

Condição da qualidade para substâncias orgânicas persistentes na Unidade de Gerenciamento de Recurso Hídrico - UGRHI 6 – Bacia do Alto Tietê / Região Metropolitana de São Paulo - RMSP

Mara Magalhães Gaeta Lemos¹; Rosangela Pacini Modesto², Elaine Cristina Ruby¹, Fabiano Toffoli¹ e Dorothy Pinatti Casarine

Resumo

Este trabalho apresenta o primeiro estudo sobre a condição de qualidade dos solos paulistas por Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHIs, realizado pela CETESB na UGRHI 6/RMSP, com relação à presença de substâncias orgânicas hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - PHAs e pesticidas organoclorados. Foram coletadas 108 amostras de solo superficial de 0-20 cm de profundidade. Os critérios adotados para definição dos pontos de coleta foram: os tipos de solo e as classes de uso e ocupação do solo, agrícola e mata. Os pontos de amostragem foram distribuídos espacialmente, perfazendo um ponto a cada 75km². As substâncias orgânicas foram detectadas em metade das amostras solo, sendo a maior ocorrência na classe de uso e ocupação do solo área agrícola, onde se destacaram o DDT e seus isômeros. Os PHAs foram mais frequentes nos fragmentos de mata. Em geral as substâncias ocorreram de forma pontual, à exceção do DDE na classe de uso e ocupação do solo área agrícola.

Abstract

This is the first study developed by CETESB about the quality condition of soils in Watershed Management Unities-UGRHs from the State of São Paulo. The presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and pesticides was investigated in the UGRH 6/ RMSP in 108 superficial soil samples collected at the 0-20 cm depth. Soil type and land use (agricultural and forested fragments) were adopted as criteria for the definition of sampling points. These points were spatially distributed at every 75 km². The organic substances were detected in half of the collected soil samples, mostly from agricultural areas where DDT and their isomers predominantly occurred. PAHs were most frequently detected in forested fragments. With the exception of DDE in agricultural areas, the occurrence of substances was, overall, punctual

Palavras-Chave – valores orientadores, substâncias orgânicas, solo, UGRHI 6 e RMSP

¹ Setor de Qualidade do Solo e Vegetação – maral@cetesbnet.sp.gov.br

² Setor de Qualidade das Águas Subterrâneas – rosangelam@cetesbnet.sp.gov.br

INTRODUÇÃO

A CETESB publicou pela primeira vez, em 2001, os valores orientadores para solos e águas subterrâneas (CETESB, 2001 a). Foram definidos e estabelecidos para solo os Valores Orientadores de Referência de Qualidade, Alerta e Intervenção (CETESB, 2001b). Em 2005, a denominação do valor alerta foi alterada para Valor de Prevenção e foi publicada nova versão dos valores orientadores, com a ampliação do número de substâncias para os Valores de Intervenção - VI e Prevenção - VP e a manutenção dos Valores de Referência de Qualidade – VRQ das substâncias inorgânicas. (CETESB, 2005).

A CETESB iniciou estudos regionais, por Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI, incluindo as áreas agrícolas, que somam 76,2% do território do Estado (IEA, 2006) para avançar no conhecimento das características dos solos paulistas, publicando em 2008 o relatório Condição de Qualidade – VCQ para a Bacia Hidrográfica do Alto Tietê - UGRHI 6 e Região Metropolitana de São Paulo – RMSP.

Este trabalho apresenta um resumo do relatório acima mencionado com relação aos resultados obtidos para substâncias orgânicas persistentes.

METODOLOGIA

A metodologia utilizada para definição dos pontos de coleta constituiu na distribuição espacial a partir de matriz quadricular baseada na projeção cartográfica UTM e considerando-se os tipos de solos e as classes de uso e ocupação do solo fragmentos de mata e agrícola, presentes na área.

Para uma boa distribuição espacial dos pontos de amostragem foi utilizada uma matriz espacial formada por 39 quadrículas de 15 x 15 km, gerada a partir da Carta da Região Metropolitana da Grande São Paulo, na escala 1:100.000 (EMPLASA, 1982).

Com base nessa matriz foram realizados cruzamentos das informações pedológicas e de uso e ocupação do solo e definidos 108 pontos de coleta de amostras de solos. Considerou-se, no mínimo, duas amostras para cada tipo de solo predominante em cada quadrícula, distribuídas para o uso agrícola e as áreas ocupadas por remanescentes ou fragmentos de mata nativa, o que representa aproximadamente uma amostra a cada 75 km².

As informações pedológicas foram compiladas do Mapa Pedológico do Estado de São Paulo (OLIVEIRA et al., 1999), na escala 1:500.000. Os solos encontrados na região pertencem às variações das sub-ordens Argissolos Vermelho-Amarelos, Cambissolos Háplicos, Latossolos Vermelho-Amarelos e Organossolos Mésicos ou Háplicos.

A seleção das áreas para a amostragem, segundo as duas classes de uso e ocupação do solo, foi realizada a partir de imagens de satélite Ikonos, composição RGB, com resolução espacial de 1m.

A Tabela 1 apresenta as características do conjunto de pontos amostrais de solos na UGRHI 6/RMSP e a Figura 1 exibe sua distribuição espacial, segundo as classes de uso e ocupação do solo.

Tabela 1 – Características dos pontos de amostragem de solo na UGRHI 6/RMSP.

TIPO DE SOLO	CLASSE DE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO					
	AGRÍCOLA		MATA OU FRAGMENTOS FLORESTAIS		TOTAL	
	Nº	%	Nº	%	Nº	%
Argissolos Vermelho Amarelos - PVA	18	37,5	20	33,3	38	35,2
Cambissolos Háplicos - CX	13	27,0	17	28,3	30	27,8
Latossolos Vermelho-Amarelos - LVA	12	25,0	17	28,3	29	26,8
Organossolos Háplicos - OY	5	10,5	1	1,7	6	5,6
Área Urbanizada	-	-	5	-	5	4,6
TOTAL	48	44,4	60	55,6	108	100

Considerou-se também, na seleção dos pontos de coleta, a proximidade entre áreas com vegetação nativa e áreas agrícolas, uma vez que é amplamente discutido o aporte de metais e semi-metais no solo pela atividade agrícola (ALLOWAY, 1995; KABATA PENDIAS, 1984; ADRIANO, 2001; McLAUGHLIN et al., 2000).

Quanto ao uso do solo agrícola, a Tabela 2 apresenta o número de amostras coletadas por tipo de atividade agrícola: olericultura, floresta comercial, fruticultura e plantas ornamentais.

Tabela 2 – Número de amostras por tipo de cultura e tipo de solo.

CULTURA	TIPO DE SOLO				TOTAL
	CX	PV	LV	OY	
NÚMERO DE AMOSTRAS					
Olericultura	7	11	10	5	33
Floresta Comercial – Eucaliptos	4	1	0	0	5
Fruticultura	0	5	1	0	6
Plantas Ornamentais	1	2	1	0	4
Total	12	19	12	5	48

ND– não-identificados; LV– latossolos vermelho-amarelos; PV– argissolos vermelho-amarelos; CX– cambissolos háplicos; OY – organossolos méxicos ou háplicos

As áreas agrícolas da UGRHI 6/RMSP, em sua grande maioria, estão localizadas na periferia do centro urbanizado da metrópole e de forma geral apresentam-se como pequenas propriedades com predominância da prática intensiva de olericultura. Também, foram realizadas coletas em áreas

de cultivo de plantas ornamentais, fruticultura e florestas comerciais, cultivadas com espécies do gênero *Eucalyptus*.

As coletas foram realizadas na profundidade de 0-20 cm, utilizando-se de metodologia semelhante àquela realizada no trabalho de estabelecimento de valores orientadores para o estado de São Paulo, descritos em CETESB (2001).

Os procedimentos de amostragem foram realizados em conformidade com o estabelecido na ISO 10381-2 (2002) para a obtenção de amostras compostas. As campanhas de amostragem foram realizadas entre 2003 e 2005.

Foram determinadas as seguintes substâncias orgânicas antrópicas: 15 hidrocarbonetos poliaromáticos cíclicos – PAH's, acenafteno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k) fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno e pireno; 16 pesticidas organoclorados, aldrin, hexaclorociclohexano - HCH (somatória do alfa, beta, gama e delta), chlordan (mistura), pp' DDD (TDE), pp' DDE, pp' DDT, dieldrin, endosulfan (somatória de I, II e sulfato), endrin, heptacloro, heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno, lindano (gama HCH) methoxyclo, mirex, toxafeno. Para determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos – PAH's utilizou-se o método de análise segundo EPA – 8310 e para as demais substâncias orgânicas antrópicas segundo o método EPA – 8081B, descrito em SW846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste (EPA, 1998).

Para os cálculos estatísticos, os resultados, cujas concentrações estiveram abaixo do limite de quantificação (LQ) da análise laboratorial, foram substituídos pelo valor correspondente a 50% do LQ.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta o número de amostras por classe de uso e ocupação do solo nas quais foram encontradas substâncias orgânicas e sua comparação com os valores orientadores do Estado (valores de prevenção e intervenção agrícola).

Para algumas substâncias todos os resultados obtidos foram inferiores aos limites de quantificação, a saber: acenafteno (<10 ou <20 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), antraceno (<10 ou <20 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), benzo(a)antraceno (<10 ou <20 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), benzo(g,h,i)perileno (<20 ou <80 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), benzo(k) fluoranteno (<10 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), criseno (<10 ou <20 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), dibenzo(a,h)antraceno (<10 ou <30 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), fluoreno (<10 ou <20 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), indeno(1,2,3-c,d)pireno (<10 ou <80 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), naftaleno (<10 ou <30 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), BHC (<2,50 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), clordane (<5,00 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), endrin (<3,75 $\mu\text{g Kg}^{-1}$),

endosulfan (<5,00 µg Kg⁻¹), heptacloro (<1,25µg Kg⁻¹), heptacloro epóxido (<1,25µg Kg⁻¹), metoxicloro (<3,75 µg Kg⁻¹), mirex (<2,50µg Kg⁻¹), e toxafeno (<50,0µg Kg⁻¹).

Tabela 3 – Concentrações máximas e mínimas para as substâncias orgânicas obtidas nas amostras de solo da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tiête e a comparação com os Valores Orientadores do Estado de São Paulo, publicados em 2005.

SUBSTÂNCIA	Uso do solo	Mínima – Máxima	VP	VI agrícola	>LQ e <VP	>VP e <VI	> VI agrícola	Total
		µg.Kg ⁻¹		Número de amostras				
Aldrin	AG ⁽¹⁾	<1,25 – 9,91	1,5	3,0	-	1	1	5
	MA ⁽²⁾	<1,25 – 10,60			-	2	1	
Dieldrin	AG ⁽¹⁾	<1,25 – 114	43	200	5	1	-	6
	MA ⁽²⁾	<1,25			-	-	-	
DDD	AG ⁽¹⁾	<2,50 – 913	13	800	-	3	1	4
	MA ⁽²⁾	<2,50			-	-	-	
DDE	AG ⁽¹⁾	<2,50 – 1020	21	300	11	4	1	18
	MA ⁽²⁾	<2,50 – 16,20			2	-	-	
DDT	AG ⁽¹⁾	<2,50 – 560	10	550	1	7	1	13
	MA ⁽²⁾	<2,50 – 12,70			2	1	-	
Hexaclorobenzeno	AG ⁽¹⁾	<0,50 – 3,08	3,0	5	2	-	-	4
	MA ⁽²⁾	<0,50 – 1,76			1	-	1	
Lindano	AG ⁽¹⁾	<1,25 – 5,28	1,0	20	-	2	-	3
	MA ⁽²⁾	<1,25 – 1,38			-	1	-	
Benzo(a)pireno	AG ⁽³⁾	<10,0 – 45,9	52	400	3	-	-	6
	MA ⁽⁴⁾	<10,0 – 826			1	-	2	
Benzo(b)fluoranteno	AG ⁽³⁾	<10,0 – 42,9	380	-	2	-	-	2
	MA ⁽⁴⁾	<10,0			-	-	-	
Fenantreno	AG ⁽³⁾	<10,0 – 204	3300	15000	5	-	-	7
	MA ⁽⁴⁾	<10,0 – 26,3			2	-	-	
Fluoranteno	AG ⁽³⁾	<10,0 – 130	-	-	-	-	-	5
	MA ⁽⁴⁾	<10,0 – 785			-	-	-	
Pireno	AG ⁽³⁾	<10,0 – 171	-	-	-	-	-	6
	MA ⁽⁴⁾	<10,0 – 764			-	-	-	

(1) Número de amostras = 48; (2) Número de amostras = 60; (3) Número de amostras = 34; (4) Número de amostras = 30; AG – área agrícola (n= 48); MA – fragmentos de mata (n= 60); LQ – limite de quantificação; VP – valor de prevenção; VI agrícola - valor de intervenção agrícola.

Das 108 amostras, foram detectados pesticidas organoclorados em 32 amostras perfazendo 29,6% do total, sendo 24 de área agrícola e 9 de fragmentos de mata. O DDT e seus isômeros destacaram-se sendo encontrados em 22 amostras (20 % do total), das quais 17 são de áreas agrícolas e 5 de fragmentos de mata. Em 12 amostras de solo, em sua maioria de uso agrícola, observaram-se concentrações de uma ou mais substâncias orgânicas que ultrapassaram os valores de prevenção, sendo a maioria para DDT e seus isômeros. Em 4 amostras as concentrações ultrapassaram os valores de intervenção para aldrin e DDT e seus isômeros.

Para os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - PAHs, somente em 64 amostras foram quantificadas as 15 substâncias. Nas demais, 44 amostras, a metodologia analítica utilizada só quantificou benzo(a)pireno e a concentração total dos outros PAHs, sendo 14 amostras de área agrícola e a metade (30) das amostras coletadas em fragmentos de mata.

Das 108 amostras foram detectados PAHs em 35, perfazendo 32,5% do total, sendo 12 amostras de áreas agrícolas e 23 de fragmentos de mata. Das 15 substâncias determinadas foram detectadas cinco, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, fenantreno, fluoranteno e pireno. Em geral as concentrações foram inferiores aos valores de prevenção exceto par 2 amostras de fragmento de mata que ultrapassaram os valores de intervenção.

Em 5 amostras de áreas agrícolas e 4 de fragmenos de mata foram encontrados tantopesticadas organoclorados como PHAs.

Considerando os resultados de todas as substâncias orgânicas, incluindo aqueles que ultrapassaram os valores de prevenção e intervenção, as medianas e os percentis 75 foram inferiores aos limites de quantificação, à exceção do DDE, cujo percentil 75 para o uso e ocupação agrícola foi de $3,28 \mu\text{g Kg}^{-1}$, inferior ao VP de $21\mu\text{g Kg}^{-1}$. A Figura 2 apresenta a distribuição espacial do grupo DDT.

Os resultados indicam que a presença dessas substâncias orgânicas no solo ocorre de forma pontual, à exceção de DDE em áreas agrícolas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As substâncias orgânicas foram detectadas em metade das amostras analisadas de solo coletadas na UGRHI 6 / RMSP, observando-se maior ocorrência na classe de uso e ocupação do solo área agrícola, onde se destacaram o DDT e seus isômeros. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos – PHAs foram mais frequentes nos fragmentos de mata, indicando que a presença dessas substâncias está relacionada ao transporte aéreo. Em geral as substâncias ocorreram de forma pontual, à exceção do DDE na classe de uso e ocupação do solo área agrícola.

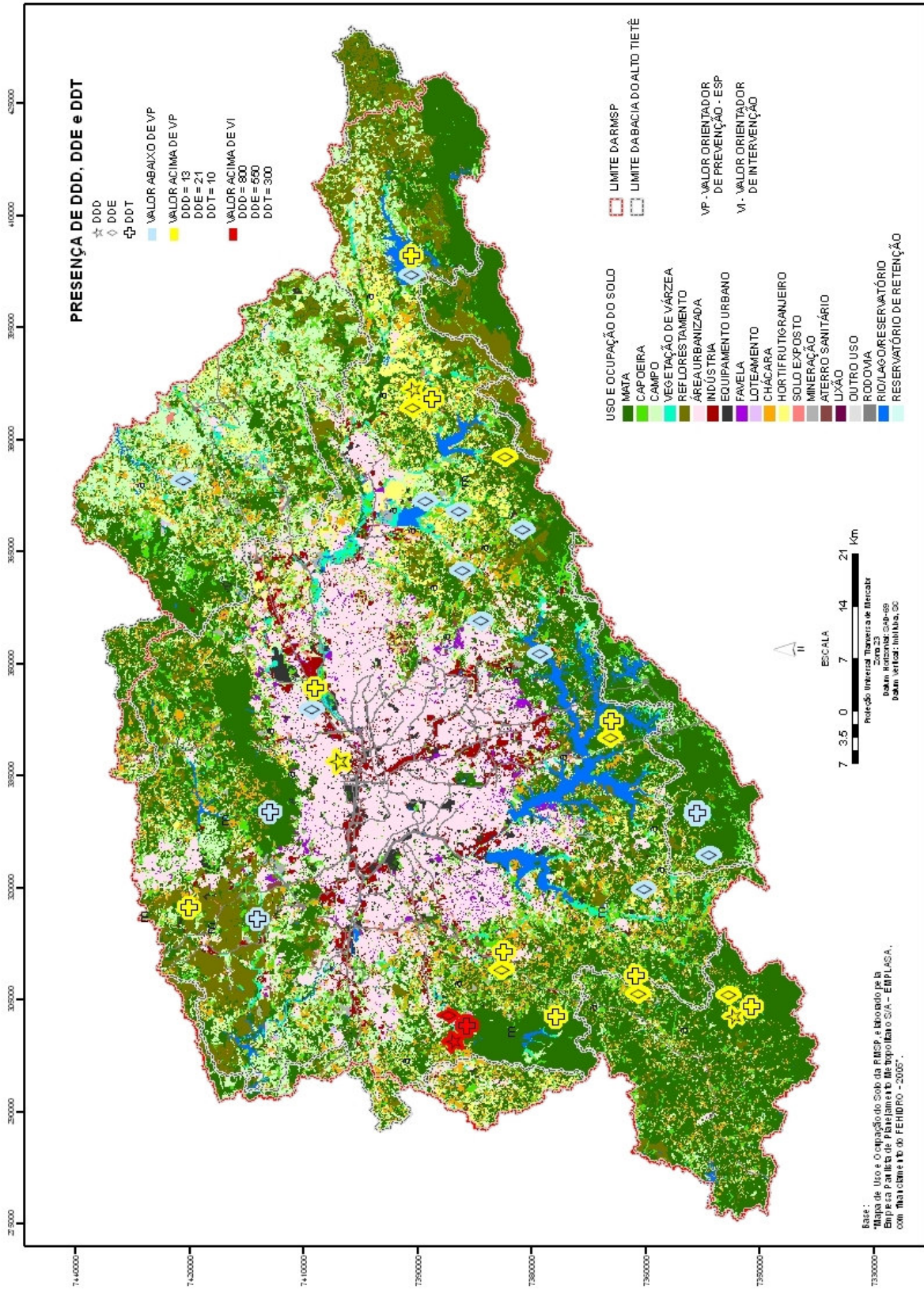


Figura 2 - Presença dos pesticidas organoclorados DDD, DDE, DDT

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, C.D. **Trace elements in terrestrial environments**. 2th ed. USA: Springer Verlag, 2001. 867p.

ALLOWAY, B. J. The origin of heavy metals in soils. *In*: ALLOWAY, B. J. ed. **Heavy metals in solis**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 38-57.

APHA-AWWA-WEF **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington (DC), 1998.

CETESB. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 101 p + APÊNDICES. www.cetesb.sp.gov.br

CETESB. CETESB aprova os valores orientadores para avaliação de solos e águas subterrâneas. **Diário Oficial do Estado [de] São Paulo**, Empresarial, São Paulo, 26 out. 2001a, v. 111, n.203, p. 18. www.cetesb.sp.gov.br

CETESB. Decisão de Diretoria n° 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado [de] São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, 3 dez. 2005. Seção 1, v. 115, n.227, p. 22-23. Retificação no DOE, 13 dez. 2005, v.115, n.233, p. 42. www.cetesb.sp.gov.br

EMPLASA. Carta da região Metropolitana de São Paulo. São Paulo : EMLASA, 1979. Escala 1:100.00. SCM/1979.

ISO, International Standard. Soil quality – sampling – part 2: guidance on sampling techniques. 1th ed. ISO : IHS, 2002. 23p.

KABATA-PENDIAS, A ; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

McLAUGHLIN, M.J.; HAMON, R.E.; McLAREN, R.G.; SPIER, T.W.; ROGERS, S.L. Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zeland. **Australian Journal of Soil Research**, Australia:Csiro publishing, v.38, p.1037-1086, 2000.

OLIVEIRA, J.B. et al. Mapa Pedológico do Estado de São Paulo: na escala 1:500.000. Campinas: IAC, 1999.

OLIVEIRA, J. B. de. Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico. Campinas: IAC, 1999. 110p. (IAC. Boletim Técnico, 45).

UNITED STATES – EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste – SW846. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, USA, 3th ed.1986.

UNITED STATES - EPA, United States Environmental Protection Agency. SW 846: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils (method 3051). set. 1994.