



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

PRISCILA LEMOS VIEIRA

**ESTABELECIMENTO DOS VALORES DE REFERÊNCIA
DE QUALIDADE PARA A BACIA DO RIO SIRINHAÉM**

RECIFE-PE

2019

PRISCILA LEMOS VIEIRA

**ESTABELECIMENTO DOS VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA
A BACIA DO RIO SIRINHAÉM**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural, para obtenção do título de Mestre.

Profº Drº Silvio César Sampaio

Orientador

Profº Drº Dário Costa Primo

Coorientador

Profº Drº Marcelo Bevilacqua Remor

Coorientador

RECIFE-PE

2019

PRISCILA LEMOS VIEIRA

**ESTABELECIMENTO DOS VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE
PARA A BACIA DO RIO SIRINHAÉM**

**ESTABLISHMENT OF QUALITY REFERENCE VALUES FOR THE
SIRINHAÉM RIVER BASIN**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural, para obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Profº Drº Dário Costa Primo

Profº Drº João Paulo Siqueira da Silva

Profº Drº Douglas Monteiro Cavalcante

RECIFE-PE
2019

*Aos meus pais Kátia Menezes e João Vieira pelo
amor incondicional, pela minha formação e
confiança depositada em mim.*

*À minha avó Marieli Menezes Lemos pelo exemplo
de vida e amor.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as oportunidades que surgiram na minha vida e que me fizeram aprender e continuar firme e forte.

Aos meus pais, que desde sempre cuidam, amam e ajudam a me tornar uma pessoa melhor todos os dias, com seus conselhos e princípios que me ensinaram ao longo da vida.

Aos meus avós, especialmente minha avó materna, que é e sempre será um exemplo de pessoa excepcional, bondosa, generosa, mas também guerreira e determinada.

Ao meu orientador, Silvio César Sampaio e co-orientador Marcus Corrêa Metri, pela orientação nos momentos de dúvidas, que me deram confiança para seguir em frente e realizar mais uma etapa da minha jornada acadêmica.

Ao Prof^o Fernando Cartaxo e ao Prof^o Marcelo Remor, por todo auxílio durante as atividades acadêmicas teóricas e práticas, coletas e orientação.

Aos meus amigos e colegas do curso de pós-graduação Lilian, Marília, Gilderlaine, Gessica, Gabriela, Ana Paula e a todos que me ajudaram na realização e conclusão dessa etapa.

Aos meus amigos, que levarei para a vida toda, Daiane, Paula, Adriana, Natalia, Lilian, Thais, Henrique, Filipe, Heitor, Madson, Raissa e Kamilla, pelo apoio nos momentos de nervosismo e por estar em todas as etapas da minha vida.

Ao Prof^o Dario Primo e Prof^o Romulo Menezes do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, pela recepção e pelo auxílio na condução das análises e no laboratório.

Aos meus Coorientadores Prof^o Dário Primo e Prof^o Marcelo Remor, pela ajuda e dúvidas questionadas e sempre respondidas.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental e ao departamento de Tecnologia Rural, pelo apoio técnico, científico e/ou material.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro ao projeto.

Aos funcionários da UFRPE, Walquíria, Nana e Ricardo por todo apoio nas atividades do mestrado e solucionar todas as dúvidas, sempre com dedicação e atenção.

À Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), por ser minha segunda casa,
onde cresci como pessoa, profissionalmente e criei laços para a vida inteira.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa,
muito obrigada.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

O estabelecimento de valores de referência de qualidade é indispensável para determinar o estado natural dos solos, sem interferência antrópica. No entanto, existe a necessidade de estimar estes valores para várias bacias hidrográficas brasileiras e ainda não há um consenso científico sobre a metodologia para a sua determinação. Neste contexto, este estudo teve como objetivo estabelecer os valores geoquímicos de referência na bacia do rio Sirinhaém por meio do método integrado que utiliza análises diretas e indiretas para identificar a metodologia de cálculo mais apropriada. As amostras de solo foram coletadas em áreas de preservação da bacia do rio Sirinhaém, PE, Brasil. Os elementos Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn presentes em amostras de solo foram quantificados por espectrometria de absorção atômica de chama. Por não possuir distribuição normal e independência foram aplicados métodos estatísticos não-paramétricos baseados no terceiro quartil, para o estabelecimento dos valores de referência geoquímicos. Os teores de metais no solo da bacia do rio Sirinhaém seguiram a seguinte ordem crescente, Cd, Co, Mg, Cr, Ni, Cu, Mn, Pb, Zn, Ba, Fe e Al. O presente estudo mostrou que a utilização de amostras de áreas conservadas da bacia hidrográfica é uma fonte eficaz para estabelecer os valores de referência qualidade do solo.

Palavras-chave: Elementos-traço, Metais pesados, Solos, Qualidade Ambiental.

ABSTRACT

The establishment of geochemical reference values is indispensable for determining the current state of soil contamination. However, there is a need to estimate these values for several Brazilian river basins and there is still no scientific consensus on the methodology for their determination. In this context, this study aimed to establish the reference geochemical values in the Sirinhaém river basin through the integrated method that uses direct and indirect analyzes to identify the most appropriate calculation methodology. Soil samples were collected in preservation areas of the Sirinhaém river basin, PE, Brazil. The elements Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn present in soil samples were quantified by flame atomic absorption spectrometry. Due to the lack of normal distribution and independence, nonparametric statistical methods based on the third quartile were applied to establish geochemical reference values. The soil metal contents of the Sirinhaém river basin followed the following ascending order: Cd, Co, Mg, Cr, Ni, Cu, Mn, Pb, Zn, Ba, Fe e Al. The present study showed that The use of samples from conserved watershed areas is an effective source for establishing soil quality reference values.

Keywords: Dash-elements, Heavy metals, Soils, Environmental Quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da Bacia do Rio Sirinhaém.....	13
Figura 2 – Distribuição dos pontos coletados na bacia	15
Figura 3 – Triângulo textural do Departamento de Agricultura dos EUA.....	23
Figura 4 – Representação gráfica da concentração dos elementos Alumínio, Bário e Ferro.....	27
Figura 5 - Representação gráfica da concentração dos elementos Cromo, Cobre, Magnésio e Níquel	28
Figura 6 - Representação gráfica da concentração dos elementos Chumbo, Cobalto, Manganês e Zinco.....	29

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Valores Orientadores para Solos de Pernambuco.....	09
TABELA 2 - Atributos físico-químicos do solo da bacia do rio Sirinhaém.....	25
TABELA 3 – Valores de referência de qualidade da bacia do rio Sirinhaém	31
TABELA 4 –Valores de referência de qualidade em Pernambuco - Brasil.....	32

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
2.1 Objetivo geral.....	04
2.2 Objetivos específicos.....	04
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	05
3.1 Definição de metais pesados.....	05
3.2 Origem dos metais pesados no solo.....	606
3.4 Valores geoquímicos de referência.....	08
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1 Área de estudo.....	1313
4.2 Coleta e preparo das amostras.....	14
4.3 Análises das amostras.....	15
4.3.1 Granulometria.....	16
4.3.2 Carbono Orgânico Total.....	17
4.3.3 pH do solo.....	18
4.3.4 CTC do solo.....	19
4.3.5 Determinação dos elementos-traço.....	20
4.4 Determinação dos VRQs.....	21
4.5 Análise dos dados.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1 Caracterização dos atributos físico-químicos do solo.....	26
6. CONCLUSÃO.....	34
7. REFERÊNCIAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados chamados de elementos-traço ocorrem numa grande variedade de tipos de solos, pois sua distribuição é generalizada e sua existência depende dos processos naturais de formação e intemperismo das rochas (NANOS & RODRÍGUEZ MARTÍN, 2012). Porém, em locais que possuem atividades humanas podem ser adicionados ao solo materiais que contêm esses elementos, como mineração, tráfego, agricultura, indústrias, estações de tratamento de efluente, aterros sanitários entre outros, podendo chegar a níveis elevados de concentração e comprometendo a qualidade dos ecossistemas (DAVIES & WIXSON, 1987; CHEN et al., 1991; HOLMGREN et al., 1993).

Segundo o CONAMA (2009), “uma área é considerada poluída se as concentrações de elementos ou substâncias de interesse estiverem acima do valor de investigação”. Neste caso, gera-se um grande potencial de impactos à saúde humana, necessitando de medidas emergenciais como restrição do acesso de pessoas à área e suspensão do consumo de água subterrânea.

Os órgãos ambientais necessitam de instrumentos para realizar o monitoramento dos impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas, um dos meios de se indicar que a área está contaminada é através dos valores de referência de qualidade (VRQ), estabelecendo assim um valor orientador para avaliar os riscos potenciais à saúde e meio ambiente (CETESB, 2001; SOARES, 2004). Este valor representa a medida da concentração natural, ou seja, sem que haja influência humana, dos elementos químicos em solos (GOUGH et al., 1994). Portanto, é importante conhecer este valor para determinar o real estado de contaminação dos ambientes.

Paye et al. (2010) afirmaram que esses valores são estabelecidos com a

determinação dos teores naturais desses elementos no solo, observando-se a variação das classes e das propriedades físicas e químicas do solo.

A tendência mundial sugere que sejam utilizados os VRQ para substâncias químicas, incluindo metais pesados, em solos como uma primeira etapa nas ações de monitoramento da qualidade ambiental. No Brasil, a resolução Conama nº 420 de 2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Porém, os estados da união, junto aos seus órgãos ambientais deveriam estabelecer os teores naturais das substâncias químicas dos solos da região, o que não ocorreu para todos os solos brasileiros, alguns estados como Pernambuco, São Paulo, Rio Grande do Sul e Minas Gerais, já possuem estes valores em suas resoluções.

Diferentes abordagens têm sido desenvolvidas para determinar os valores de referência geoquímicos. Os métodos são geralmente classificados em diretos ou indireto, além de métodos que integrem as duas formas (DUNG et al., 2013). Os métodos diretos utilizam as médias ou medianas das concentrações dos elementos-traço em amostras da era pré-industrial ou de áreas preservadas, para estimar os valores de referência (GALUSZKA & MILASZEWSKI, 2011). Em contrapartida, os métodos indiretos utilizam grande número de amostras, ferramentas estatísticas e análise espacial para separar, dentro do conjunto de dados, os valores de referência geoquímicos dos valores referentes às contaminações antropogênicas (HERNÁNDEZ-CRESPO & MARTÍN, 2015).

O uso de métodos diretos é criticado por requerer conhecimento especializado da área de amostragem, podendo haver subjetividade na seleção de amostras, pela incerteza quanto ao real estado de preservação da área (GALUSZKA & MIGASZEWSKI, 2011), e por não considerar a variabilidade e a distribuição natural dos elementos nos solos e sedimentos. Já os métodos indiretos, podem apresentar alto custo; exigindo grandes

quantidades de amostras e análises, desse modo, não representando as concentrações reais, pois os dados estão muitas vezes sujeitos a tratamentos estatísticos. Nesse sentido, os métodos integrados que combinam abordagem diretas e indiretas demonstram maior conveniência e confiabilidade. Vários autores têm demonstrado a eficiência em integrar métodos diferentes para fornecer valores de referência geoquímicos mais confiáveis. Por exemplo, JUCHEN et al. (2014) amostraram áreas preservadas (reservas legais) e utilizaram análise estatística paramétrica; REIMANN et al. (2005) propuseram uma abordagem composta por amostragem em diferentes locais e aplicação de análise estatística não-paramétrica e espacial e PAYE et al. (2012) amostraram em áreas sem ação antrópica e utilizaram estatística multivariada.

A bacia do Rio Sirinhaém foi escolhida para este estudo, pois tem grande importância para a economia do estado devido a diversas atividades urbanas, agrícolas e industriais. Esta abrange uma extensa área do estado de Pernambuco, possui grande biodiversidade desde o agreste ao litoral e também possui áreas de mata atlântica e manguezal, sendo algumas destas protegidas como na Área de Proteção Ambiental de Sirinhaém e Área de Proteção Ambiental de Guadalupe.

Diante do exposto, o objetivo da pesquisa é estabelecer os valores geoquímicos de referência da bacia do rio Sirinhaém e estabelecer a melhor forma de cálculo, através do método integrado que utiliza métodos diretos e indiretos. Assim, o presente estudo permitirá a determinação do teor natural desses elementos no solo da região, como também contribuir para futuros estudos indicando a melhor metodologia de cálculo para determinação de Valores de Referência de Qualidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estabelecer os valores geoquímicos de referência para os solos da Bacia do Rio Sirinhaém, para auxiliar no monitoramento da qualidade ambiental da região.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar os valores geoquímicos de referência para doze metais (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) para o solo da bacia do rio Sirinhaém;
- Estabelecer a melhor forma de cálculo dos valores geoquímicos de referência para a região pelo método integrado de determinação.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Definição de Metais pesados

Os metais pesados, se relaciona a um grupo heterogêneo de elementos químicos, onde apresentam densidade maior que 5mg/cm^3 ou raio atômico maior que 20, como suas principais características. Englobam além de metais, como Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn, semimetais, como o As, e não-metais, como o Se (Alloway, 2010).

Contudo, o termo elemento-traço tem sido usado para definir metais catiônicos e aniônicos presentes em baixas concentrações (usualmente $< 0,1\%$) em solos, plantas e seres humanos (EMBRAPA, 2009).

Os metais são classificados em essenciais e micro contaminantes ambientais. Os elementos essenciais participam dos processos metabólicos dos organismos, como construções de estruturas orgânicas, fluxos de nutrientes, entre outras. Já os contaminantes ambientais possuem efeitos danosos, causando doenças. Mas também, alguns dos biologicamente essenciais como Co, Mn, Zn, Cu, B e Se, podem ser tóxicos, quando a quantidade disponível destes elementos for superior aos níveis de tolerância dos seres vivos (MARTINS et al, 2011).

Metais pesados como As, Pb, Cd, e Hg foram classificados como tóxicos para o metabolismo e outras funções biológicas. Estes metais são perigosos em vários aspectos e foram incluídos na lista das 20 substâncias mais perigosas, pela Agência Americana de Proteção Ambiental (United States Environmental Protection Agency - USEPA) e a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR) (ATSDR, 2007; XIONG et al., 2016A, XIONG et al., 2016B; KHALID et al., 2017; RAI, 2018).

Outros metais pesados como Cu, Fe, e Zn (e o Cr(III)), são componentes essenciais para os processos metabólicos, incluindo citocromos e enzimas que são ligados

diretamente a biota (Marschner, 2012). Já o Níquel é parte integrante da ureia, embora possa causar riscos para a saúde humana em níveis excessivos (Zhuang et al., 2009; Marschner, 2012).

3.2 Origem dos metais no solo

Segundo Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) os metais no solo podem ser classificados como: litogênicos, pedogênicos e antropogênicos. Os litogênicos são metais oriundos de fontes geológicas, ou seja, através do material de origem, as pedogênicas são metais originados de fontes litogênicas, porém foram modificados pelos processos de formação do solo, já as fontes antropogênicas são metais advindos das atividades humanas.

De acordo com Toledo et al. (2009), no processo de formação do solo, as rochas sofrem intemperismo físico e químico que desencadeiam várias reações como hidrólise, acidólise, hidratação, dissolução e oxidação, o que propicia a solubilização, e então, a translocação dos metais pesados para o perfil do solo.

Entretanto, a grande variedade de tipos de rochas resulta em uma variabilidade de minerais portadores de elementos-traço, conseqüentemente proporções variáveis e decrescentes na composição das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, respectivamente, que constituem a fonte primária destes elementos (MARTINS et al., 2011).

A concentração natural de metais pesados nos solos é dependente da composição química do material de origem. Por exemplo, em solos oriundos de rochas alcalinas, como o Basalto, são encontrados maiores teores de metais quando comparados com outros solos. Entretanto, solos com mesmos materiais podem conter teores diferentes, de acordo

com os processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento do solo (FADIGAS et al., 2002; OLIVEIRA e COSTA, 2004; BIONDI et al., 2011).

Além da condição natural, as atividades humanas podem contribuir para a inserção ou aumento das concentrações desses metais nos solos. Atividades como mineração, indústrias e agricultura, e o descarte indiscriminado de resíduos são as principais fontes de poluição e contaminação ambiental (FABRICIO NETA, 2012). Ao atingirem os mananciais hídricos, esses elementos podem entrar em contato com o homem através da irrigação ou consumo direto, e este contato representa sérios riscos à saúde humana, visto que os metais são persistentes, cumulativos e maléficos (PIERZYNSKI et al., 2005)

As áreas urbanas, por terem alta atividade antrópica, possuem maior vulnerabilidade por conter teores elevados de metais. Desta forma, existem vários estudos em cidades com alta densidade populacional e próxima a indústrias (GEAGEA et al., 2008; VEGA et al., 2008; MAAS et al., 2010; EDUARDO et al., 2011). No Brasil, há relatos de casos de contaminação nas áreas próximas a minas e indústrias (ARTAXO et al., 2000; MAGALHÃES et al., 2001; ANDRADE et al., 2009). Incluindo-se desastres ambientais recentes, como em Mariana (2015) e em Brumadinho (2019), no estado de Minas Gerais, que rejeitos de minérios atingiram o entorno da barragem, causando a contaminação do solo, da água e das pessoas.

Já na área rural, os problemas envolvendo metais pesados se deve ao uso de insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura, são algumas das maiores fontes de poluição não pontuais de metais pesados no solo e sistemas aquáticos (ALLOWAY, 1990; ARIAS et al., 2005; CAMPOS et al., 2005; PIERZYNSKI et al., 2005; MENDES et al., 2006; BIZARRO et al., 2008).

As causas desse problema geralmente são o ritmo acelerado da urbanização, mudanças no uso da terra e industrialização, especialmente em países em

desenvolvimento com populações extremamente altas, como a Índia e a China (UN-HABITAT, 2004).

3.3 Valores de Referência de Qualidade

A contaminação ambiental tem tomado um grande espaço nas discussões ambientais em todo mundo. Vários países como Holanda, Alemanha, Estados Unidos, Suécia, Reino Unido, entre outros, já possuem legislações adequadas para auxiliar no gerenciamento destas áreas contaminadas.

Os órgãos ambientais são responsáveis por verificar e monitorar áreas que são passíveis de contaminação, como próximo a indústrias, aterros sanitários, atividades agrícolas, dentre outras. Para interpretar os estudos sobre contaminação nestas áreas, necessita-se de valores norteadores de qualidade, ou seja, precisa-se entender a origem e a dinâmica dos metais no solo.

Os valores naturais destes elementos dependem de vários fatores desde o material de origem ao grau de desenvolvimento dos solos, sendo assim necessita-se de estudos específicos de cada região. A determinação desses valores pode definir o nível de contaminação do solo e assim auxiliar nas atividades de monitoramento, mas também avaliar o potencial do solo em suprir os nutrientes para as plantas. Auxiliando assim para que as devidas intervenções sejam feitas, evitando prejuízos (Baize e Sterckeman, 2001; Biondi et. al 2011).

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) no Brasil foram estabelecidos pelo CONAMA através da resolução nº420 de 2009, onde diz que cada Estado e o Distrito Federal deveriam apresentar em no máximo 4 anos, o teor natural de metais pesados e outras substâncias e indicar critérios metodológicos para determinar estes valores.

Até o momento alguns estados ou regiões já tem seus valores orientadores que é o caso de Rio Grande do Sul (Althus, 2013), São Paulo (CETESB, 2001, 2005, 2014), Santa Catarina (Hugen, 2011), Paraná (Buschle, 2013), Minas Gerais (Caires, 2009), Região do Médio Paraíba - RJ (Mattos, 2014), Espírito Santo (Paye, 2008; Paye et al., 2010), Pernambuco (Biondi, 2010; Biondi et al., 2011a; Biondi et al., 2011b), Zona costeira e Semiárida de Pernambuco (Silva et al., 2015), Arquipélago de Fernando de Noronha - PE (Fabrício Neta, 2012), Paraíba (Almeida Júnior, 2014; Almeida Júnior et al., 2016), Rio Grande do Norte (Costa, 2013; Silva et al., 2013; Preston et al., 2014), Mato Grosso (Pierangeli et al., 2013), Mato Grosso e Rondônia (Sudoeste da Amazônia) (Santos, 2011; Santos e Alleoni, 2013).

TABELA 1 - Valores Orientadores para Solos de Pernambuco

Substâncias	VRQ ¹	VP ²
Al	-	-
Ba	84	150
Cd	0,5	1,3
Co	4	25
Cr	35	60
Cu	5	75
Fe	-	-
Mg	-	-
Mn	-	-
Ni	9	30
Pb	13	72
Zn	35	300

¹Valores determinados pela CPRH (2014) ²Valores determinados pelo CONAMA (2009)

Fonte: Autor, 2019.

A resolução de Pernambuco foi publicada pela CPRH em 07 de julho de 2014, contendo os valores (Tabela 1). Ressaltando-se que nesta resolução que dos metais contidos neste estudo apenas Bário (Ba), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) foram determinados para os solos do estado.

No estudo realizado por Biondi (2010), os teores naturais dos metais nos solos de referência de Pernambuco, utilizando uma amostra representativa para cada um dos 35 solos do estado. Nesse estudo constou a análise de 12 metais pesados, sua relação com os processos pedogenéticos e sua distribuição no solo.

Baseado na legislação estadual e estudos anteriores o presente trabalho pretende enriquecer por meio de dados mais detalhados da microrregião litorânea Sul do estado, Bacia do Rio Sirinhaém, com o levantamento dos teores naturais de 12 metais pesados a partir de um maior número de amostras e completando com metais ainda não analisados como Alumínio e Magnésio. Visto que comparando-se os VRQs entre dois estados ou dentro do mesmo estado, mas em regiões diferentes, por exemplo, consegue-se perceber a variação entre esses valores (ALTHUS, 2017).

Para Fabrício Neta (2012), o estabelecimento dos valores orientadores permite a tomada de decisões quanto à avaliação e recuperação de áreas contaminadas por metais pesados ou outras substâncias, levando em consideração a correta disposição final de resíduos.

Existem três valores de orientadores definidos pelo CONAMA, valor de referência de qualidade, valor de prevenção e valor de investigação. O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) refere-se, ao teor natural, de metais pesados presentes no solo e água, sem que este tenha passado por interferências de atividades antrópicas.

O Valor de Prevenção (VP) refere-se ao valor limite de metal no solo e água sem que haja comprometimento das funções do solo. É intermediário entre VRQ e VI. Quando

se observa em determinada área que o teor de ao menos um dos metais atingiu o VP, é necessário realizar monitoramento e avaliações constantes com a finalidade de garantir as funções do solo (FABRICIO NETA, 2012).

Valor de Investigação (VI) refere-se à 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. Ao se observar um valor acima do VI são necessárias ações de gerenciamento da contaminação (CONAMA, 2009).

Segundo Fabricio Neta (2012), diversos métodos estatísticos podem ser utilizados para o estabelecimento dos VRQs, destacando-se o percentil (75º, 90º ou 95º), sendo o percentil 75º o mais adotado (FADIGAS, et al., 2006; CETESB, 2001; BIONDI, 2010). “Este procedimento consiste em organizar os dados (ordem decrescente), selecionar a posição referente a 75% da população amostral e excluir os 25% restante (localizados acima dos 75%). Teores abaixo do percentil escolhido são considerados naturais, enquanto os que estão acima são considerados anomalias geológicas ou provenientes de atividades antrópicas.”

O uso do percentil 75 é o mais defendido por órgãos ambientais e foi o mais utilizado entre os estudos citados anteriormente, por ser mais restritivo. Porém, alguns outros estados, como Rio Grande do Sul (ALTHAUS, 2013) e Espírito Santo (PAYE, 2008; PAYE et al., 2010), optaram pelo percentil 90 (ALTHAUS, 2017).

Segundo o CONAMA (2009), cada estado pode optar pelo VRQ da região (único) ou por tipo de solo e pode ser estabelecido com base no percentil 75º ou 90º com a retirada das anomalias, que devem ser analisadas e interpretadas estatisticamente.

Para obtenção do VRQ da bacia do Rio Sirinhaém este estudo visa integrar métodos diretos e indiretos. Os métodos diretos são baseados na análise de amostras que não

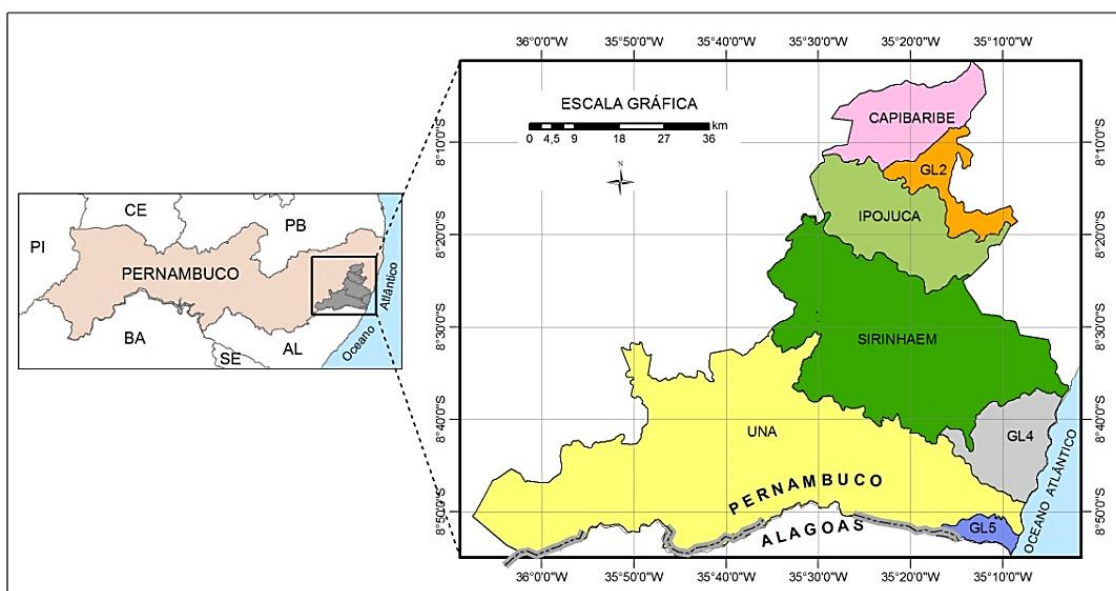
possuem interferência antrópica e que demonstra correlações geoquímicas entre os elementos que ocorrem naturalmente em rochas, solos e sedimento. Os métodos indiretos utilizam amostras estatísticas finitas. Através de operações estatísticas realizadas por softwares computacionais, o conjunto de dados relativos a diferentes elementos químicos é analisado e, a partir disso, é possível interpretar tais dados e fazer considerações sobre a população amostrada e, conseqüentemente, sobre a área estudada. (COSTA, 2015)

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A bacia do rio Sirinhaém (figura 1) está localizada entre $08^{\circ} 16' 05''$ e $08^{\circ} 44' 50''$ de latitude sul, e $35^{\circ} 01' 00''$ e $35^{\circ} 47' 58''$ de longitude oeste. Limita-se ao norte com a bacia do rio Ipojuca e o grupo de bacias de pequenos rios litorâneos, ao sul com a bacia do rio Una e o grupo de bacias de pequenos rios litorâneos, a leste com o Oceano Atlântico e os grupos de bacias, e a oeste com a bacia do rio Una.

Figura 1– Representação da Bacia do Rio Sirinhaém



Fonte: CPRH, 2018

Com 158 km aproximadamente, o rio Sirinhaém é o principal curso d'água da bacia. Sua nascente está situada no município de Camocim de São Félix, tendo um sentido noroeste-sudeste atravessando as sedes municipais de Côrtes e Gameleira. Seus principais afluentes são: na margem esquerda os rios Amaraji, Camaragibe, Tapiruçu, Sibiró e os riachos do Sangue; e, na margem direita os riachos Seco, Tanque de Piabas e Várzea Alegre, Rio Cuiambuca e Córrego Sabiá (APAC, 2019)

A bacia do rio Sirinhaém é de grande importância para o estado pois tem uma área

de aproximadamente 2.100 km², o que corresponde a 2% da área do estado. Dentre os 19 municípios que cobrem a bacia, dois estão totalmente inseridos na bacia (Cortês e Ribeirão), sete possuem sua sede na bacia (Amaraji, Barra de Guabiraba, Camocim de São Félix, Gameleira, Joaquim Nabuco, Sairé e Sirinhaém) e os dez restantes se encontram parcialmente inseridos (Água Preta, Bezerros, Bonito, Escada, Gravatá, Primavera, São Joaquim do Monte, Tamandaré, Ipojuca e Rio Formoso).

O rio Amaraji tem aproximadamente 65 km de extensão, sendo o afluente mais importante da bacia, pois drena as águas provenientes das cidades de Gravatá, Amaraji, Ribeirão e Gameleira (APAC, 2019)

A bacia do rio Sirinhaém abrange uma extensa área do estado, desde o agreste ao litoral sul de Pernambuco. Sendo assim existem diversos usos de ocupação do solo e de sua água, como atividades urbanas, agrícolas e industriais, destacando-se a produção sucroalcooleira e borracha. A sua região é vasta em biodiversidade possuindo áreas de mata atlântica e manguezal, sendo algumas destas protegidas como na APA de Sirinhaém e APA de Guadalupe (CPRH, 2001).

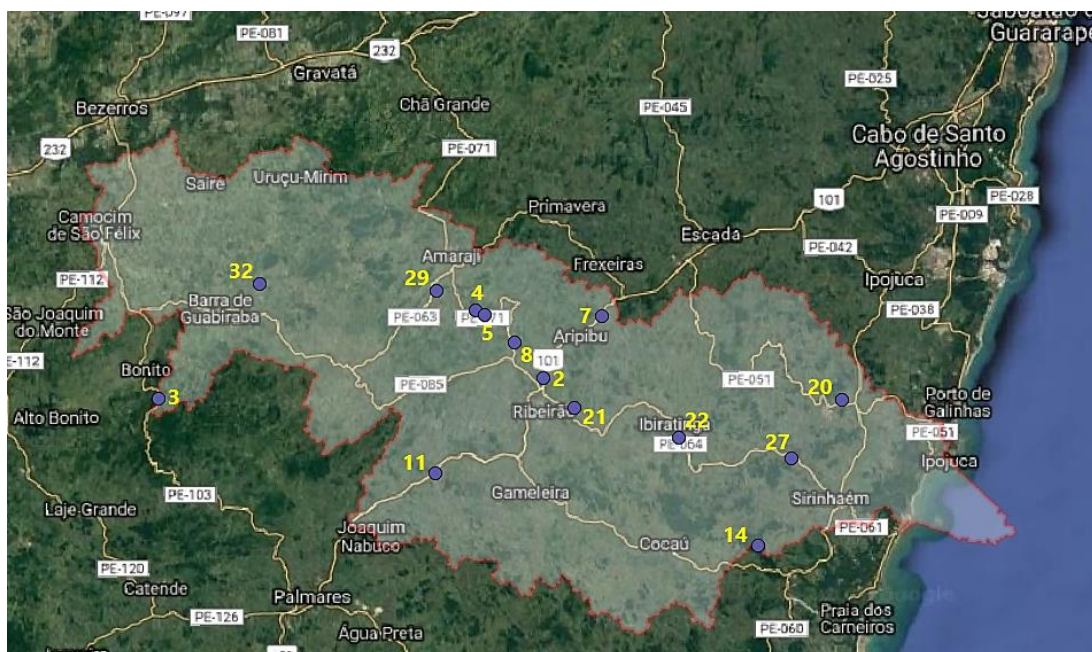
4.2 Coleta das amostras

Os pontos de coleta foram escolhidos utilizando os programas Google Earth® e Qgis® 2.18.1, procurando locais de fácil acesso, afastados de centros urbanos ou indústrias, distribuídos na área da bacia hidrográfica e que fossem ocupados por mata nativa, como demonstrado na figura 2.

Neste estudo, foram coletadas 28 amostras referentes a 14 sítios distribuídos na bacia do Rio Sirinhaém, em cada sítio ocorreu a coleta de 2 amostras simples de solo, na

profundidade de (0- 40 cm), ou seja, duas repetições por sítio.

Figura 2 – Distribuição dos pontos coletados na bacia



Fonte: Autor, 2019

Como consequência da extensa área de estudo há uma grande variação pedológica predominantemente composta por argissolos e latossolos, baseado nos dados da EMBRAPA Solos (2019), topográfica (a altitude dos pontos coletados variam entre 50 e 750 m) e climática (região agreste ao litoral sul) ao longo da bacia hidrográfica, então pode-se observar faixas de variação para os parâmetros químicos e físicos estudados na figura 3.

4.3 Análises das amostras

Após a coleta das amostras de solo, estas foram preparadas para as análises. Inicialmente as amostras foram secas a temperatura ambiente, em local fechado ao abrigo

do sol, evitando perda de compostos voláteis. Quando secas, iniciou-se o processo de destorroamento mecânico utilizando um rolo de madeira de baixa dureza. Em seguida, foram passadas na peneira com malha de 2mm de abertura para obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

As análises foram feitas em parceria com alguns laboratórios, a preparação das amostras de solo e secagem, ensaios de granulometria, determinação do pH e do Carbono Orgânico Total foram no laboratório do departamento de Energia Nuclear da UFPE. A extração e determinação dos metais, foram feitas na UNIOESTE no campus de Cascavel – PR. E a estimativa da CTC potencial foi realizada no laboratório de química ambiental do departamento de Agronomia da UFRPE.

4.3.1 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada com a combinação dos ensaios de peneiramento e sedimentação conforme NBR 7181/1984 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Inicialmente, preparou-se a solução de hidróxido de sódio com concentração de 1 mol.L⁻¹, depois foram pesadas 20,0g de amostra de TFSA em um béquer em balança analítica com precisão de 0,001g. Transferiu-se a amostra para a garrafa do agitador, adicionou-se 100 mL de água deionizada e 25 mL da solução de hidróxido de sódio 1mol/L, montou-se as garrafas no agitador tipo Wagner, após tampá-las com a rolha de borracha. E assim, agitadas por 16h na rotação de 50 rpm.

Posteriormente, montou-se sobre um funil a peneira de 20 cm de diâmetro e malha 0,053mm, apoiada em um suporte. Colocou-se a proveta sob o funil, despejou-se a solução e então lavou-se a garrafa e a rolha com água deionizada para todo o conteúdo

passar pela peneira. Logo em seguida, lavou-se o material retido na peneira com água deionizada até completar 1000 mL da proveta. A fração areia retida na peneira foi transferida para a lata de alumínio, com peso conhecido e identificada, levada para estufa por 24h a 105°C. Ao sair da estufa, as amostras foram transferidas imediatamente para o dessecador com objetivo de esfriar as latas, sem que a umidade do ar interferisse na precisão da pesagem na sequência.

Preparou-se a prova em branco, colocando-se 25 mL de hidróxido de sódio na proveta e completando para 1000 mL com água deionizada. Agitou-se, a suspensão de cada amostra, inclusive da prova em branco, através do bastão com tampa de borracha por 1 minuto. Inseriu-se a pipeta no cilindro na profundidade de 5 cm e pipetou-se 25 ml da suspensão de silte + argila. Transferiu-se para a lata de alumínio, tarada e identificada anteriormente, e levou-se para estufa por 24h a 105°C.

Para saber o tempo de sedimentação da fração silte para a profundidade de 5 cm, mediu-se a temperatura das amostras, sendo de 24°C, conseqüentemente o tempo de espera foi de 3h e 31min. Após esse tempo, o processo que foi realizado na fração silte + argila foi repetido para a fração argila. Ao sair da estufa, as amostras foram levadas para o dessecador e em seguida para a pesagem.

4.3.2 Carbono Orgânico Total

Para os solos ácidos, determinou-se o carbono total do solo assumindo-se que este seja o C orgânico (YEOMANS & BREMNER adaptado para solos tropicais, 1988). O carbono total do solo pode ser determinado por oxidação a seco ou úmida. A oxidação por via úmida foi a utilizada neste estudo devido a simplicidade e o requerimento de poucos equipamentos. Nesse método, o C do solo é oxidado por uma solução oxidante,

assumindo-se que todo o C do solo esteja em um estado de oxidação zero (C^0). O método mais difundido é o de Walkley-Black, que utiliza o dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) (Cr VI) em meio ácido como agente oxidante.

Para isso, moeu-se aproximadamente 2 g de TFSA em almofariz e passou todo o material por peneira 0,2 mm (60 mesh). Em seguida, pesou-se 0,3 a 0,4g, pois o solo foi extraído em área de mata e transferiu-se para tubos de digestão. Adicionou-se 5ml da solução $K_2Cr_2O_7$ $0,167 \text{ mol.L}^{-1}$ com ajuda de uma pipeta volumétrica, em seguida acrescentou-se 7,5 ml de H_2SO_4 concentrado.

Após o pré-aquecimento do bloco digestor até a temperatura de $170^\circ C$, os tubos foram colocados no bloco digestor e mantidos nessa temperatura por 30 minutos. Em seguida, esperou-se esfriar (± 15 minutos). Transferiu-se quantitativamente o conteúdo de cada tubo para erlenmeyers de 250mL, utilizando-se água deionizada suficiente para um volume final de cerca de 80mL.

Após a solução ter esfriado até a temperatura ambiente, adicionou-se 0,3mL da solução indicadora e titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. O ponto de viragem da titulação foi nítido passando de verde para violeta-escuro.

4.3.3 pH do solo

A análise do pH foi feita pelo potenciômetro de eletrodo combinado imerso em suspensão solo: líquido de 1:2,5. Primeiramente pesou-se 10g de TFSA e colocou-se em copo plástico de 100mL numerado. Posteriormente, adicionou-se 25mL de água deionizada, agitou-se a amostra com bastão de vidro individual e deixou em repouso por uma hora. Após esse tempo agitou-se novamente cada amostra com bastão de vidro, mergulhou os eletrodos na suspensão homogeneizada e leu-se o pH.

4.3.4 CTC do solo

A CTC do solo é a soma total dos cátions que o solo pode reter na superfície coloidal e que ficam disponível à assimilação pelas plantas. Estes cátions adsorvidos podem ser removidos por soluções salinas de amônio, cálcio, bário e soluções de ácidos diluídas utilizando métodos volumétricos de emissão ou absorção atômica.

Neste estudo foi utilizado a solução de acetato de amônio combinado com a determinação por absorção atômica de chama. Pesou-se 5g de cada amostra de solo e colocou-se em tubo de centrífuga de 50mL. Depois adicionou-se 33mL da solução de acetato de sódio, agitando por 5 minutos. Logo após a agitação, foi realizado a centrifugação por 5 minutos a 2000rpm, descartando-se a solução sobrenadante. O processo foi repetido mais duas vezes. Para a lavagem do excesso de solução de acetato de sódio, adicionou-se 30mL de etanol, agitou, centrifugou e descartou-se, também repetindo a operação por três vezes.

Finalmente, adicionou-se 33mL da solução de acetato de amônio na amostra, agitando-se por 5 minutos, centrifugando-se por 5 minutos a 2000rpm e recolhendo-se a solução sobrenadante no balão de 100mL. Repetiu-se essa operação mais duas vezes e completou-se o volume do balão com acetato de amônio.

Preparou-se soluções padrão de Cloreto de Sódio (NaCl), nas concentrações de 2,4,6,8 e 10,0 mg.L⁻¹, pipetou-se respectivamente 0,2;0,4;0,6;0,8 e 1,0mL da solução estoque de NaCl 1.000 mg.L⁻¹ e diluiu-se no balão de 100ml com água deionizada. Preparou-se também o ponto zero da curva, apenas com água deionizada.

Primeiramente realizou-se a leitura das soluções padrão no fotômetro de chama, ajustou-se o aparelho com o primeiro ponto da curva (zero) e com o último (10,0 mg.L⁻¹). Executou-se a leitura do sódio das amostras, porém estas estavam fora da faixa de leitura e precisou-se fazer sua diluição de 1:25 de acetato de amônio.

A leitura do fotômetro foi utilizada para fazer a curva com os valores das soluções de NaCl e o valor por amostra foi utilizado para calcular a CTC efetiva em cada ponto.

4.3.5 Determinação dos metais pesados

A quantificação dos elementos químicos foi realizada somente na fração silte/argila (<63 μm) conforme recomendação da Organização Mundial da Saúde (WHO, 1982). Para tal, após a secagem, as amostras de solo foram peneiradas em peneira de PVC e náilon com malha de 63 μm .

A extração total dos elementos-traço foi realizada por via úmida seguindo o método 3050B da USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), este método quantifica os metais ambientalmente disponíveis. Posterior a extração, realizou-se quantificação por meio de espectrometria de absorção atômica de chama.

Para a extração pesou-se 1g de amostra seca em estufa (<63 μm) em um tubo micro Kjeldahl. Inseriu-se 10mL de HNO_3 1:1, e esperou-se 10 minutos. Colocou-se os tubos no bloco digestor e iniciou-se o aquecimento até 95°C, por 10 minutos. Adicionou-se 5mL de HNO_3 concentrado. Reduziu-se o volume a 5mL e adicionou-se 2mL de água destilada.

Adicionou-se 3mL de H_2O_2 e continuou-se acrescentando 1mL até parar de borbulhar. Reduziu-se novamente o volume até 5mL e adicionou-se 10mL de HCl concentrado e esperou-se 15 minutos. Filtrou-se e até completar o volume para 50ml com água destilada em balão volumétrico. A diluição da amostra estava em 1:50. E assim pode-se realizar leitura no Espectro de Absorção Atômica dos seguintes metais: Alumínio, Bário, Cádmio, Cobalto, Cromo, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Níquel,

Chumbo e Zinco.

4.4 Determinação dos VRQs

A acuracidade dos dados foi avaliada aplicando-se os métodos de análises em amostras de materiais de referência certificados CRM049 (Sandy Clay 1, Sigma-Aldrich®), na qual foram considerados aptos, apenas, resultados concordantes ao nível de confiança mínimo de 95%.

Os dados obtidos foram calculados pelas técnicas de percentil 75° e 90°, baseados no 3° Quartil do boxplot e pelas equações citadas a seguir, os resultados destas diferentes técnicas foram comparados para determinar o método mais adequado para o estabelecimento dos valores.

Os VRQs do solo foram calculados de acordo com Cembranel et al. (2017), utilizando as equações de Redon et al. (2013), equação 1; Reimann et al. (2005) e Ander et al. (2013), equação 2; e Reimann et al. (2005) e Esmaeili et al. (2014), equação 3, como segue:

$$VRQ = \bar{X} + (2 \times \sigma) \quad (1)$$

\bar{X} = média

σ = desvio padrão

$$VRQ = Q_3 + 1.5 \times (Q_3 - Q_1) \quad (2)$$

Q_3 =terceiro quartil

Q_1 = primeiro quartil

$$VRQ = Q_2 + (2 \times MAD) \quad (3)$$

Q_2 = mediana

DAM = desvio absoluto da mediana.

$$DAM = 1.4826 \times Q_{2i}(|X_i - Q_{2j(X_j)}|) \quad (4)$$

Q_{2i} = mediana

X_i = valor da amostra

$Q_{2j(X_j)}$ = mediana da variável.

4.5 Análise dos dados

Após a obtenção do banco de dados, foram aplicados os métodos tradicionais para a determinação dos valores de referência de qualidade, estatística descritiva através do software XLSTAT® tais como: valor mínimo, valor máximo, média, mediana, média geométrica, desvio padrão, assimetria, curtose, os percentis (25%, 50% e 75%), com gráficos do tipo boxplots, permitindo uma rápida análise da distribuição dos dados, sendo apropriada para a identificação das anomalias atreladas às influências antrópicas.

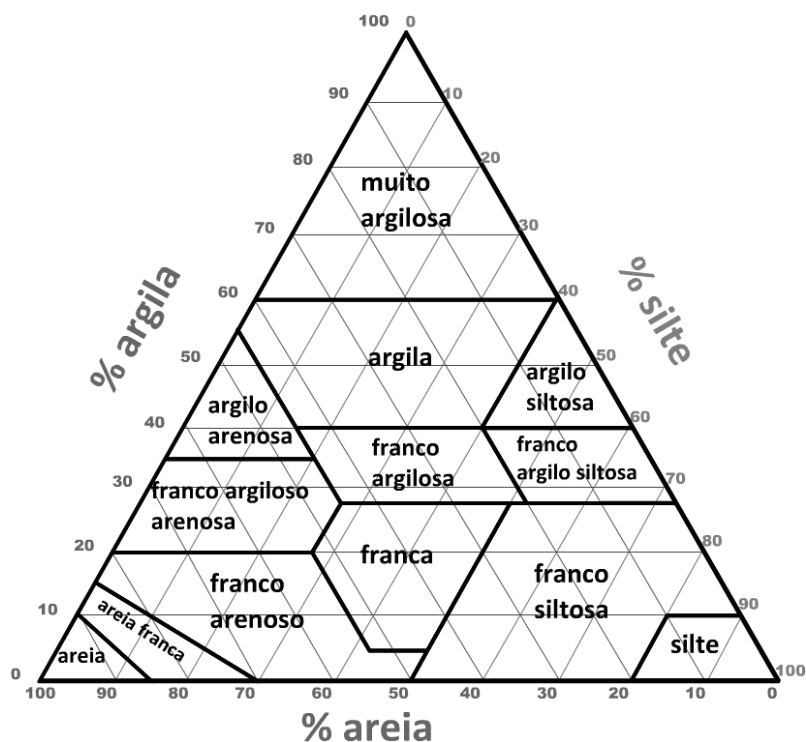
Em seguida, os dados foram submetidos ao teste de Shapiro-Wilk, com o intuito de verificação da normalidade dos dados, quando os dados. Quando os dados não apresentaram uma distribuição normal, foi aplicado o Teste de Lilliefors para estas análises e foram utilizados o software Excel.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos atributos físico-químicos do solo

A análise granulométrica foi utilizada para classificar o solo em relação à textura. O triângulo textural foi baseado no modelo americano utilizado pelo departamento de agricultura do EUA, este demonstra as classes texturais e está exemplificado na figura 3, abaixo.

Figura 3 – Triângulo textural do Departamento de Agricultura dos EUA



Fonte: Google, 2019

As texturas encontradas nos solos estudados (argissolos e latossolos) foram principalmente argilo-arenosa, franco-argilo-arenosa e argilosa. Os sítios P2, P7, P8B, P11A, P21B, P22B, P27B, P29 possuem textura argilo-arenosa. Os sítios P3A e B, P5A, P14 A e B, P20A, P21A, P22A, P27A e 32A e B possuem textura franco-argilo-arenosa. Os sítios P4A e B, 8A, 11B e 20 B possuem textura argilosa e apenas o sítio 5B possui a

textura franco-argilosa. As amostras foram coletadas na profundidade de (0 – 0,40m), havendo diferenças entre elas nos pontos 5, 8, 11, 20, 21, 22 e 27 (tabela 2). A textura varia de moderadamente fina a fina e esta mudança ao longo das camadas e horizontes do solo, é possivelmente devido aos processos pedogenéticos para a formação do solo da região.

As amostras apresentaram pH, a maioria entre 4 e 5 (tabela 2), ou seja, os solos estudados são ácidos variando entre extremamente ácido a ácido médio. A partir dos valores de pH encontrados, os solos em estudo favorecem o aumento do potencial de lixiviação das formas solúveis dos compostos metálicos, pois condições mais ácidas, favorecem a solubilização e mobilização de metais catiônicos para solução do solo (GUILHERME et al., 2005; ARIAS et al., 2005; DU LAING et al, 2007; ALMEIDA JÚNIOR, 2014).

Os teores de COT variam de 1,3 a 4,4 dag.kg⁻¹, os altos teores de COT eram esperados, pois as áreas onde foram coletadas as amostras são de mata nativa. Os altos teores são determinantes na capacidade de retenção dos metais no solo, por que estes possuem grande afinidade pelos elementos. Para Buschle (2013), uma maior quantidade de carbono orgânico nas superfícies do solo ajuda na retenção dos elementos, principalmente quando os solos são mais arenosos, como por exemplo nos sítios 7A, 11A, 14A e 29B (tabela 2). A matéria orgânica do solo possui uma grande capacidade de troca catiônica e alguns elementos, como o Pb, acumulam em horizontes superficiais ricos em carbono (ZIMDAHL & SKOGERBOE, 1977).

Já com relação aos valores de CTC, verifica-se a forte influência da matéria orgânica na formação de cargas negativas nos solos. Quanto maior o valor do COT maior a CTC do solo, indicando que esses parâmetros são diretamente proporcionais, como visto na tabela 3, por exemplo no ponto 2, a amostra 2A teve a CO maior que a amostra 2B e a

CTC também foi maior na amostra 2A do que na amostra 2B. Apenas nas amostras 5A e B, 14A e B, não houveram diferenças significativas com a diminuição da COT do solo.

Tabela 2 - Atributos físico-químicos do solo da bacia do rio Sirinhaém

Amostra	pH	Areia total	Silte	Argila	Classe textural	COT	CTC
-	(H ₂ O)		(%)			(g/kg)	(cmolc/kg)
2A*	3,82	45	7	48	Argilo-arenosa	36,64	73,32
2B*	4,05	57	8	35	Argilo-arenosa	25,42	51,22
3A	4,4	51	11	38	Franco argilo-arenosa	39,23	73,32
3B	4,59	48	11	42	Franco argilo-arenosa	19,14	43,47
4A	6,03	55	8	37	Argilosa	33,54	85,90
4B	4,85	60	9	31	Argilosa	23,08	55,30
5A	5,5	43	6	51	Franco argilo-arenosa	18,52	39,83
5B	5,73	52	7	41	Franco argilosa	13,04	39,84
7A	4,66	64	5	30	Argilo-arenosa	26,54	39,82
7B	4,82	39	11	50	Argilo-arenosa	16,85	33,05
8A	4,39	54	8	37	Argilosa	22,71	51,22
8B	4,07	53	9	38	Argilo-arenosa	33,91	80,71
11A	4,13	62	8	30	Argilo-arenosa	44,05	85,90
11B	4,17	59	13	28	Argilosa	26,67	70,89
14A	4,17	70	8	22	Franco argilo-arenosa	26,24	59,56
14B	4,31	47	13	40	Franco argilo-arenosa	18,10	59,57
20A	4,44	56	13	31	Franco argilo-arenosa	26,76	51,21
20B	4,48	66	3	30	Argilosa	18,26	49,23
21A	4,2	61	6	33	Franco argilo-arenosa	32,37	49,23
21B	4,26	57	9	35	Argilo-arenosa	21,58	47,27
22A	4	36	12	52	Franco argilo-arenosa	22,23	53,20
22B	4,25	48	9	43	Argilo-arenosa	15,27	43,47
27A	4,04	40	11	49	Franco argilo-arenosa	34,45	45,31
27B	4,45	51	8	41	Argilo-arenosa	14,11	33,05
29A	4,36	46	19	36	Argilo-arenosa	30,18	47,25

29B	4,24	70	6	24	Argilo-arenosa	15,42	38,06
32A	5,23	57	16	26	Franco argilo-arenosa	34,16	61,79
32B	4,75	43	11	46	Franco argilo-arenosa	20,56	39,83

*A e B servem para diferenciar as amostras da mesma área

Fonte: Autor, 2019

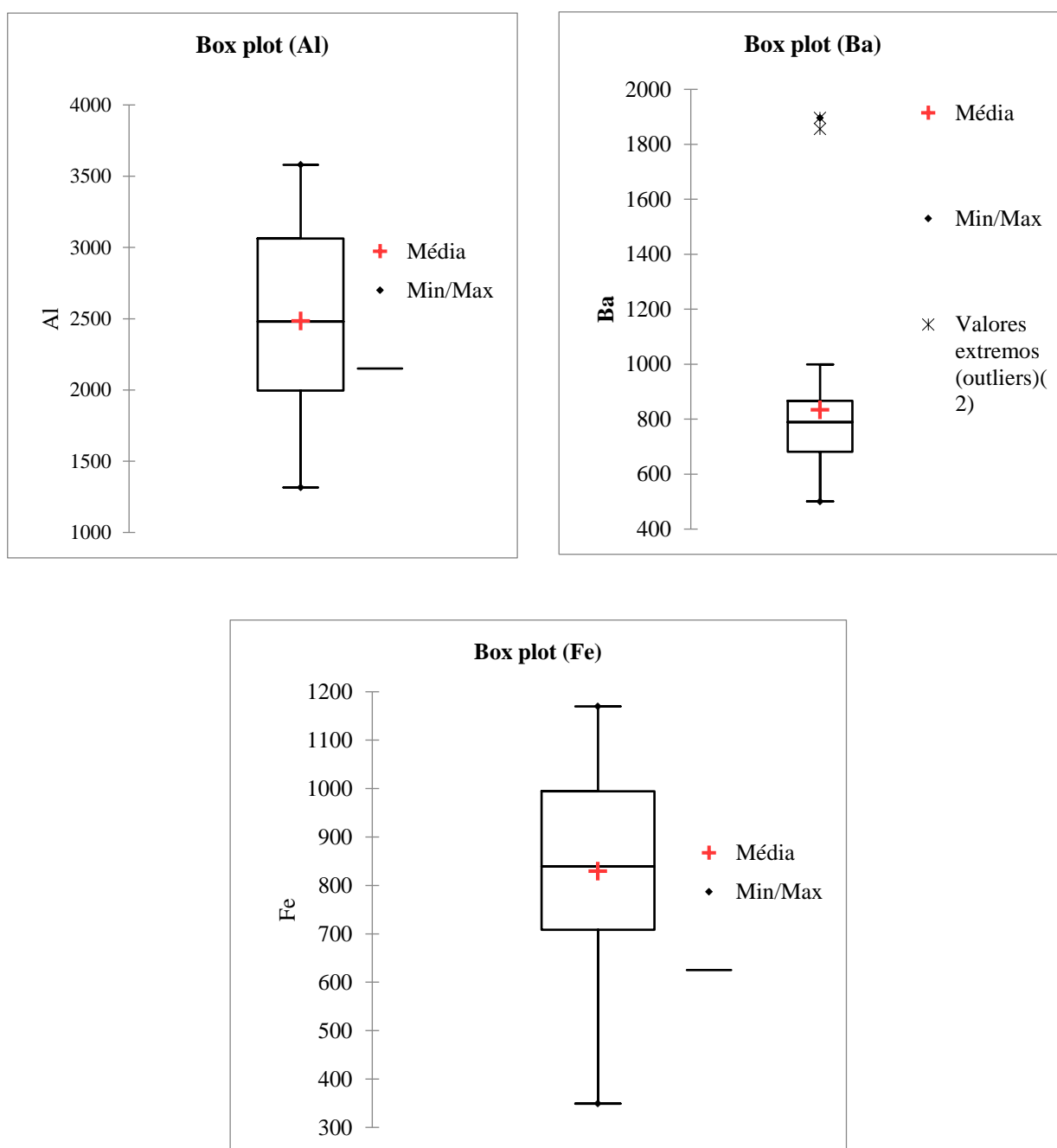
5.2 Determinação dos VRQs

Os metais pesados foram exemplificados em três figuras com os gráficos do tipo ‘boxplot’ agrupados pelos níveis de concentração dos elementos. Foram analisados os 12 elementos nas 28 amostras do solo totalizando 336 dados. Destes, 25 dados procederam fora do padrão dos demais, ou seja, são outliers. Isto significa que analisando cada elemento, o número de outliers apresentou valores entre 7,1% e 25%, porém quando analisado no geral foi abaixo de 10%. O número de outliers foi posteriormente utilizado para escolher a equação que representa melhor a concentração de metais (VRQ) na região estudada.

O Cádmiio foi o único elemento analisado que não possui dados, pois a quantidade deste no solo foi abaixo no nível de detecção do equipamento, não havendo representatividade dele em toda a bacia hidrográfica, portanto não foi representado nos gráficos abaixo, figuras 4, 5 e 6.

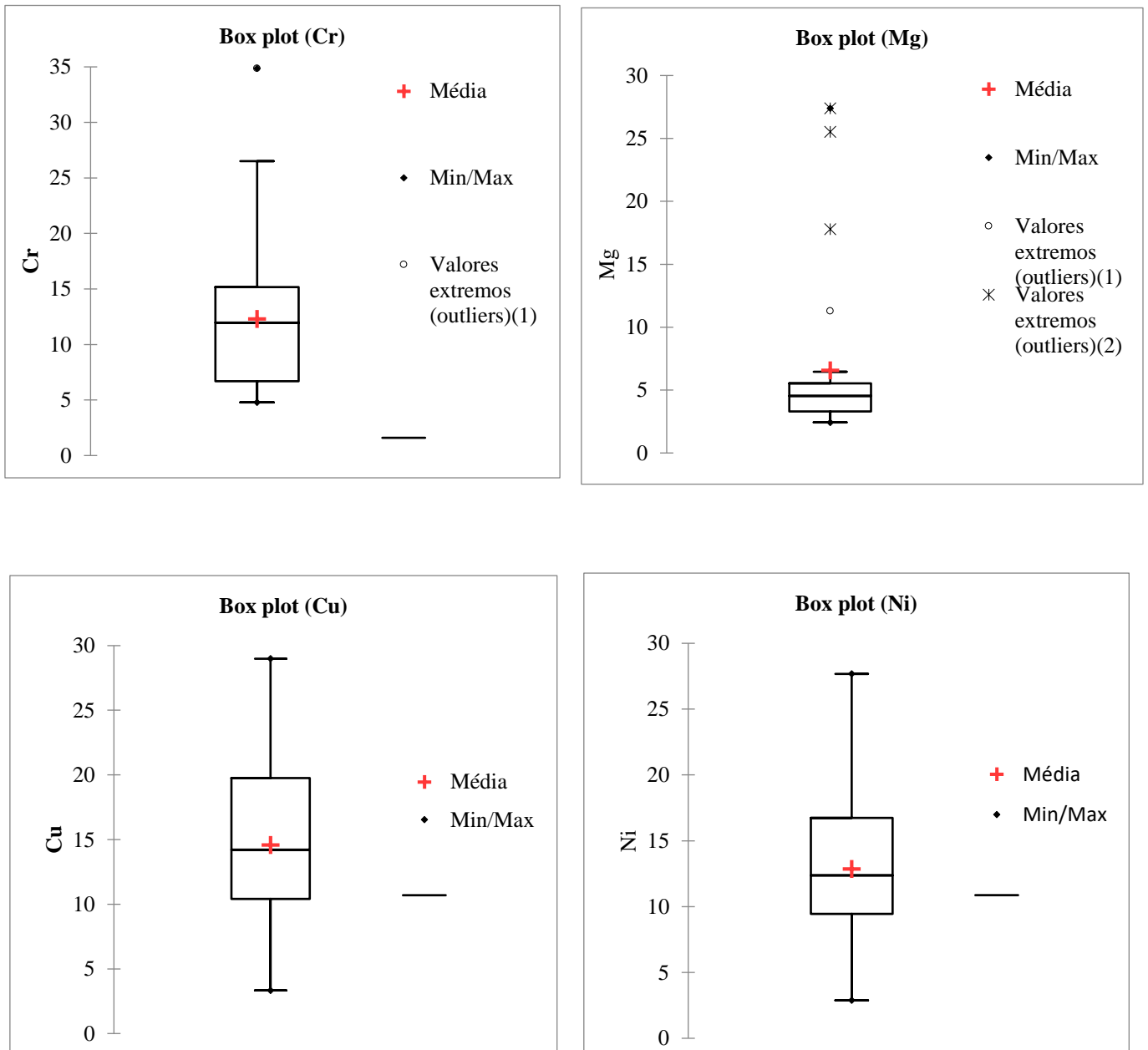
Os teores de metais no solo da bacia do rio Sirinhaém seguiram a seguinte ordem crescente, Cd, Co, Mg, Cr, Ni, Cu, Mn, Pb, Zn, Ba, Fe e Al. Os teores mais altos dos metais foram apresentados na figura 4 (Alumínio, Bário e Ferro), os médios Cromo, Cobre, Magnésio e Níquel (figura 5) e mais baixos na figura 6 (Chumbo, Cobalto, Manganês e Zinco).

Figura 4 – Representação gráfica da concentração dos elementos Alumínio, Bário e Ferro (mg kg^{-1})



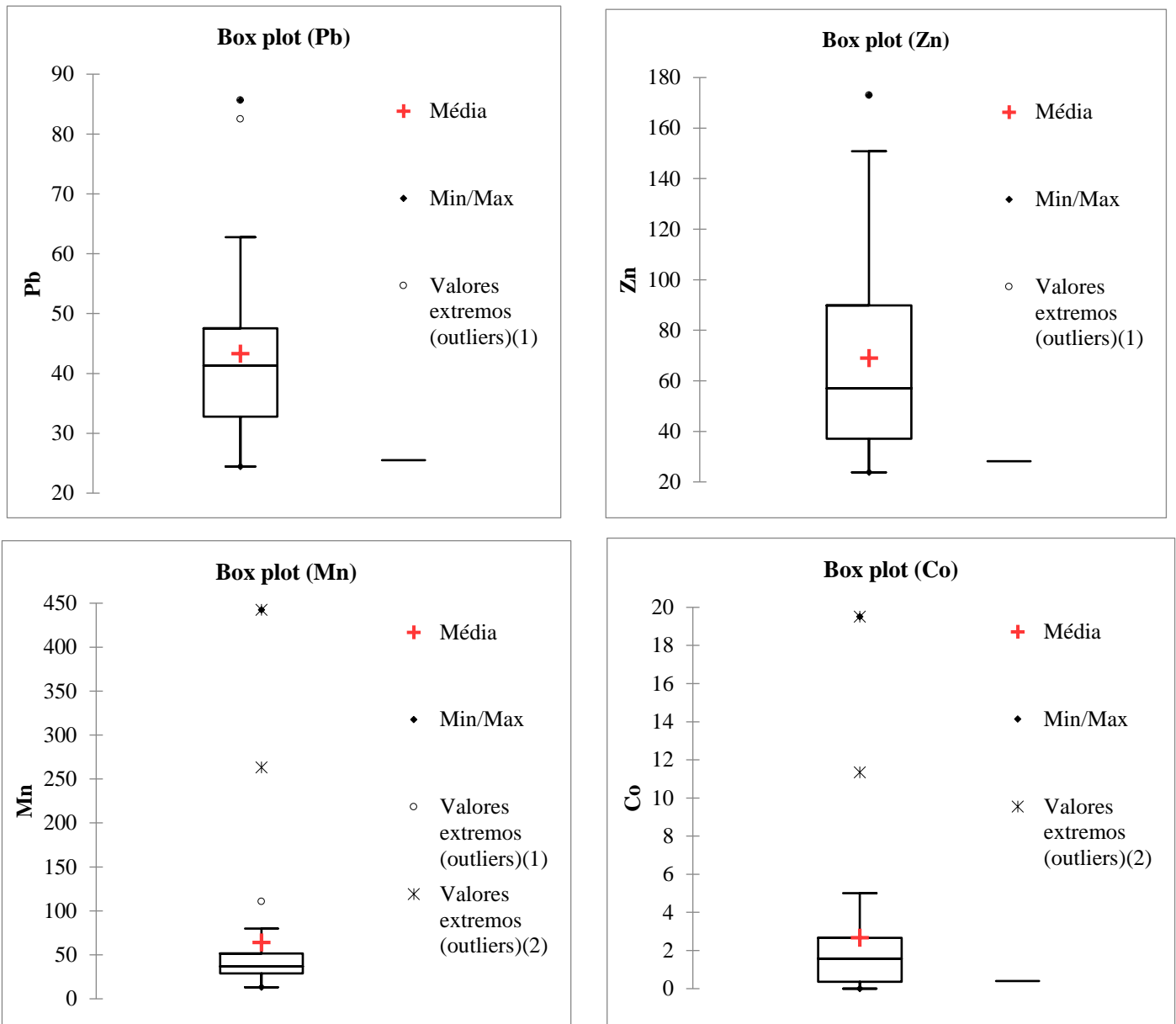
Fonte: Autor, 2019

Figura 5 - Representação gráfica da concentração dos elementos Cromo, Cobre, Magnésio e Níquel (mg kg^{-1})



Fonte: Autor, 2019

Figura 6 - Representação gráfica da concentração dos elementos Chumbo, Cobalto, Manganês e Zinco (mg kg^{-1})



Fonte: Autor, 2019

As concentrações dos elementos traços foram utilizados para determinar os VRQ (Tabela 3). Vários métodos podem ser usados nos cálculos dos VRQ, porém os métodos devem considerar algumas variáveis do solo, pois estas são influenciadas pelos processos e imprecisões devido à amostragem e a erros analíticos (REIMANN et al., 2005). Foram utilizados cálculos paramétricos e não-paramétricos. Os cálculos estatísticos paramétricos (equação 1) exigem distribuição normal, como obtemos diferentes pontos amostrados, estes métodos não se adequam para uso em dados geoquímicos (REIMANN et al., 2005). Para Rothwell & Cooke (2015) a aplicação de métodos que utilizam média e desvio padrão ou percentil são subjetivos.

REIMANN et al. (2005) propôs dois métodos não-paramétricos: equação 2, onde se baseia no limite superior do gráfico boxplot de Tukey, e é mais apropriado quando o número de outliers é inferior a 10%, e a equação 3, baseado na mediana e no MAD, e é indicado quando o número de outliers é superior a 15%, estes fornecem estimativas mais conservadoras do VRG (ESMAEILI et al., 2014; ROTHWELL & COOKE, 2015). Se o número de outliers ficar entre 10 e 15%, a escolha da equação é ao critério do pesquisador (Cembranel et al., 2017).

Para estabelecer os VRQs utilizou-se as propostas relatadas por Reimann et al. (2005). Os VRQs dos elementos Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, e Zn foram determinados pelos resultados obtidos na equação 3, pois o número de outliers apresentados foi menor que 10% do conjunto de dados de cada elemento.

O elemento Cádmio (tabela 3), não foi quantificado, por que apresentou concentrações abaixo do limite de quantificação (0,16 ppm). Deste modo, fica apresentado na tabela como “<LQ” e deve-se excluí-lo dos demais procedimentos de interpretação estatística (CONAMA, 420/2009).

Segundo Biondi et. al (2011) a concentração de Cádmio foi maior na Zona da Mata de Pernambuco em regiões com atividades antrópicas, como cultivos agrícolas e centros urbanos, como entrada via fertilizantes e deposição atmosférica.

TABELA 3 – Valores de referência geoquímicos do solo da bacia do rio Sirinhaém (mg.kg⁻¹)

	Q90%	Q75%	Media + 2x DP (1)	3ºQ + 1,5 x (3ºQ-1ºQ) (2)	Mediana + 2x DAM (3)
Al	3280,91	3060,38	3786,11	4701,08	3587,62
Ba	917,58	850,88	1023,11	1133,77	984,25
Cd	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP	< LQP
Co	3,89	2,17	4,63	5,67	3,94
Cr	16,51	14,22	20,28	26,00	19,07
Cu	21,63	19,74	27,46	33,75	25,23
Fe	1064,10	989,97	1243,53	1423,72	1169,10
Mg	5,51	4,86	6,43	7,56	6,03
Mn	42,85	35,97	51,22	55,56	47,37
Ni	19,05	16,65	24,86	27,70	22,22
Pb	51,75	46,51	60,29	68,20	56,60
Zn	72,03	61,41	92,35	108,49	84,30

Fonte: Autor, 2019

Costa (2015) observou em seu estudo, que a maioria dos elementos apresentou os maiores valores pelo método da *Média + 2x desvio padrão*, e que ocorreu em função dos elevados valores de desvio padrão das distribuições, em alguns casos muito superiores à média. Mas no caso do presente estudo os menores valores foram da *Mediana + 2x MAD*, em relação as 3 metodologias apresentadas.

E foram determinados os percentis 75° e 90° que são recomendados pelos órgãos ambientais brasileiros, geralmente o percentil 75° é o mais adotado pois possui um valor mais baixo e dá uma margem maior por segurança.

Tabela 4 - Valores de referência de qualidade em Pernambuco – Brasil (mg.kg⁻¹)

	Bacia do Rio Sirinhaém (Eq. 3) (1)	Bacia do Rio Sirinhaém (Q75%) (2)	Bacia do Rio Ipojuca (3)	Ilha de Fernando de Noronha (4)	Pernambuco (5)
Al	4701,08	3060,38	-	-	-
Ba	1133,77	850,88	-	834,88	-
Cd	< LQP	< LQP	0,15	-	0,636
Co	5,67	2,17	-	19,61	-
Cr	26,00	14,22	20,71	266,15	27,14
Cu	33,75	19,74	5,94	41,49	7,36
Fe	1423,72	989,97	16048,09	-	16092,9
Mg	7,56	4,86	-	-	-
Mn	55,56	35,97	173,41	-	160,1
Ni	27,70	16,65	7,63	58,75	7
Pb	68,20	46,51	19,48	-	11,2
Zn	108,49	61,41	45,41	117,58	22,52

(1 e 2) Este estudo, (3) da SILVA et al., (2015), (4) FABRICIO NETA, (2016), (5) CPRH (2014), -: Não relatado

A tabela 4 compara os VRQs obtidos na bacia do rio Sirinhaém com outros VRQs estabelecidos no estado de Pernambuco. Pode-se perceber nítidas diferenças entre as concentrações dos elementos nas microrregiões do estado, quando comparados com a ilha de Fernando de Noronha (FABRICIO NETA, 2016) e o de Pernambuco (CPRH, 2014), mesmo comparando estes com o resultado da mesma metodologia, visto que estes foram estabelecidos pelo percentil 75°.

Como observado anteriormente, a concentração de metais no solo é influenciada pelo tipo de material que deu origem àquele solo, as propriedades químicas, mineralógicas e os processos físicos, químicos e biológicos pelos quais o solo passou ao longo de sua formação (NANOS & RODRÍGUEZ MARTÍN, 2012). Essa diferença de fatores em várias áreas permite grande variabilidade espacial, fazendo-se necessário o

estabelecimento de VRQs nas micro-regiões para avaliação da contaminação de solos (Cembranel et al., 2017).

Para Santos (2017), essas diferenças reforçam a necessidade de determinar os valores de referência de qualidade regionais, levando em consideração a diversidade geomorfológica, pedológica e geológica de cada região.

6. CONCLUSÃO

- Os teores de metais no solo da bacia do rio Sirinhaém seguiram a seguinte ordem crescente Cd, Co, Mg, Cr, Ni, Cu, Mn, Pb, Zn, Ba, Fe e Al.
- O Cádmiio foi o único elemento analisado que não houve representatividade dele em toda a bacia hidrográfica, como pode ser observado nos cálculos das equações dos VRQs.
- A utilização de amostras de áreas conservadas da bacia hidrográfica se mostrou uma fonte eficaz para estabelecer os valores de referência qualidade do solo.
- Por terem variabilidade espacial, as concentrações dos metais são mais facilmente determinadas quando se aplicam métodos estatísticos não-paramétricos, baseados no terceiro quartil do boxplot de Tukey, e a utilização do
- A determinação destes valores é importante para avaliação da qualidade do ambiente, sendo possível avaliar o grau de contaminação do solo da bacia do rio Sirinhaém. Ao mesmo tempo que contribui para elaboração de políticas públicas destinadas a preservação de áreas de mananciais.

7. REFERÊNCIAS

Agência Pernambucana De Águas e Clima. Bacia do Rio Sirinhaém. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/pagina.php?page_id=5&subpage_id=21> Acessado em 20 de junho de 2018.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990.

ALMEIDA JÚNIOR, Agenor Bezerra de. **Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Estado da Paraíba**. 2014. 93f Tese, Tese (Doutorado em Agronomia – Ciências do Solo – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE).

ALTHAUS, Daiana. Teores naturais e efeitos da adição de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. UFRGS, 2017.

ANDERSON, M. J. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. **Austral Ecology**, v.26, p.32–46, 2001

ANDRADE, M. G. De; MELO, V. de F.; SOUZA, L. C. de P.; GABARDO J.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II - Formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.1889-1897, 2009.

ARIAS, M. et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Colloid and Interface Science**, v. 288, n.1, p.21-29, 2005.

ARTAXO, P.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, E.T.; MARTINS, J.V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, M.T; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace elements measurements in the Amazon Basin. **Atmosphere Environmental**, v.34, p.4085-4096, 2000.

ATSDR, 2007. Toxicological Profile for Barium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

AVILA-CAMPOS, Mario Júlio, Departamento de microbiologia, Metais Pesados: Um Perigo Eminente, USP. Disponível em:

<http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com_content&view=article&id=33&Itemid=56&lang=br> Acessado em: 05 de junho de 2019.

BAIZE, D. & STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Sci. Total Environ.**, 264:127-139, 2001.

BIONDI, C. M. **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 67f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciências do Solo – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE).

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B. Teores Naturais de Ba em Solos de Referência do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1819–1826, 2011.

BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 247-250, 2008.

Buschle, Brenda Novaes. **Valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná**. 2013. 49f. Dissertação. UFPR

CAMPOS, M.L.; SILVA, F. N. da; 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. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.4, p. 361-367, 2005.

CASTALDELLI, A. P. A. ; SAMPAIO, S. C. ; **REMOR, M. B.** ; ROSA, D. M. ; dos REIS, R. R. . SOIL MESO- AND MACROFAUNA IN TWO SOYBEAN CROPS AFTER SWINE WASTEWATER APPLICATION. *Engenharia Agrícola*, v. 37, p. 556-564, 2017.

CEMBRANEL, A. ; SAMPAIO, S. C. ; REMOR, M. B. ; GOTARDO J. T. ; ROSA, P. M. D. . GEOCHEMICAL BACKGROUND IN AN OXISOL. **Engenharia Agrícola JCR**, v. 37, p. 565-573, 2017

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y. & ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Poll.**, 57-58:699-712, 1991.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, Cetesb, 2001. 247p.

Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. Relatório da Bacia do Rio Sirinhaém, 2001. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/N_Relat01-SI.pdf> Acessado em 20 de junho de 2018.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 420**, de 28 de dezembro de 2009.

COSTA, Raphael Ferreira da. MAPEAMENTO GEOQUÍMICO E ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA (BACKGROUND) DE SEDIMENTOS FLUVIAIS DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO. TESE, UFOP, Ouro Preto (MG), 2015.

DAVIES, B.E. & WIXSON, B.G. Use of factor analysis to differentiate pollutants from other trace metals in surface soils of the mineralized area of Madison County, Missouri, USA. **Water Air Soil Poll.**, 33:339-348, 1987.

DU LAING, G., VANTHUYNE, D.R.J., VANDECASTEELE, B., TACK, F.M.G., VERLOO, M.G. Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. **Environmental Pollution**, v.147, p.615-625, 2007.

DUNG, T.T.T., CAPPUYNS, V., SWENNEN, R., PHUNG, N.K., 2013. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Rev. Environmental Biotechnology**, 12, 335–353.

EDUARDO, M., LUKE, B., NICHOLAS, W.L., NICHOLAS, M.D., WILLIAM, H., RAFAEL, C. Field sampling of soil pore water to evaluate trace element mobility and associated environmental risk. **Environmental Pollution**, v.159, p.3078-3085, 2011.

FABRICIO NETA, ADELAZIL DE BRITO. **Teores naturais de metais pesados em solos da Ilha de Fernando de Noronha**, Dissertação (Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE), Recife – 2012.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.;

FREIXO, A. A. **Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos Brasileiros.** *Bragantia* (São Paulo), Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

GALUZSKA, A., MIGASZEWSKI, Z.M., 2011. Geochemical background — an environmental perspective. *Mineralogia*, 42, 7–17.

GEAGEA, M.L., STILLE, P., GAUTHIER-LAFAYE, F., MILLET, M. Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes. *Environmental Science Technology*, v. 42, p.692-698, 2008.

Google Imagens. Triangulo Textural, Departamento de Agricultura do EUA. Disponível em:

<https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewiSitmS0rDkAhWkF7kGHVwPAi4QjB16BAgBEAM&url=http%3A%2F%2Fwww.quoos.com.br%2Findex.php%2Fgeografia%2Fsolos%2F4-triangulo-textural-solos-argila-areia-silte&psig=AOvVaw3mNcjgA0PaRcIjnGh1brLE&ust=1567462274775722>

Acessado em: 10 de junho de 2019.

GOUGH, L.P.; SEVERSON, R.C. & JACKSON, L.L. Baseline element concentrations in soils and plants, Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. *Water Air Soil Poll.*, 74:1-17, 1994.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANE, D. Q.; CAMPOS, M. L. Elementos-traço em solos, sedimentos e águas In: VIDALTORRADO, P. et al. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo:** Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.4, p.345-390, 2005.

GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães. Elementos Traço em Solos e Sistemas Aquáticos. *Tópicos Ci. Solo*, 4:345-390, 2005.

HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; MARTÍN, M., 2015 Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *CATENA*, v.133, p.206–214. doi: 10.1016/j.catena.2015.05.013.

HOLMGREN, G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L. & DANIELS, R.B. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. **J. Environmental Quality**, 22:335-348, 1993.

JACKSON, D.A. Stopping Rules in Principal Components Analysis: A comparison of heuristical and statistical approaches. **Ecology**, v.74, n.8, p.2204-2214, dez. 1993. doi:10.2307/1939574

JUCHEN, C.R.; VILAS BOAS, M.A.; POLETO, C.; MACEDO, M., 2014. Use of legal reserve areas as geochemical background in hydrosedimentology studies. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38 n.6. doi:10.1590/S0100-06832014000600029

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. Ontario: Springer, 2007. 550 p.

KHALID, Sana, SHAHID, Muhammad, NIAZI, Nabeel Khan, MURTAZA, Behzad, BIBI, Irshad, DUMAT, Camille, 2017. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **J. Geochem. Explor.** 182 (B), 247–268.

MAAS, S., SCHEIFLER, R., BENSLAMA, M., CRINI, N., LUCOT, E., BRAHMIA, Z., BENYACOUB, S., GIRAUDOUX, P. Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. **Environmental Pollution**, v.158, p.2294-2301, 2010.

MAGALHÃES, V. F.; CARVALHO, C.E.V.; PFEIFFER, W.C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, se, Brazil. **Water Air Soil pollution**, v. 129, p. 83-90, 2001.

MARCHI, G. et al. Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009. 45 p.

MARSCHNER, P., 2012. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants, 3rd ed. Academic, London.

MARTINS et al. A dinâmica de metais-traço no solo **R. Bras. Agrociência**, Pelotas, v.17, n.3-4, p.383-391, jul-set, 2011.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, v.63, n.4, p.328-332, 2006.

Moita-Neto, J. M.; Moita, G. C.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 467, doi: 10.1590/S0100-40421998000400016.

NANOS, N.; RODRÍGUEZ MARTÍN, J.A., 2012. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain). **Geoderma**, v.189–190, p.554–562. doi:10.1016/j.geoderma.2012.06.006

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. **Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 28, p. 785-796, 2004.

PAYE, H.S; MELLO, J.W.V.; MELO, S.B., 2012. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.36, n.3, p.1031-1041. doi:10.1590/S0100-06832012000300033

Paye, Henrique de Sá; Mello, Jaime Wilson Vargas de; Pereira, Walter Antônio; Abrahão, Elpídio Inácio Fernandes Filho; Dias, Lívia Cristina Pinto; Castro, Maria Luisa Oliveira; Melo, Stefeson Bezerra de; França, Michele Milanez. VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA METAIS PESADOS EM SOLOS NO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:2041-2051, 2010.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soil and Environmental Quality**. p.331-361, 2005.

RAI, P.K., 2018a. Phytoremediation of Emerging Contaminants in Wetlands. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, USA, pp. 248

REIMANN, C., FILZMOSE, P., GARRETT, R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science Total Environmental.**, 346, 1–16.

REMOR, MARCELO BEVILACQUA; SAMPAIO, SILVIO CÉSAR; DE RIJK, SACHA; VILAS BOAS, MARCIO ANTÔNIO; GOTARDO, JACKELINE TATIANE; PINTO, EVERTON TIAGO; SCHARDONG, FÁBIO AUGUSTO Sediment

geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. **International Journal of Sediment Research.**, v.33, p.406 - 414, 2018.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo.** Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004. 202p.

TOLEDO, M. C. M. de; OLIVEIRA, S. M. B. de; MELFI, A. J. **Da rocha ao solo: intemperismo e pedogênese.** In: Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Toledo M. C. M.; Taioli, F. (Org.). Decifrando a Terra 2ª Ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, p. 78-107, 2009.

TUREKIAN KK, WEDEPOHL KH (1961) Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. Geological Society of America Bulletin 72(1):175-192. DOI:10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - METHOD 3050B. **Acid Digestion of Sediments, Sludges, And Soils** Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>> Acessado em: 05 de agosto de 2018.

VEGA, F.A., COVELO, E.F., ANDRADE, M.L. Impact of industrial and urban waste on the heavy metal content of salt marsh soils in the southwest of the province of Pontevedra (Galicia, Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, v.96, p.148-160, 2008.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Micropollutants in river sediments.** Copenhagen: World Health Organization, 1982. 90p.

XIONG, T., AUSTRUY, A., PIERART, A., SHAHID, M., 2016A. Kinetic study of phytotoxicity induced by foliar lead uptake for vegetables exposed to fine particles and implications for sustainable urban agriculture. **J. Environ. Sci.** 1–12.

XIONG, T., DUMAT, C., PIERART, A., SHAHID, M., KANG, Y., LI, N., BERTONI, G., LAPLANCHE, C., 2016B. Measurement of metal bioaccessibility in vegetables to improve human exposure assessments: field study of soil–plant–atmosphere transfers in urban areas, South China. **Environ. Geochem. Health** 38 (6), 1283–1301.

YEOMANS, J.C & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine

determination of carbon in soil. *Commun. in Soil Sci.Plant Anal.*, 19:1467-1476, 1988.

ZHUANG, P., MCBRIDE, M.B., XIA, H., LI, N., LI, Z., 2009. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Sci. Total Environ.** 407, 1551–1561.

ZIMDAHL, R. L. & SKOGERBOE, R. K. Behaviour of lead in soil. *Environmental Science and Technology*, 11, 1202 – 1207, 1977.