



Acumulação de metais pesados pelo uso de
insumos agrícolas na microbacia de Caetés,
Paty do Alferes, RJ



República Federativa do Brasil

Presidente: Fernando Henrique Cardoso

Ministério da Agricultura e do Abastecimento

Ministro: Francisco Sérgio Turra

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

Presidente: Alberto Duque Portugal

Diretores: Elza Ângela Battaglia Brito da Cunha
José Roberto Rodrigues Peres
Dante Daniel Giacomelli Scolari

Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Embrapa Solos)

Chefe Geral: Antônio Ramalho Filho

Chefe-Adjunto de P&D: Celso Vainer Manzatto

Chefe-Adjunto de Apoio Técnico/Administração: Sérgio Renato Franco Fagundes

BOLETIM DE PESQUISA Nº 5

ISSN 1415-3750
Junho, 1998

Acumulação de metais pesados pelo uso de
insumos agrícolas na microbacia de Caetés,
Paty do Alferes, RJ

Jair Felipe Garcia Pereira Ramalho
Nelson Moura Brasil Amaral Sobrinho
Ary Carlos Xavier Velloso
Fábio Cesar da Silva

Convênio Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Comunidade
Econômica Européia (CEE) e Fundo Nacional de Meio Ambiente (FNMA)



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Solos
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa nº 5

Projeto gráfico e tratamento editorial

Cecília Maria Pinto MacDowell

Sueli Limp Gonçalves

Revisão final

Paulo Augusto da Eira

Tiragem: 300 exemplares

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1.024

22460-000 Rio de Janeiro, RJ

Tel: (021) 274-4999

Fax: (021) 274-5291

Telex: (021) 23824

E-mail: cnpsolos@cnps.embrapa.br

<http://www.cnps.embrapa.br>

Embrapa Solos

Catálogo-na-publicação (CIP)

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ).
Acumulação de metais pesados pelo uso de insumos agrícolas na
microbacia de Caetés, Paty do Alferes, RJ / Jair Felipe Garcia Pereira
Ramalho ...[et al.]. – Rio de Janeiro, 1998.
22p. (EMBRAPA-CNPS. Boletim de Pesquisa ; 5).

1. Solo-Metals pesados-Análise. 2. Solo-Contaminação.3. Insumos
agrícolas-Uso. I. Ramalho, Jair Felipe Garcia Pereira. II. Título. III. Série.

CDD 631.41

© Embrapa - 1998

SUMÁRIO

Resumo • *v*

Abstract • *vii*

1 INTRODUÇÃO • *1*

2 MATERIAL E MÉTODOS • *3*

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO • *5*

4 CONCLUSÕES • *19*

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS • *20*

RESUMO

O município de Paty do Alferes, localizado na região serrana do Estado do Rio de Janeiro, inserido no bioma Mata Atlântica e com declividade de até 50%, tem exclusivamente a horticultura, com uso intensivo de insumos, como atividade econômica (40% de todo o tomate do estado e um grande percentual de outras hortaliças - repolho, pepino, vagem, pimentão), mas, em função do declínio rápido da produtividade, as áreas estão sendo abandonadas, dando lugar a pastagem com pouco manejo. Diante do diagnóstico do uso excessivo de agroquímicos, este trabalho teve o objetivo de avaliar o seu impacto na contaminação do solo, água, sedimentos e plantas hortícolas por metais pesados na microbacia de Caetés (Paty do Alferes, RJ) e a influência da topografia e do uso agrícola na acumulação de metais pesados. Para tanto selecionaram-se duas toposseqüências de solos representativas da microbacia de Caetés: (a) toposseqüência 1 (T1) apresenta menor declividade e pendente longa, com três formas distintas de uso: capoeira, pasto (antiga área de horticultura) e horticultura atual; (b) na outra (T2), observa-se declividade mais acentuada (45%) e pendente curta, sendo os tipos de uso do solo os mesmos de T1. Notou-se que a contaminação por metais pesados nos solos da microbacia de Caetés concentrou-se onde ocorria a aplicação intensiva de agroquímicos (áreas de horticultura), mas não atingiu os níveis críticos estabelecidos para solos e estava distribuída em formas químicas pouco biodisponíveis (tomate, pimentão, repolho e pepino). A acumulação de metais pesados só não foi maior devido ao terreno ser muito declivoso, o que promoveu um arraste excessivo e contínuo da camada arável, sendo depositado nos córregos pelo uso agrícola inadequado à topografia. Em virtude do processo erosivo, constataram-se nos sedimentos da microbacia de Caetés incrementos nos teores totais de metais pesados de acordo com a posição de coleta na área, todavia esses metais não estavam presentes em formas químicas biodisponíveis. Entretanto, houve contaminação da água do córrego e do açude, que apresentou teor total de Mn e Cd acima dos padrões máximos estabelecidos para água potável.

Termos de indexação: metais pesados, contaminação, solo, água, sedimentos, hortaliças, tomate, pimentão, repolho, pepino, vagem, microbacia de Caetés, Paty do Alferes.

ABSTRACT

Accumulation of heavy metals by the use of agricultural inputs

at the microbasin of Caetés, Paty do Alferes, RJ

Paty do Alferes city, located in the Atlantic Forest Bioma with 50% declivity, has exclusively horticulture, with intensive use of inputs, as economical activity (40% of the tomato of Rio de Janeiro State and a great percentage of cabbage, cucumber, kidney bean and long pepper), although due to the rapid decrease of the productivity these areas have been relinquished and occupied by pasture with low manage. Face the diagnostic of excessive use of agrochemicals, its impact on the contamination of soil, water, sediments, and horticulture plants by heavy metals at the Caetés microbasin (Paty do Alferes, RJ) and the influence of topography and agricultural use on the heavy metal accumulation were evaluated. For this purpose two soil toposequences in Caetés microbasin were selected: (a) toposequence 1 (T1) presents lower declivity and long slope with three forms of use: pasture (old area of horticulture), actual horticulture and savanna; (b) toposequence 2 (T2) presents higher declivity (45%) and short slope with the same kinds of soil use than T1. It was also observed that the contamination by heavy metals at the soils of Caetés microbasin were concentrated where had been done intensive application of agrochemicals (horticulture areas), although established critical levels for soils were not reached, besides being distributed in low biodisposable chemical forms. The accumulation of heavy metals was not higher due to the areas being very declivous what promoted an excessive and continous run off of the plowed layer being deposited into stream by the topographically inadequated agricultural use. Due to this erosive process, it was observed that the sediments of Caetés microbasin showed higher total amounts of heavy metals, according with the collecting position in the area, although these heavy metals were not present in biodisposable chemical forms. It was also observed that there was water contamination at the stream and the dam which presented total amounts of Mn and Cd higher than maximum standards established for the potable water.

Index terms: heavy metals, contamination, soil, water, sediments, horticulture plants, tomato, cabbage, cucumber, kidney bean, long pepper, Caetés microbasin, Paty do Alferes.

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de insumos agrícolas a solos e culturas tornou-se uma prática comum na agricultura. Os principais objetivos do uso desses agroquímicos são o aumento do suprimento de nutrientes (fertilizantes), a correção do pH do solo (corretivos) e a proteção das lavouras através do controle de doenças e pragas (agrotóxicos). Essas práticas podem, entretanto, causar degradação química do solo como resultado da acumulação de elementos e/ou compostos em níveis indesejáveis.

Como os fertilizantes, por razões econômicas, não são suficientemente purificados durante o processo de fabricação, eles geralmente contêm diversas impurezas, entre elas os metais pesados. Esses metais também, freqüentemente, fazem parte dos componentes ativos dos agrotóxicos (Frank et al., 1976). Portanto, segundo Gimeno-Garcia et al. (1996), a adição desses elementos nos solos agrícolas é freqüentemente causada pelo uso repetido e excessivo de fertilizantes, pesticidas metálicos e resíduos orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Tiller, 1989; Alloway, 1990; Blume & Brummer, 1991).

O município de Paty do Alferes, localizado na região serrana do Estado do Rio de Janeiro, tem, exclusivamente, a agricultura como atividade econômica. Lá são produzidos cerca de 40% de todo o tomate do Estado do Rio de Janeiro e um grande percentual de outras hortaliças, tais como repolho, pepino, vagem, pimentão etc. Localizado na Mata Atlântica e com declividade de até 50%, Paty do Alferes tem uma tradição agrícola de mais de 200 anos, tendo passado pela exploração extrativista de madeira, a cultura de cana-de-açúcar, a de café e a pecuária leiteira; e nos últimos anos vem se dedicando à horticultura, com destaque para o plantio de tomate estaqueado para consumo "in natura". Entretanto, nos últimos anos, apesar dos altos investimentos, a produção agrícola vem decrescendo ano a ano devido a problemas como: desmatamento ocorrido no decorrer dos anos; utilização de práticas não adequadas às condições edafoclimáticas; realização de 90% das atividades agrícolas em encostas com declividade média de 25% e com preparo do solo feito morro abaixo, sem utilização de práticas conservacionistas; e uso abusivo e indiscriminado de agroquímicos (fertilizantes, inseticidas, fungicidas, corretivos de solo e outros), o que concorreu para o desequilíbrio do ecossistema, aumentando assim a incidência de pragas e doenças.

Na Tabela 1 são apresentados os principais agrotóxicos utilizados no município de Paty do Alferes, com suas respectivas quantidades de princípio ativo, área e quantidade por área (ha).

TABELA 1. Principais agrotóxicos, por nome técnico, utilizados em Paty do Alferes.

Nome técnico	Quantidade de princípio ativo (kg)	Quantidade total (%)	Área (ha)	Quantidade/Área (kg/ha)
Mancozeb	2182,16	30,91	72,93	29,18
Malathion	1211,40	17,59	49,46	24,49
Methamidophos	1062,66	15,43	106,69	9,96
Óxido Cuproso	845,24	12,28	123,55	6,84
Oxicloreto de Cobre	239,04	3,47	10,68	22,38
Permethrin	228,90	3,32	97,04	2,36
Cartap	227,44	3,30	97,72	2,33
Enxofre	220,16	3,20	40,46	5,44
Vamidothion	143,70	2,09	33,04	4,35
Thiophanate Methyl + Chlorotalonil	86,10	1,25	8,64	9,97
Mancozeb + Thiophanate	78,00	1,13	10,50	7,43
Maneb + Zineb	65,00	0,94	8,00	8,13
Chlorotalonil	61,50	0,89	14,60	4,21
Thiophanate Methyl	54,13	0,79	18,08	2,99

Outra característica importante do cultivo de hortaliças nessa região é que, em função do declínio rápido da produtividade, as áreas são abandonadas dando lugar a pastagem com pouco manejo. O ciclo médio do tomate, principal cultura da região, gira em torno de 3 a 4 anos.

Diante do diagnóstico desses problemas, este trabalho teve o objetivo de avaliar a contaminação de solo, água, sedimentos e plantas hortícolas por metais pesados na microbacia de Caetés (Paty do Alferes, RJ) e a influência da topografia e do uso agrícola na acumulação de metais pesados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Selecionaram-se, para avaliar a contaminação do solo por metais pesados proveniente do uso intensivo de agroquímicos, duas toposseqüências na microbacia de Caetés, localizada no município de Paty do Alferes, RJ. Essa microbacia está localizada a uma altitude média de 650m, apresentando relevo muito movimentado, com declividade variando entre 15 e 50%, e vale do tipo ravina, com fundo estreito escavado pelas águas pluviais.

Os solos da microbacia apresentam-se intensamente utilizados e pertencem às classes: Latossolos, Podzólicos e Cambissolos. Na região, esses solos mostram características químicas e mineralógicas muito semelhantes, diferenciando-se principalmente pelas características físicas e morfológicas. Apresentam mineralogia caulínica revestida, principalmente, com óxidos de ferro de natureza goethítica, evidenciada pelas cores amareladas e alaranjadas (Fernandes, 1996).

A toposseqüência 1 (T1) apresenta menor declividade (25%) e pendente longa, sendo utilizada de três formas distintas: capoeira, pasto (antiga área de horticultura) e horticultura atual. A toposseqüência 2 (T2) apresenta declividade acentuada (45%) e pendente curta, sendo utilizada também daquelas três formas distintas. As características químicas e físicas dos solos dessas áreas, analisadas de acordo com Embrapa (1979), encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2. Características químicas e físicas dos solos, na profundidade de 0 a 20cm, das áreas das toposseqüências T1 e T2 da microbacia de Caetés.

Local	pH	K	Ca	Mg	Al	H *	Na	CTC	Areia %	Silte %	Argila %
T1 - Capoeira	5,3	0,25	1,0	2,1	0,35	17,4	0,08	21,18	48	9	43
T1 - Horticultura atual	5,6	0,91	2,8	2,0	0,15	6,3	0,15	12,31	59	6	35
T1 - Pasto	5,6	0,20	3,0	3,1	0	2,6	0,09	8,99	66	9	25
T2 - Capoeira	4,7	0,16	1,7	2,5	0,20	17,5	0,07	22,13	63	7	30
T2 - Horticultura atual	4,7	0,06	0,1	1,0	0,90	9,9	0,04	12,00	47	15	38
T2 - Pasto	5,5	0,22	3,0	3,1	0	6,3	0,09	12,71	53	16	31

* H total a pH 7,0

Cada área foi subdividida em três subáreas, coletando-se 30 amostras simples por subárea para compor uma amostra composta, constituindo três repetições. Em cada ponto foram coletadas amostras de terra nas seguintes profundidades: 0 a 5; 5 a 10; 10 a 15 e 15 a 20cm. Depois de secas ao ar, as amostras foram destorroadas e moídas em almofariz de ágata. Posteriormente, em blocos de digestão, digeriu-se por duas horas 1,000g de cada amostra com "água régia" [3ml HNO₃ (65%) + 2ml HCl (30%)], segundo Keller & Védy (1994), para obtenção dos teores totais de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

Para verificar a biodisponibilidade desses metais nos solos, amostras de terra foram coletadas e submetidas à extração fracionada, seguindo metodologia desenvolvida por Keller & Védy (1994), visando determinar a presença de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações: hidrossolúvel, trocável, ligada a óxidos de Mn, ligada a óxidos de Fe, orgânica e residual.

Para avaliação dos teores de metais pesados nos sedimentos do fundo do córrego principal, que drena a microbacia de Caetés, foram coletadas amostras a montante e a jusante da área agrícola atual de T2 e no açude onde desemboca esse córrego. Foram retiradas 30 subamostras para compor cada amostra composta, em três repetições. As amostras de sedimentos foram submetidas à extração seqüencial, utilizando-se a mesma metodologia usada para as amostras de solo.

Próximo aos pontos onde foram coletados os sedimentos, retiraram-se amostras de água, que constaram de 10 subalíquotas para compor uma amostra composta de 1 litro de água, que foram preservadas adicionando-se 5,0ml de HNO₃ (65%) (FEEMA, 1979). Para análise dos teores totais de metais pesados, 25ml de água de cada amostra foram centrifugados a 10.000 rpm, por 20 minutos, para separação das partículas em suspensão.

Foram também coletadas amostras de plantas de tomate (*Lycopersicum esculentum* L.), pimentão (*Capsicum annum* L.), repolho (*Brassica oleracea* L.) e pepino (*Cucumis sativus* L.) para análise dos teores de metais pesados. O material coletado foi seco em estufa a 65°C até peso constante. Posteriormente foi moído e submetido à digestão nitroperclórica.

Os teores de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nos extratos de solo, sedimentos e plantas e nas amostras de água foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica empregando-se chama ar-acetileno em um equipamento VARIAN AA600SB, com os seguintes limites de detecção (mg/l): Cd - 0,0022; Ni - 0,0700; Pb - 0,0150; Zn - 0,0012; Cu - 0,0045; Mn - 0,0030 e Co - 0,0075.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações totais de metais pesados dos solos amostrados, em profundidade, nas toposeqüências T1 e T2 estão apresentadas na Tabela 3.

Pode-se observar que os teores de Zn, Pb, Ni, Mn, Cu e Co são significativamente mais elevados nas áreas de pasto, mas que foram anteriormente áreas de horticultura, quando comparados com as áreas não cultivadas de capoeira. Essas áreas receberam durante vários anos (ciclo médio de 4 anos) aplicações de agrotóxicos e fertilizantes, ricos, principalmente, em Zn, Cu e Mn, metais que tiveram os maiores incrementos (Tabela 3). Já as áreas de horticultura atual, com exploração recente, não apresentaram teores de metais pesados elevados em relação a área de capoeira.

Segundo Alloway (1990), os fertilizantes, fungicidas, inseticidas e herbicidas contêm várias combinações de metais pesados, tanto como constituintes ativos, quanto como impurezas.

Os resultados obtidos nas áreas que foram anteriormente intensamente utilizadas, ou seja, aquelas da sucessão pasto com antiga horticultura, nas duas toposeqüências avaliadas, tiveram seus teores de metais pesados condicionados pelas atividades agrícolas, sendo as prováveis fontes antropogênicas principais, de acordo com a literatura: Mn, Zn, Co e Pb pela aplicação de fertilizantes, pesticidas e corretivos de solo (Gimeno-Garcia et al., 1996; Pezzarossa et al., 1993); por exemplo, as concentrações de Zn em fertilizantes fosfatados variam de 50 a 1450mg/kg e em pedras calcárias, de 10 a 450mg/kg, enquanto que em esterco, valores de 15 a 250mg/kg têm sido encontrados. Alguns pesticidas, segundo Kiekens (1990), contêm Zn em concentrações de até 25%; já o Cu pode ser adicionado pelo uso da calda bordalesa e de fungicidas sistêmicos, fertilizantes, esterco de animais e resíduos urbanos e industriais (Baker, 1990).

Os teores mais elevados de metais pesados nas áreas de antiga horticultura não atingiram, exceto para Zn, valores acima daqueles considerados críticos no solo, de acordo com Kabata-Pendias & Pendias (1984), Alloway (1990) e Amaral Sobrinho et al. (1992).

TABELA 3. Teores totais de metais pesados, em profundidade, no solo de diferentes áreas das toposseqüências T1 e T2 da microbacia de Caetés (média de 3 repetições).

Toposseqüência - Área	Profundidade cm	Zn	Pb	Ni	Mn	Cu	Cd	Co
		mg/kg						
T1 - Capoeira	0-5	36,39 b * B ** *	25,31 aB	9,06 cB	64,06 aC	16,80 aC	0,70 aAB	4,17 aB
	5-10	31,81 bcB	25,31 aB	9,23 cB	51,12 bC	16,48 aB	0,77 aA	4,16 aB
	10-15	29,51 cB	25,95 aB	9,98 aB	38,63 cB	14,83 bC	0,77 aA	4,18 aB
	15-20	38,24 aB	26,24 aB	9,79 bB	20,96 aC	14,63 bC	0,78 aA	3,67 bB
T1 - Horticultura atual	0-5	21,07 aC	23,29 aC	7,09 cC	29,10 aB	26,41 aA	0,64 aB	2,78 aC
	5-10	21,40 aC	23,86 aB	7,07 cC	28,52 aB	24,30 bA	0,69 aA	2,79 aC
	10-15	21,59 aC	22,39 aC	7,80 bC	31,08 aC	24,36 bA	0,70 aA	2,83 aC
	15-20	21,23 aC	22,35 aC	8,02 aC	29,08 aB	25,31 abA	0,63 aA	2,90 aC
T1 - Pasto	0-5	109,00 aA	28,33 bA	15,87 bA	291,80 cA	24,43 aB	0,80 aA	6,86 aA
	5-10	106,20 aA	27,89 bA	16,33 aA	312,40 bA	24,54 aA	0,77 aA	6,93 aA
	10-15	105,00 aA	30,73 aA	16,38 aA	337,00 aA	22,77 bB	0,73 aA	6,89 aA
	15-20	70,58 bA	28,37 bA	15,79 bA	264,70 dA	23,83 abB	0,77 aA	6,42 bA
T2 - Capoeira	0-5	53,32 aC	24,70 cB	8,19 cB	78,07 cC	19,54 bB	0,53 bB	3,34 cB
	5-10	55,10 aC	26,42 bA	9,01 bC	79,79 bC	19,32 bB	0,57 abA	4,18 bC
	10-15	53,26 aB	28,77 aA	11,09 aB	76,77 cC	20,55 aB	0,61 aA	4,86 aB
	15-20	49,48 bB	29,74 aA	11,04 aB	118,10 aC	20,82 aB	0,59 abA	4,23 bC
T2 - Horticultura atual	0-5	58,88 abB	27,42 aA	11,11 aA	183,20 aA	19,34 aB	0,61 aA	4,71 abA
	5-10	58,12 abB	25,61 bA	11,28 aB	135,90 cB	18,92 aC	0,62 aA	4,48 bB
	10-15	56,25 cA	26,20 abB	11,41 aB	136,50 cB	19,41 aC	0,62 aA	4,62 abC
	15-20	60,53 aA	26,89 abB	11,22 aB	148,60 bB	19,26 aC	0,58 aA	4,75 aB
T2 - Pasto	0-5	66,13 aA	20,62 aC	11,11 cA	147,60 bB	30,01 aA	0,55 aB	4,75 bA
	5-10	61,31 bA	20,22 abB	12,12 bA	178,20 aA	26,63 cA	0,53 aB	4,81 bA
	10-15	56,87 cA	18,73 bC	12,98 aA	178,60 aA	26,53 cA	0,56 aA	5,37 aA
	15-20	50,18 dB	18,34 cC	12,96 aA	181,50 aA	29,00 bA	0,53 aB	5,40 aA

* letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre médias de profundidades dentro do mesmo local, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

** letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre médias de locais dentro da mesma profundidade, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Verifica-se também que a toposseqüência T1, de menor declividade (25%), apresenta na área de pasto (antiga área de horticultura) teores bem mais elevados. Esta observação deve-se, possivelmente, ao menor grau de erodibilidade de T1 em relação a T2. Em função da alta interação dos metais pesados com grupos funcionais dos solos intemperizados, estes, geralmente, se acumulam superficialmente nos solos contaminados (Sposito, 1989). Como T2 apresenta maior declividade (45%), as perdas da camada superficial do solo são mais intensas, acentuando o empobrecimento de metais pesados na profundidade de 0 a 20cm.

A distribuição percentual dos metais pesados nessas frações encontra-se expressa nas Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

As Figuras 1 a 6 mostram a presença de metais pesados na fração óxidos de Mn. Entretanto, os solos da microbacia, Latossolos, Podzólicos e Cambissolos, que foram desenvolvidos sob condições tropicais e na posição de relevo de encosta, não devem apresentar em sua constituição mineralógica óxidos de Mn. Possivelmente, os metais considerados na fração óxidos de Mn são predominantemente da fração óxidos de Fe. Portanto, a percentagem elevada de Mn na forma de óxido de Mn obtido na extração fracionada deve ser vista com cautela, pois o método foi desenvolvido para solos pouco intemperizados e clima temperado, já nos solos sob os trópicos, provavelmente o Mn deve estar associado a outros óxidos, como o de Fe.

Pode-se observar que o Mn foi o único elemento que em todas as áreas apresentou percentual do total de até 15%, distribuído na fração trocável, biodisponível do solo. O conteúdo de metais pesados das frações hidrossolúvel e trocável é, segundo He & Singh (1993), um indicador da quantidade de metais disponível para as plantas. A proporção dessas frações em relação ao conteúdo total do metal é também um indicador da sua mobilidade.

Em contraste com o comportamento do Mn, o Cd apresentou 100% e o Ni mais de 80% da sua distribuição percentual na fração residual. O Pb e o Co tiveram sua distribuição nas frações residual e ligadas a óxidos de Fe e Mn. O Zn se distribuiu em todas as frações não biodisponíveis do solo, com altos percentuais nas frações ligadas a óxidos. Gimeno-Garcia et al. (1996), trabalhando com fertilizantes e agrotóxicos, também verificaram que o Mn foi o elemento mais biodisponível nos solos analisados, a exemplo do ocorrido no presente trabalho.

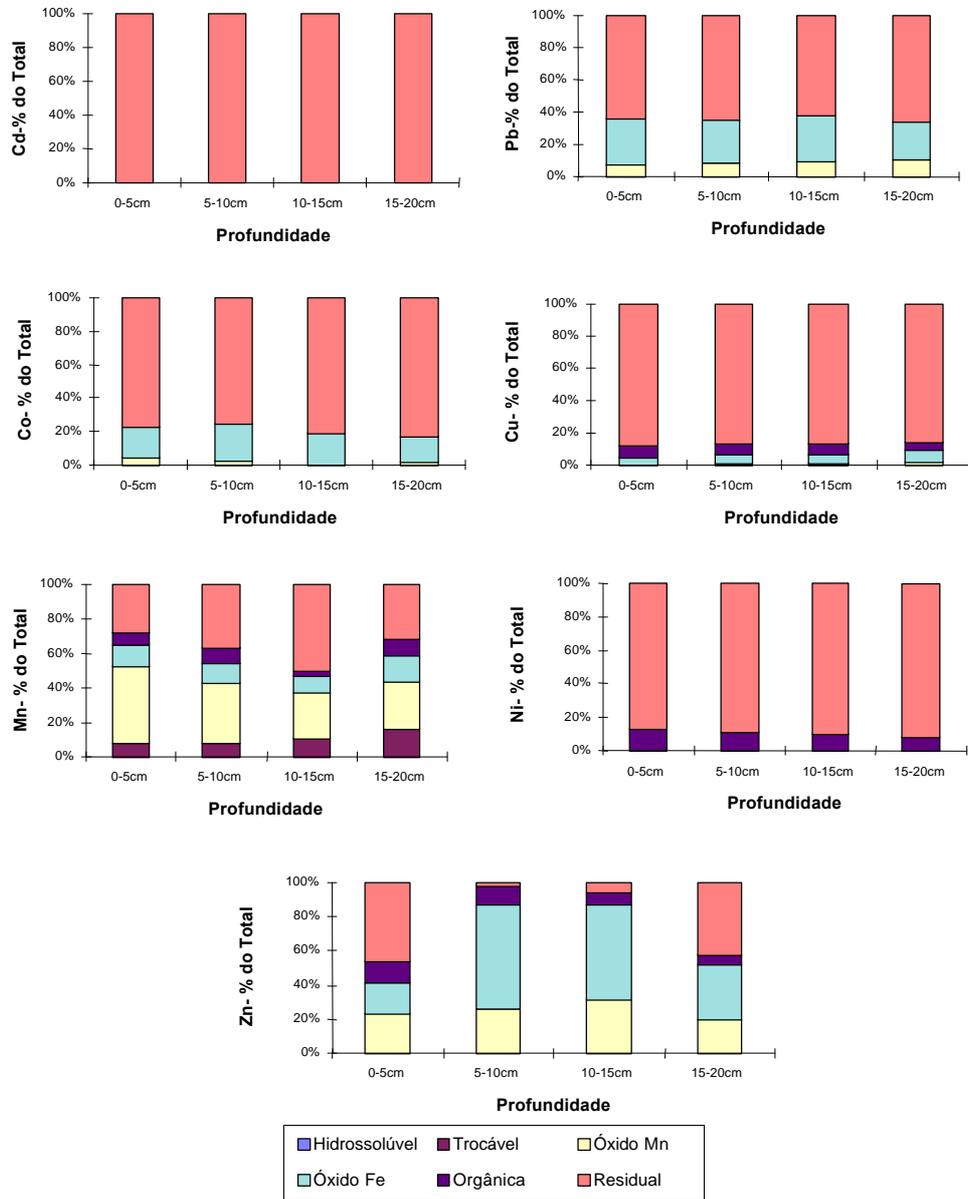


FIGURA 1. Distribuição percentual de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações do solo da área de capoeira da toposseqüência T1 da microbacia de Caetés.

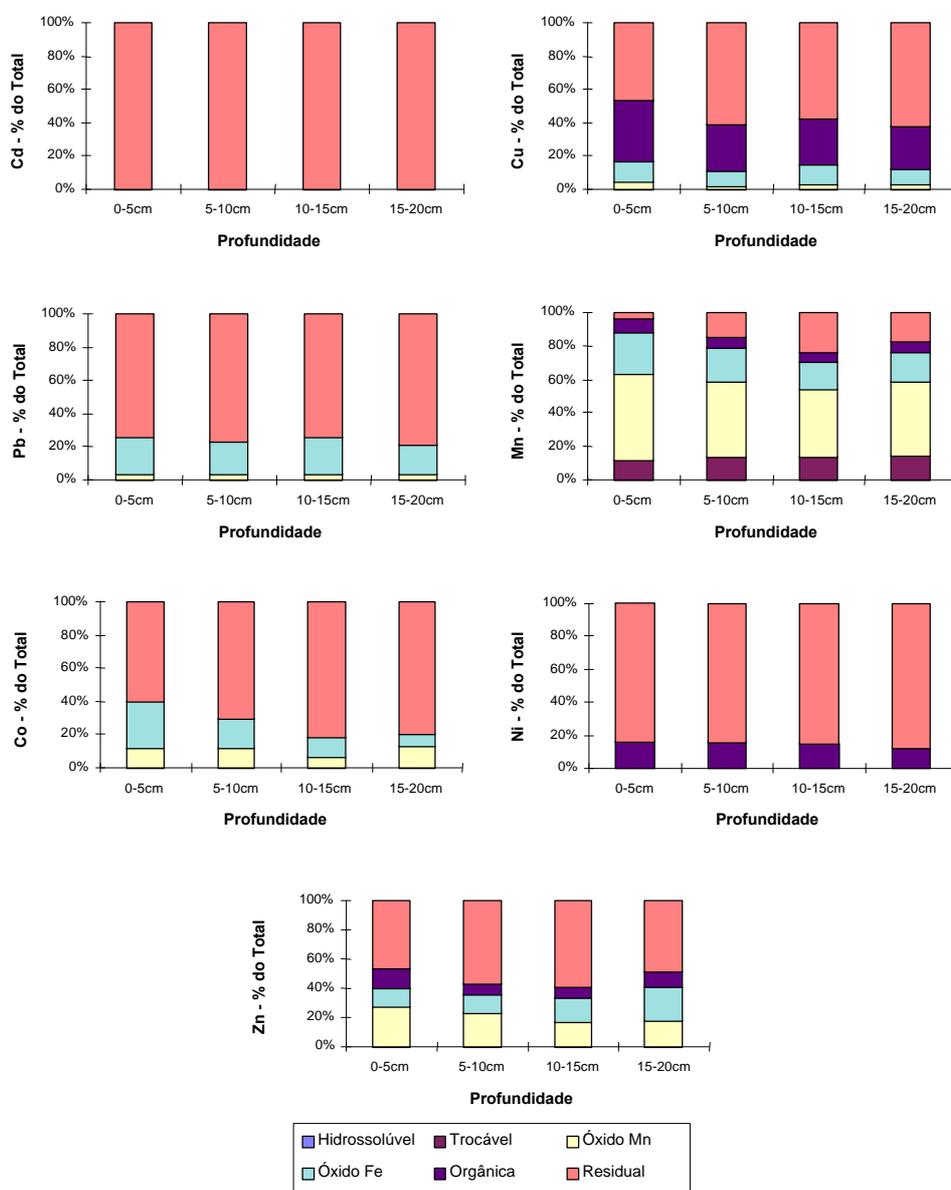


FIGURA 2. Distribuição percentual de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações do solo da área de horticultura atual da toposseqüência T1 da microbacia de Caetés.

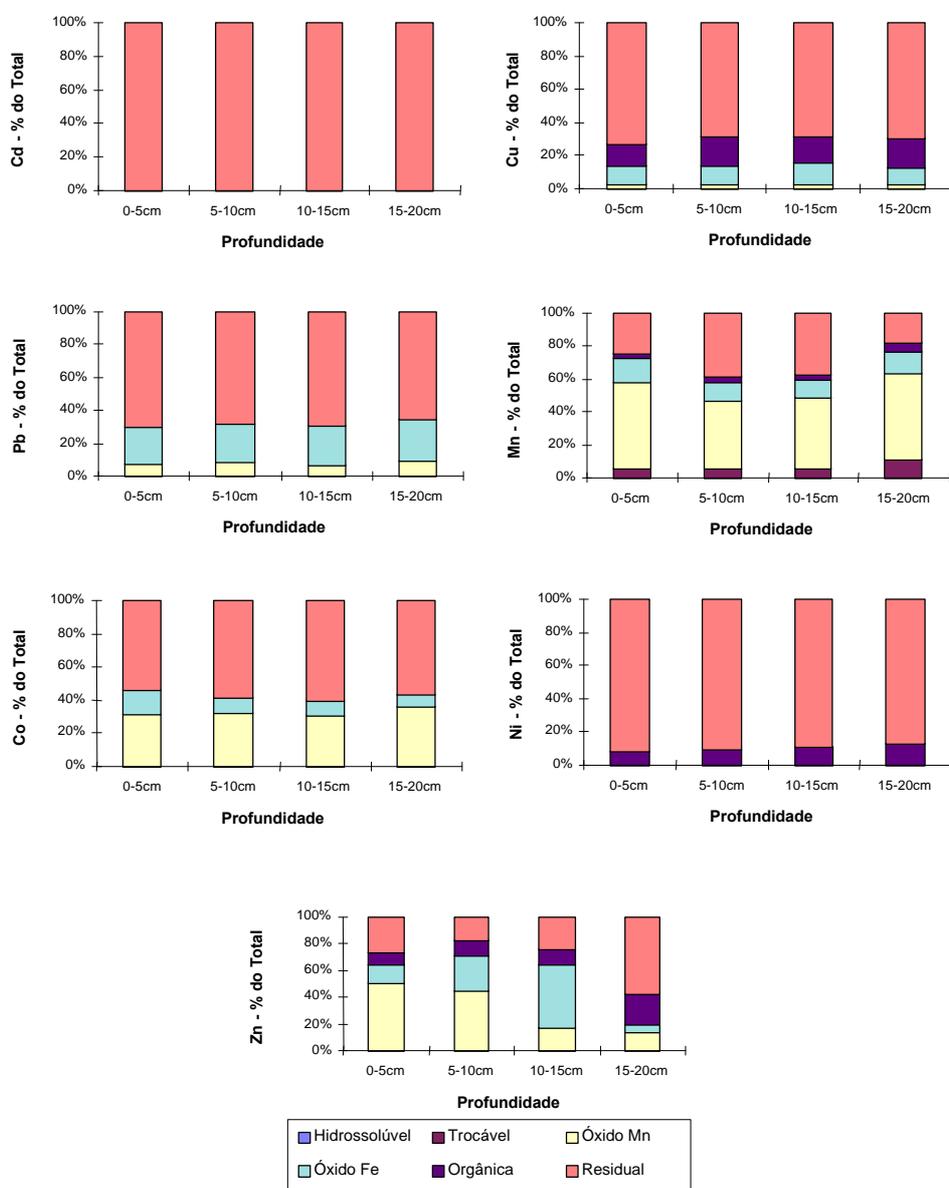


FIGURA 3. Distribuição percentual de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações do solo da área de pasto (antiga horticultura) da toposseqüência T1 da microbacia de Caetés.

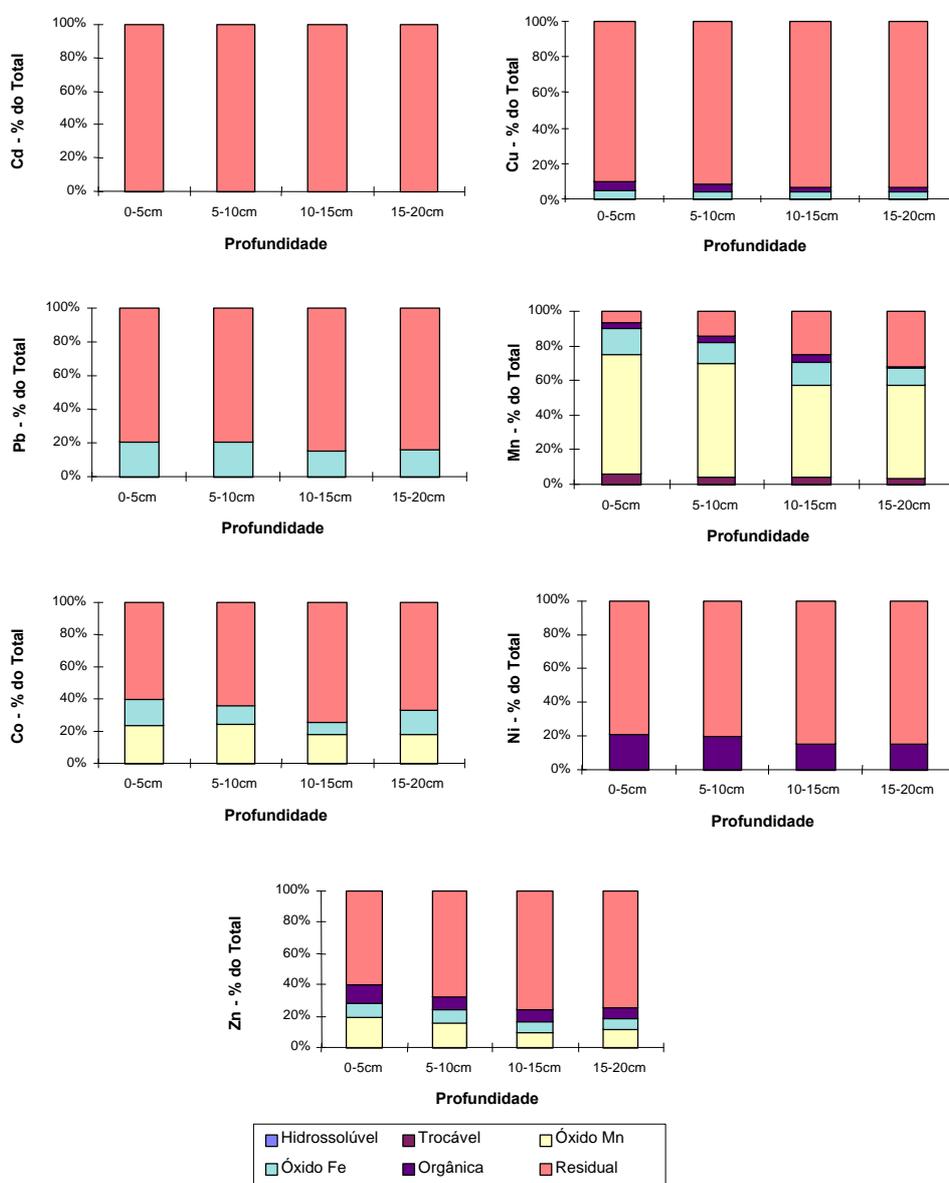


FIGURA 4. Distribuição percentual de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações do solo da área de capoeira da topossequência T2 da microbacia de Caetés.

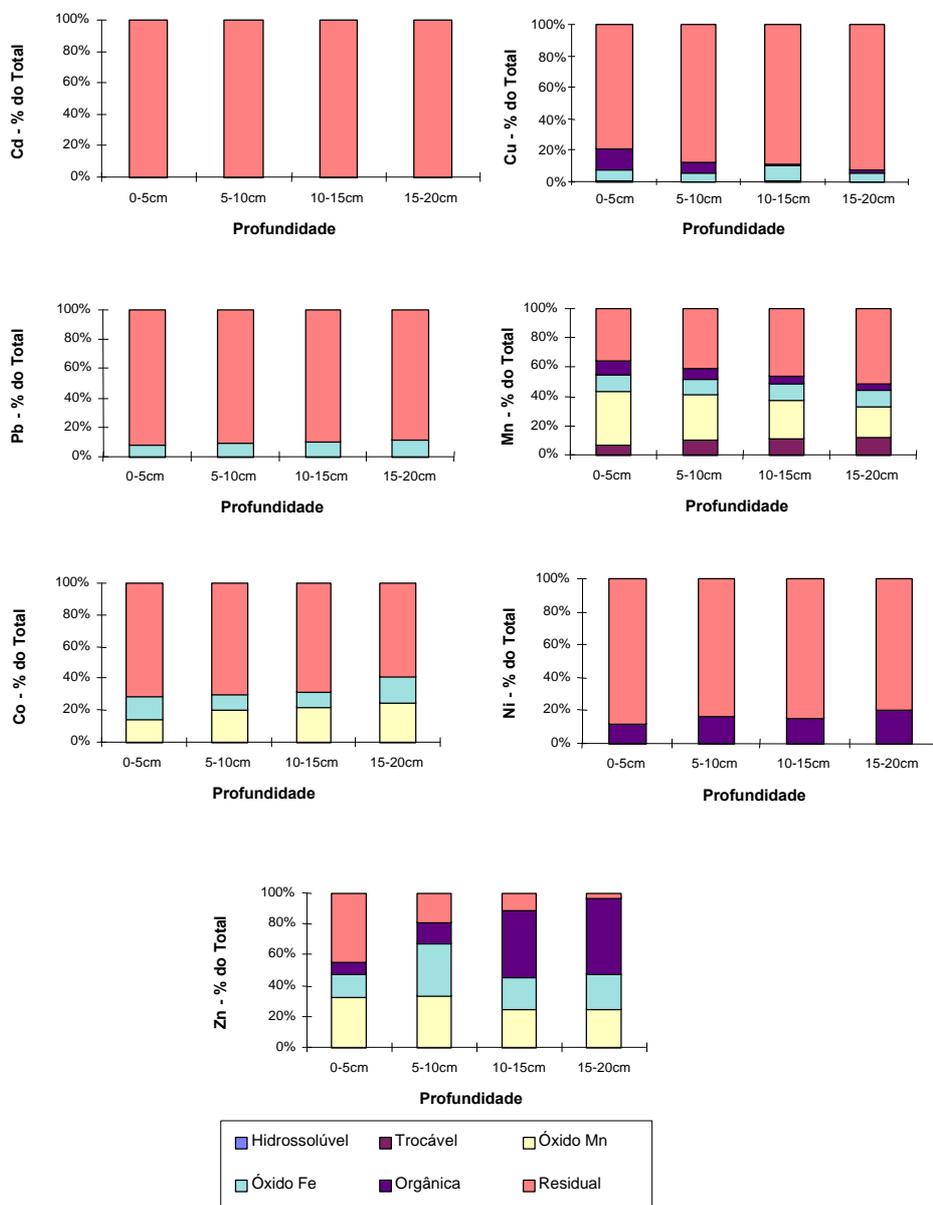


FIGURA 5. Distribuição percentual de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações do solo da área de horticultura atual da toposseqüência T2 da microbacia de Caetés.

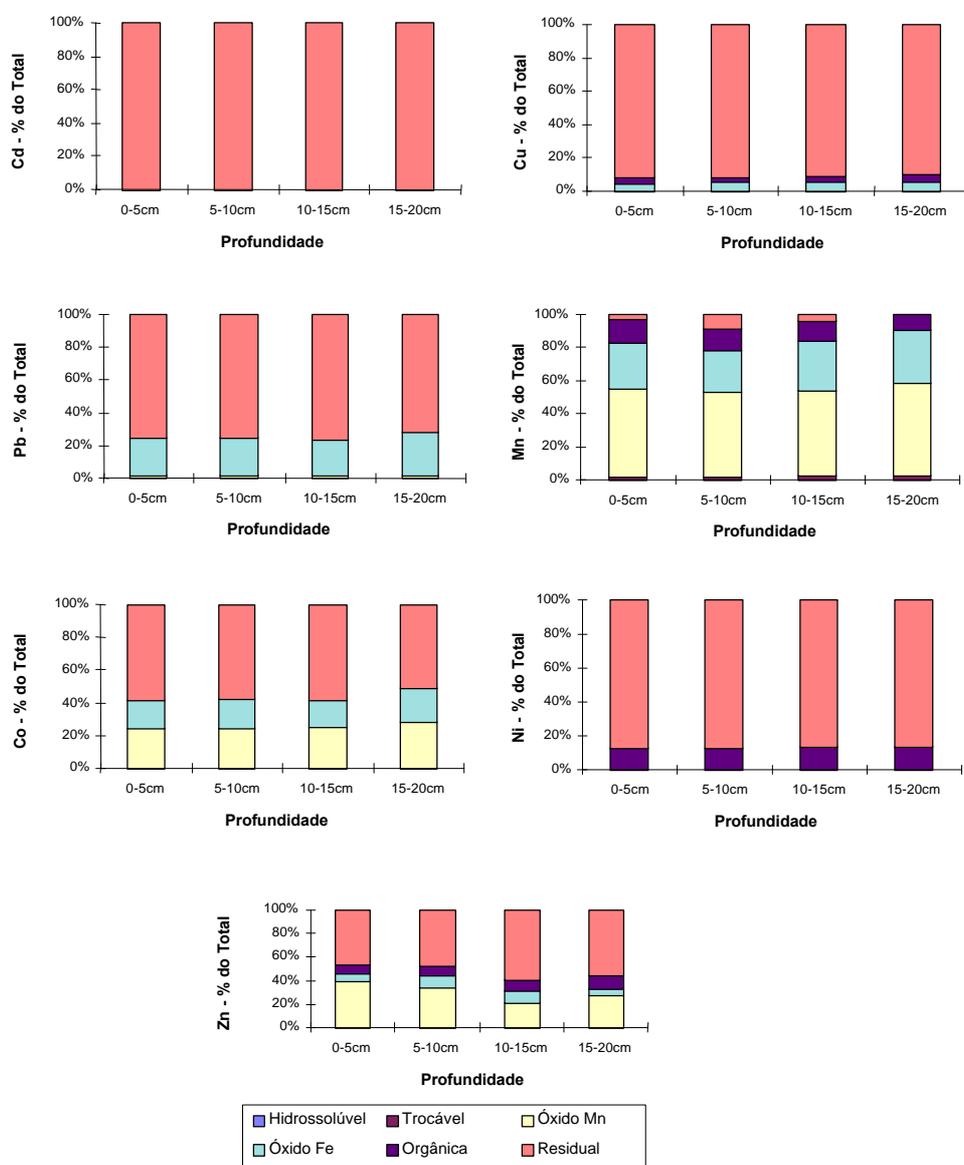


FIGURA 6. Distribuição percentual de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações do solo da área de pasto (antiga horticultura) da toposseqüência T2 da microbacia de Caetés.

Esses resultados mostram que, nessas áreas, os metais pesados estão na sua maior parte "imobilizados" no solo, causando baixa disponibilidade para as plantas e pequenos riscos de contaminação do lençol freático, devido ao processo de lixiviação no perfil de solo. Resultados semelhantes foram obtidos por Pezzarossa et al. (1993) que observaram aumentos significativos dos teores totais de Zn (60,9 para 71,3mg/kg) e Cu (57,3 para 73,9mg/kg) no solo cultivado com tomate após aplicações de fertilizantes fosfatados. Entretanto, não encontraram concentrações diferentes de metais pesados nas frações biodisponíveis entre as diferentes doses de fósforo, devido principalmente à imobilização no solo pela formação de hidróxidos insolúveis.

Ressalva-se que o uso da técnica da extração fracionada em condições de campo forneceu informações importantes para entendimento do comportamento dos metais pesados no solo, mas perdeu muita sensibilidade na detecção das diferenças entre os diferentes usos agrícolas, devido provavelmente à maior variabilidade dos solos em condições de campo (variações ao acaso). Neste caso, em se tratando do estudo da bacia do rio Ubá, deve-se restringir o uso da técnica de fracionamento dos metais aos casos em que as variáveis não estudadas possam ser melhor controladas, como nos experimentos de perda de solo por erosão. No geral, em termos de bacia, poderiam determinar-se os teores totais e "disponível" por extratores padrões nas amostras de terra e, usando da técnica de criação de cenários com auxílio de simuladores, generalizar as informações obtidas para outras áreas. Neste contexto, a técnica de fracionamento seria empregada de forma mais limitada ao entendimento dos processos físico-químicos dos metais nos diferentes solos.

Os resultados obtidos nas análises de amostras de tomate (*Lycopersicon esculentum* L.), pimentão (*Capsicum annuum* L.), repolho (*Brassica oleracea* L.) e pepino (*Cucumis sativus* L.) estão apresentados na Tabela 4, onde se verifica que os teores de todos os metais pesados analisados estavam dentro da faixa normal estabelecida para plantas (Alloway, 1990).

Esses dados corroboram as afirmações de Petruzzelli et al. (1989), Xian (1987) e Cañadas et al. (1986) de que os elementos de baixa mobilidade e disponibilidade estão retidos nas frações ligadas a óxidos de Fe e Mn, orgânica e residual. Para Blume & Brummer (1991), os grupos funcionais de substâncias húmicas, óxidos de Fe, Mn e Al e minerais de argila (caulinita) são os constituintes que predominantemente se ligam aos metais no solo, levando à formação de complexos estáveis ("inner-sphere") e, por conseguinte, à sua imobilização, tornando esses elementos pouco disponíveis para absorção pelas plantas.

TABELA 4. Teores de metais pesados em amostras de hortaliças das áreas de horticultura atual das toposseqüências T1 e T2 da microbacia de Caetés (média de 3 repetições).

Cultura	Zn	Pb	Ni	Mn	Cu	Cd	Co
	mg/kg						
Tomate (T1)	1,40	0,140	0,136	0,324	0,324	< 0,002	< 0,007
Pepino (T1)	1,32	0,104	0,124	0,360	0,280	< 0,002	< 0,007
Repolho (T1)	0,76	0,144	< 0,070	0,768	0,116	< 0,002	< 0,007
Pimentão (T1)	0,80	0,096	0,048	0,340	0,272	< 0,002	< 0,007
Pimentão (T2)	0,72	0,096	0,068	0,424	0,388	< 0,002	< 0,007
Faixa Normal*	1-400	0,2-20	0,02-5	20-1000	5-20	0,1-2,4	0,02-1
Faixa Crítica*	100-400	30-300	10-100	300-500	20-100	5-30	15-50

* Segundo Alloway (1990).

Como foi visto nos resultados apresentados, as áreas de pasto, com exploração anterior de horticultura, foram aquelas que apresentaram os teores mais elevados de metais pesados no solo devido ao seu uso intensivo, só que pela própria característica de utilização dessas áreas, hoje elas não recebem mais insumos agrícolas, ou seja, não há perspectivas de aumento dos teores desses elementos a curto prazo.

Os resultados obtidos para os teores totais de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimentos estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5. Teores totais de metais pesados em amostras de sedimentos da microbacia de Caetés (média de 3 repetições).

Local	Zn	Cd	Ni	Pb	Co	Cu	Mn
	mg/kg						
Córrego 1	25,90 C*	0,26 C	7,33 C	13,92 B	0,93 C	14,96 C	29,68 C
Córrego 2	449,40 A	0,62 B	14,38 B	29,42 A	2,28 B	31,67 A	360,50 A
Açude	66,42 B	0,82 A	15,37 A	29,02 A	3,32 A	25,36 B	116,10 B

* letras diferentes indicam diferença significativa entre médias de locais, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observa-se, em relação aos sedimentos, que as amostras retiradas no córrego 2, ou seja, na posição de maior influência das áreas cultivadas, assim como as amostras coletadas no açude, apresentaram aumentos estatisticamente significativos dos teores de todos os metais pesados quando comparadas com as amostras retiradas do córrego na posição a montante da área de horticultura (córrego 1), com destaque para os aumentos nos teores de Zn e Mn com incrementos de quase 200%. Esses resultados corroboram as observações feitas anteriormente, ou seja, em função da alta erodibilidade dos solos da microbacia, as partículas de solo enriquecidas com metais por meio do uso intensivo de agroquímicos foram transportadas para o córrego, causando a elevação dos teores de metais pesados nos sedimentos. Estes resultados de teores mais baixos de metais coletados a montante da área de influência da atividade agrícola são importantes para indicar a sua contribuição relativa, embora já exista no córrego a jusante uma pequena influência das atividades agropastoris.

A análise dos sedimentos tem sido usada há muito tempo como indicador da poluição por metais pesados devido à sua habilidade de integrar as descargas liberadas no sistema (Lacerda, 1982; Fiszman et al., 1984; Lacerda et al., 1993; Bubb & Lester, 1994). A deposição dos metais pesados nos sedimentos dos rios deveria ser observada cuidadosamente num programa de monitoramento, de forma a avaliar sua dispersão, disponibilidade e absorção pela biota (Malm et al., 1989).

Para avaliar a biodisponibilidade dos metais pesados nesses sedimentos, foi realizada a extração seqüencial nas amostras de sedimentos e os resultados se encontram na Figura 7.

Verifica-se que, assim como nos solos, os metais pesados nos sedimentos da microbacia de Caetés encontravam-se nas frações residual, orgânica e ligadas a óxidos de Fe e de Mn, ao contrário dos resultados obtidos por Malm et al. (1989) para sedimentos do rio Paraíba do Sul, onde esses autores observaram que o Cu, Pb, Mn e Zn estavam ligados, predominantemente, à fração trocável de alta biodisponibilidade.

Para Bubb & Lester (1994), a adsorção dos metais pesados pelos sedimentos em suspensão (principalmente óxidos de Fe, de Al e de Mn, matéria orgânica e argilas) transfere esses elementos da água para os sedimentos, podendo torná-los pouco biodisponíveis, o que parece ser o caso desse trabalho.

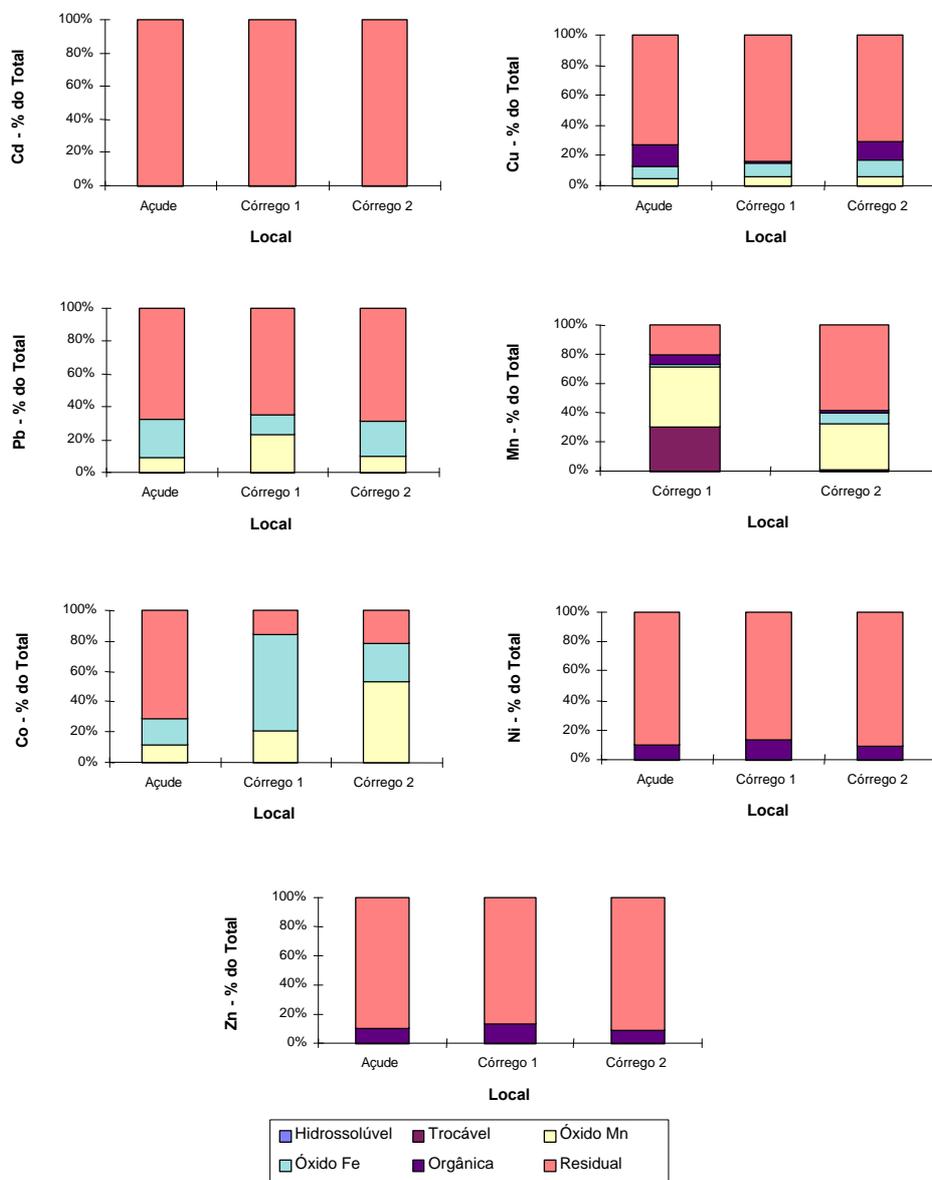


FIGURA 7. Distribuição percentual de Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn nas frações de sedimentos da microbacia de Caetés.

Os teores totais de metais pesados nas amostras de água, apresentados na Tabela 6, mostram valores significativamente mais elevados de Zn, Pb, Cu e Mn nas amostras do córrego 2 e do açude, tendo comportamento semelhante ao observado para os sedimentos.

TABELA 6. Teores totais de metais pesados em amostras de água da microbacia de Caetés (média de 3 repetições).

Local	Zn	Cd	Ni	Pb	Co	Cu	Mn
	mg/l						
Córrego 1	0,34 C*	0,11 B	0,65 A	0,02 C	0,06 A	0,13 C	0,23 C
Córrego 2	0,90 B	0,14 A	0,66 A	0,08 A	0,02 B	0,22 B	0,72 A
Açude	1,70 A	0,09 C	0,46 B	0,06 B	0,02 B	0,28 A	0,33 B
Concentração máxima ¹	5,0	0,005	-	0,05	-	1,0	0,1

* letras diferentes indicam diferença significativa entre médias de locais, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

¹ concentrações máximas permitidas para água potável segundo o Ministério da Saúde (Brasil, 1990).

Já as concentrações de Cd, Pb e Mn, quando comparadas com os padrões de potabilidade de água estabelecidos pelo Ministério da Saúde (Brasil, 1990), ficaram acima do permitido, mostrando enriquecimento dos teores desses metais pelo uso agrícola da microbacia, exigindo estudos mais detalhados para afirmações mais conclusivas. Deve ser salientado que o limite de detecção do aparelho de absorção atômica para o Pb é apenas de 3 vezes o valor da concentração permitida, o que implica em uma análise crítica do resultado. Nota-se ainda, todavia, que os teores de Cd e Mn no córrego 1, a montante da área de influência da atividade agrícola, já estavam próximos do valor permitido.

Portanto, os resultados obtidos de enriquecimento em metais para sedimentos e água estariam em conformidade com os obtidos para os solos das toposseqüências T1 e T2 da microbacia de Caetés. Assim sendo, houve enriquecimento do solo, o qual não foi detectado em razão da erodibilidade do solo, principalmente na toposseqüência T2, cujo relevo acidentado acelerou o processo erosivo.

4 CONCLUSÕES

- os solos da microbacia de Caetés que receberam aplicação intensiva de agroquímicos mostraram um aumento nos teores totais de metais pesados, os quais não atingiram os níveis críticos estabelecidos para solos e estavam distribuídos em formas químicas pouco disponíveis para absorção pelas plantas;
- os metais pesados estão na sua maior parte “imobilizados” no solo, causando pequeno risco de contaminação do lençol freático, devido ao processo de lixiviação no seu perfil;
- o relevo acidentado promoveu uma maior concentração de metais pesados nos sedimentos e na água dos córregos. O uso de agroquímicos na horticultura teve efeito na acumulação de metais pesados no solo, o que só não foi maior devido ao arraste periódico da sua camada pela erosão;
- os sedimentos da microbacia de Caetés mostraram incrementos nos teores totais de metais pesados de acordo com a posição de coleta na área, entretanto, esses metais não estavam presentes em formas químicas biodisponíveis;
- a água do córrego e do açude da microbacia de Caetés apresentou teor total de Mn e Cd, com tendência de acúmulo de Pb, acima dos padrões máximos estabelecidos para água potável, mas para resultados conclusivos há necessidade de estudos mais detalhados;
- as análises de plantas cultivadas na microbacia de Caetés mostraram baixos índices de absorção de metais pesados, estando todos os valores dentro dos padrões normais estabelecidos para plantas.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of metals. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgow : Blackie and Son, 1990. cap.2.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, p.271-276, 1992.
- BAKER, D.E. Copper. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgow : Blackie and Son, 1990. cap.3.
- BLUME, H.P.; BRUMMER, G. Prediction of heavy metal behaviour in soil by means of simple field tests. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v.22, p.164-174, 1991.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 6M/36/1990. **Normas e padrão de potabilidade de água destinada ao consumo humano**. Brasília, 1990.
- BUBB, J.M.; LESTER, J.N. Anthropogenic heavy metal inputs to lowland river systems: a case study - the river Stour, U.K. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.78, p.279-296, 1994.
- CAÑADAS, R.C.; SANCHIDRIAN, J.R.; RIVERO, V.C. Distribucion de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en alguns tipos de suelos. **Anales de Edafología y Agrobiología**, Madrid, v.45, p.613-630, 1986.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979. 1v. Não paginado.
- FEEMA (Rio de Janeiro, RJ). **Manual do meio ambiente**. Rio de Janeiro, 1979. 126p.
- FERNANDES, M.R. **Estudos pedológicos de toposseqüências na microbacia do Córrego da Cachoeira, Paty do Alferes (RJ)**. Itaguaí : UFRRJ, 1996. Não publicado.

- FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, RJ. **Environmental Technology Letters**, London, v.5, p.567-575, 1984.
- FRANK, R.; ISHIDA, K.; SUDA, P. Metals in agricultural soils of Ontario. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.56, p.181-196, 1976.
- GIMENO-GARCIA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, Barking, v.92, n.1, p.19-25, 1996.
- HE, Q.B.; SINGH, B.R. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.44, p.641-650, 1993.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton : CRC, 1984. 315p.
- KELLER, C.; VÉDY, J.C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.23, n.5, p.987-999, 1994.
- KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgow : Blackie and Son, 1990. cap.4.
- LACERDA, L.D. Heavy metal pollution in soil and plants of the Irajá river estuarine area in the Guanabara bay. **Revista Brasileira de Biologia**, Rio de Janeiro, v.42, n.1, p.89-93, fev. 1982.
- LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C. Mercury in sediments from the Paraíba do Sul river continental shelf, S.S. Brazil. **Baseline**, Olympia, v.26, n.4, p.220-222, 1993.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M.; AZENE, J.M.P. Heavy metal concentrations and availability in the bottom sediments of the Paraíba do Sul-Guandu river system, RJ, Brazil. **Environmental Technology Letters**, London, v.10, p.675-680, 1989.

PETRUZZELLI, G.; LUBRANO, L.; GUIDI, G. Uptake by corn and chemical extractability of heavy metals from a four year compost treated soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.116, p.23-27, 1989.

PEZZAROSSA, B.; PETRUZZELLI, G.; MALORGIOF, F.; TOGNONI, F. Effect of repeated phosphate fertilization on the heavy metal accumulation in soil and plants protected cultivation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.24, n.17-18, p.1307-1319, 1993.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York : Oxford University, 1989. 234p.

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

XIAN, X. Chemical partitioning of cadmium, zinc, lead, and copper in soils near smelter. **Journal of Environmental Science and Health: Part A Environmental Science and Engineering**, New York, v.22, p.527-541, 1987.