2,00	0,14	4,41	2,45	1,18	1,07	0,08	0,88
128	128,00	130,33	131,29	3,00	0,11	1,40	2,96	1,04	1,30	6,60	0,84
129	151,22	156,17	157,92	3,00	0,09	1,53	2,81	0,84	1,34	12,38	0,83

Continuação anexo 2

130	102,05	104,61	103,03	2,00	0,08	1,50	2,89	0,76	1,18	9,91	0,99
131	144,73	148,22	149,37	3,00	0,10	1,13	4,41	0,94	1,18	9,08	1,06
132	110,81	114,56	113,15	2,00	0,09	1,72	2,33	0,82	1,13	5,78	1,16
133	124,35	127,01	124,96	2,00	0,14	1,83	2,55	0,88	1,10	3,30	1,35
134	189,38	174,21	175,78	1,00	0,07	2,67	2,34	1,22	1,15	4,13	1,50
135	177,67	166,09	168,80	1,00	0,12	2,17	2,57	1,41	1,31	1,65	1,42
136	137,84	129,85	130,08	1,00	0,11	1,97	2,37	1,51	1,23	0,83	1,63
137	153,25	140,20	143,21	1,00	0,25	1,25	1,93	1,80	1,28	3,30	1,51
138	125,95	118,14	117,75	1,00	0,09	3,11	2,29	1,35	1,36	1,65	1,55
139	150,17	137,14	135,99	1,00	0,07	3,16	1,89	1,30	1,06	0,00	1,81
140	130,53	116,06	116,45	1,00	0,14	1,83	3,12	1,67	1,46	0,08	1,82
141	238,04	213,93	222,02	1,00	0,17	2,48	3,64	1,92	1,97	0,08	2,11
142	197,30	185,12	190,38	1,00	0,12	1,99	2,97	1,81	1,81	1,65	1,89
143	131,03	119,10	119,77	1,00	0,11	1,91	2,83	1,67	1,39	2,48	1,83
144	188,02	171,25	177,08	1,00	0,17	1,87	2,96	2,02	1,50	1,65	2,04
145	204,35	190,86	197,44	1,00	0,21	1,73	3,07	2,18	1,68	0,83	2,03
146	184,35	173,93	177,25	1,00	0,16	2,38	3,95	2,13	1,64	0,83	2,27
147	179,63	169,67	172,33	1,00	0,18	1,83	3,75	1,96	1,74	2,48	2,29
148	172,66	161,53	164,02	1,00	0,17	2,05	4,02	1,88	1,74	3,30	2,26
149	109,91	101,67	99,38	1,00	0,14	2,34	4,63	1,74	1,81	2,48	2,34
150	194,05	185,63	189,17	1,00	0,14	2,40	5,06	1,55	1,79	3,30	2,24
151	149,42	141,35	142,34	1,00	0,09	1,62	3,18	1,24	1,41	3,30	2,01
152	153,50	147,33	149,36	1,00	0,05	1,25	2,32	1,04	1,24	1,65	1,67
153	154,75	147,63	150,81	1,00	0,05	1,47	1,93	1,15	1,31	3,30	1,56
154	121,25	118,09	118,20	1,00	0,04	1,06	1,36	0,33	0,98	3,30	1,60
155	138,21	137,03	137,45	1,00	0,03	1,28	2,03	1,14	1,38	3,30	1,67
156	126,39	121,85	122,62	1,00	0,02	0,97	1,14	0,30	0,77	2,48	1,59
157	122,84	118,93	118,11	1,00	0,04	0,96	2,57	1,17	1,35	2,48	2,01
158	135,85	128,81	127,48	1,00	0,06	0,99	3,12	0,47	1,13	0,83	2,41
159	122,81	116,92	114,21	1,00	0,05	0,94	3,95	1,01	1,49	0,08	2,55
160	119,08	114,08	110,18	1,00	0,05	0,99	3,71	0,59	1,09	0,08	2,65
161	128,88	124,46	121,04	1,00	0,05	0,94	3,87	1,32	1,45	0,08	2,30
162	150,45	143,96	142,78	1,00	0,30	0,94	3,38	0,84	1,18	0,08	2,32
163	141,54	136,56	135,32	1,00	0,30	1,08	3,45	1,36	1,31	0,08	2,23
164	151,80	143,38	144,35	1,00	0,31	1,55	3,33	1,38	1,52	0,08	2,22
165	156,90	148,21	149,71	1,00	0,29	1,48	2,53	0,81	1,07	0,08	2,02
166	153,65	145,67	146,78	1,00	0,28	1,57	2,92	1,08	1,21	0,08	2,13
167	141,74	135,38	134,91	1,00	0,26	1,87	3,19	1,10	1,18	0,08	2,04
168	94,88	89,76	84,90	1,00	0,28	1,76	3,49	1,28	1,66	0,08	2,27
169	148,94	142,83	141,89	1,00	0,27	2,05	4,17	1,30	1,35	0,08	2,21
170	160,27	153,26	155,40	1,00	0,21	2,07	2,98	1,25	1,58	0,08	2,24
171	167,82	160,30	163,19	1,00	0,19	2,30	2,67	1,19	1,29	0,08	2,03
172	171,16	156,65	161,49	1,00	0,62	1,49	1,92	1,91	1,10	0,08	2,24
173	191,78	178,66	184,16	1,00	0,25	1,23	3,15	1,34	1,39	0,08	2,08
174	160,49	151,99	154,63	1,00	0,20	0,63	2,16	0,92	1,18	0,08	1,92
175	172,06	164,74	167,26	1,00	0,22	1,39	3,28	1,03	1,24	0,08	1,98
176	149,58	145,08	146,47	1,00	0,17	0,83	2,00	0,77	0,86	0,08	1,69
177	107,56	101,38	99,23	1,00	0,18	0,96	2,48	0,81	1,11	0,08	1,85
178	145,65	139,80	141,07	1,00	0,18	1,12	2,36	0,86	1,12	0,08	1,83
179	144,77	136,50	136,78	1,00	0,19	0,87	3,03	1,40	1,41	0,08	1,82
180	132,33	128,65	129,17	1,00	0,17	0,72	3,37	0,77	1,13	0,08	1,78
181	155,07	143,27	145,69	1,00	0,21	1,57	2,87	1,05	1,14	0,08	1,93
182	182,77	169,24	174,24	1,00	0,28	1,13	2,79	1,15	1,42	0,08	1,98
183	190,25	177,06	182,24	1,00	0,35	1,18	3,53	1,40	1,67	0,08	2,32
184	220,60	204,93	213,53	1,00	0,27	1,10	3,21	1,12	1,43	0,08	2,05
185	176,93	165,75	170,42	1,00	0,25	0,95	2,70	1,11	1,22	0,08	1,91
186	199,76	186,28	192,77	1,00	0,24	1,07	2,72	1,11	1,43	0,08	1,85
187	182,00	171,78	176,30	1,00	0,22	1,77	2,71	1,02	0,86	0,08	1,75
188	160,30	154,20	156,12	1,00	0,22	2,41	3,04	1,07	0,79	0,08	1,83
189	147,34	147,65	147,76	3,00	0,12	2,42	2,53	0,84	0,55	0,08	1,54
190	164,13	163,63	166,71	3,00	0,10	1,70	2,14	0,84	0,62	0,08	1,41
191	150,44	151,18	152,38	3,00	0,05	1,54	1,81	0,72	0,19	0,08	0,66
192	146,76	147,31	148,33	3,00	0,05	1,87	2,02	1,02	0,48	0,08	0,62
193	156,66	155,29	157,17	3,00	0,05	1,78	2,16	1,04	0,85	0,08	0,72
194	178,81	173,65	176,90	1,00	0,10	2,06	1,77	1,23	0,78	0,08	0,83
195	167,60	163,39	165,53	1,00	0,18	2,30	1,99	1,36	0,52	0,08	0,84

Continuação anexo 2

196	136,66	130,13	131,31	1,00	0,22	2,05	1,72	1,48	0,51	0,08	0,97
197	158,53	150,84	153,22	1,00	0,10	1,74	2,00	1,24	0,92	0,08	0,84
198	202,40	196,23	202,16	1,00	0,13	2,26	1,58	1,29	0,52	0,08	0,53
199	245,25	230,33	239,86	1,00	0,24	2,21	1,96	1,61	0,86	0,08	1,00
200	208,42	200,54	208,01	1,00	0,07	1,47	1,57	0,94	1,25	0,08	0,65
201	222,18	211,58	220,61	1,00	0,09	1,79	1,54	0,51	1,87	0,08	0,67
202	244,07	230,30	241,21	1,00	0,10	1,30	1,53	0,48	2,08	0,08	0,64
203	249,66	232,33	243,79	1,00	0,11	0,77	1,41	0,48	2,20	0,08	0,73
204	214,11	204,00	212,33	1,00	0,04	T1,15	1,29	0,35	2,16	0,08	0,37
205	159,07	155,09	158,28	1,00	0,03	0,82	1,69	0,46	2,21	0,08	0,54
206	189,99	179,85	185,98	1,00	0,14	1,45	1,43	0,53	2,17	0,08	0,62
207	189,87	180,80	187,06	1,00	0,10	0,85	1,24	0,59	2,15	0,08	0,60
208	206,61	194,24	201,99	1,00	0,13	1,00	1,07	0,91	1,93	0,01	0,46
209	233,61	216,66	226,68	1,00	0,14	1,31	1,48	0,92	2,11	0,01	0,64
210	226,43	212,27	221,72	1,00	0,11	1,27	1,50	0,67	2,03	0,01	0,49
211	250,00	234,55	246,19	1,00	0,13	1,25	1,19	0,11	2,10	0,01	0,50
212	180,64	174,92	180,95	3,00	0,25	1,26	1,27	0,00	2,04	0,01	0,22
213	192,90	190,06	196,57	3,00	0,24	1,49	1,57	0,00	2,09	0,01	0,00
214	216,08	211,69	220,09	3,00	0,23	2,40	4,37	1,29	2,19	0,01	0,01
215	199,24	196,74	203,69	3,00	0,27	1,49	2,10	1,30	1,77	0,01	0,00
216	235,12	224,24	234,47	1,00	0,33	1,12	1,54	1,49	1,83	0,01	0,00
217	247,97	234,56	245,89	1,00	0,35	1,58	1,60	1,16	1,86	0,01	0,23
218	249,88	235,90	247,46	1,00	0,53	4,25	2,91	2,46	2,14	0,08	0,00
219	223,11	212,36	221,93	1,00	0,55	3,14	2,02	1,91	1,71	0,08	0,00
220	218,07	207,79	217,13	1,00	0,58	4,75	2,98	2,35	2,03	0,08	0,00
221	236,01	225,48	236,05	3,00	0,59	2,43	2,18	2,22	1,99	0,08	0,00
222	204,46	196,35	204,08	1,00	0,57	3,35	2,25	2,31	1,95	0,08	0,00
223	207,19	198,43	206,51	1,00	0,53	5,87	2,74	1,98	1,88	0,08	0,00
224	224,70	215,81	225,37	3,00	0,53	5,07	2,41	1,76	1,71	0,08	0,00
225	222,38	213,67	222,99	3,00	0,54	5,54	2,77	2,12	1,84	0,08	0,00
226	224,57	216,06	225,64	3,00	0,51	4,20	2,48	2,10	1,81	0,08	0,00
227	217,76	208,24	217,37	1,00	0,34	3,72	2,02	2,02	1,93	0,08	0,00
228	209,64	202,55	210,89	3,00	0,49	3,36	2,13	2,21	1,98	0,08	0,63
229	227,03	219,76	229,58	3,00	0,46	3,38	2,03	1,99	1,80	0,08	0,08
230	183,76	179,78	183,84	3,00	1,66	6,57	6,74	3,11	1,98	0,08	0,68
231	175,44	172,26	175,71	3,00	0,86	6,79	5,61	2,92	1,93	0,08	0,33
232	149,25	141,08	143,58	1,00	0,86	5,38	4,79	3,05	1,98	0,08	0,00
233	187,57	182,71	187,29	1,00	0,76	5,15	4,63	2,91	1,80	0,08	0,00
234	178,63	175,46	178,68	3,00	0,60	5,13	4,47	2,64	1,68	0,08	0,00
235	160,40	156,19	159,14	1,00	1,13	6,54	4,90	2,97	1,67	0,08	0,00
236	177,99	172,23	176,54	1,00	0,66	3,21	4,69	4,24	1,58	0,08	0,00
237	193,32	185,85	191,63	1,00	0,63	3,44	4,54	4,63	1,60	0,08	0,00
238	146,79	137,02	139,32	1,00	0,64	3,00	4,96	4,12	1,64	0,08	0,00
239	203,75	195,31	202,09	1,00	0,74	2,22	3,26	3,35	1,14	0,08	0,00
240	180,29	175,66	179,66	1,00	0,68	5,03	5,26	3,87	1,47	0,08	0,00
241	154,97	149,81	152,54	1,00	0,68	3,72	3,93	3,55	1,45	0,08	0,00