

Condição da Qualidade do Solo na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (UGRHI 6), Região Metropolitana de São Paulo

Mara Magalhães Gaeta Lemos ¹; Rosangela Pacini Modesto², Elaine Cristina Ruby¹, Fabiano Fernandez Toffoli², José Bezerra da Souza³, Elzira Dea Alves Barbour², Renée Alvim de Freitas⁴, Carla Marçal Silva⁴, Diego Emanuel Campos de Oliveira⁴, & Dorothy Carmen Pinatti Casarini⁵

Resumo

Este artigo apresenta o primeiro estudo sobre a condição de qualidade dos solos paulistas por Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHIs, com os Valores de Condição de Qualidade para a Bacia Hidrográfica do Alto Tietê – VCQ6. Esses valores foram definidos por meio da interpretação estatística de resultados analíticos de 108 amostras de solo. 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 amostras compostas foram coletadas a 0-20cm de profundidade.

Foram definido VCQ's para 25 substâncias inorgânicas. Para a maioria dessas substâncias foi definido um único VCQ para ambas as classes de uso e ocupação do solo, exceto para alumínio, bário, cálcio, cromo, sódio e zinco.

Os VCQ6 de bário, cobre, cromo e zinco para solos da classe mata e aqueles sem distinção entre as classes de uso de cobalto, níquel, selênio e vanádio, são inferiores aos Valores de Referência do solo do Estado, publicados em 2001. Os VCQ6 de antimônio, arsênio, chumbo e mercúrio são superiores. Todos VCQ6 são inferiores aos Valores de Prevenção – VP, sendo portanto esse valor considerado adequado para a avaliação e prevenção da contaminação dos solos do Estado.

Abstract

This paper show the first study to São Paulo State about the soil quality conditions for the Hidric Resource Watershed Management Unit - UGRHIs, with the UGRHI 6-Alto Tiete Wathershed Quality Condition Values – VCQ6. These values were defined with 108 soil samples. The criteria's adopted to select the sampling points are: the soils types and the class of soil uses (forest and agriculture). The sampling points were spatially distributed, with one point each 75km² and the compound sample were collected in death of 0-20cm.

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

³ Agência Ambiental de Limeira – jbezerras@cetesbnet.sp.gov.br

⁴ Estagiários

⁵ Divisão de Qualidade do Solo, Vegetação e Água Subterrânea – dorothy@cetesbnet.sp.gov.br

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – Av. Prof. Frederico Hermann Jr, 345 CEP 05459-9000

Site: www.cetesb.sp.gov.br

It were defined VCQ's to 25 inorganic substances, and to the majorities of it was defined just one VCQ for both class of soil uses, except to aluminum, barium, calcium, chromium, sodium and zinc.

The VCQ6 of barium, copper, chromium and zinc to forest class of soil uses and VCQ6 of cobalt, nickel, selenium and vanadium for both class of soil uses are smaller then the São Paulo State Reference Values - VRQs published in 2001. The VCQ6 of antimony, arsenic, lead and mercury are bigger then VRQs of 2001. All the VCQ6 are smaller then Prevention Values -VP, being considered adequate to evaluate and to prevent the soil contamination in the São Paulo State.

Palavras-Chave – valores orientadores, condição de qualidade, valores de referência.

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).

O VRQ é a concentração basal de determinada substância nos solos ou nas águas subterrâneas. Os VRQs foram definidos a partir de interpretação estatística dos resultados das análises laboratoriais de amostras de solo e estabelecidos com base no percentil 75. Esse valor orientador está sendo utilizado como referência de qualidade para subsidiar a elaboração de valores orientadores de prevenção e intervenção, que definem as ações de prevenção e controle da poluição do órgão ambiental paulista.

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.

Este trabalho apresenta a metodologia utilizada para o estabelecimento dos valores da condição da qualidade dos solos - VCQ's para a UGRHI 6 – Bacia do Alto Tietê, incluindo a Região Metropolitana de São Paulo – RMSP.

METODOLOGIA

A metodologia utilizada para determinação dos valores de condição da qualidade do solo constituiu-se na interpretação estatística dos resultados de análises químicas de amostras de solos

superficial, considerando-se os tipos de solos e as classes de uso e ocupação do solo fragmentos de mata e uso 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 as áreas com vegetação nativa e as 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. 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*.

Para a avaliação da condição de qualidade dos solos da UGRHI 6/RMSP, ampliou-se o número de parâmetros determinados no estudo para definição dos valores de referência do Estado, em 2001, determinando-se pH e resíduos voláteis e a concentração de alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cianetos, cobalto, cobre, cromo, magnésio, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, , potássio, selênio, sódio, titânio, vanádio e zinco.

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 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 os anos de 2003 e 2005.

Para as substâncias inorgânicas, o procedimento de extração foi com base no método EPA 3051 do SW846 (EPA,1994), conforme descrito em Quinágua (2001) e apresentados no Apêndice A. Utilizou-se para medição do pH a adaptação do método 9045C para pH de amostras sólidas em água (EPA-SW846, 1995). O método de análise de resíduo volátil baseou-se na 20ª Edição do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA-AWWA-WEF, 1998).

As determinações das concentrações de alumínio, bário, berílio, boro, cálcio, cobalto, cobre, cromo, ferro, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, prata, potássio, sódio, titânio, vanádio e zinco seguiram os procedimentos descritos no método 3120-B, de espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio ICP/OES. As concentrações de antimônio, arsênio, cádmio, chumbo e selênio foram determinadas segundo o método 3113, de espectrometria de absorção atômica e forma de grafite. Para mercúrio utilizou-se o método 3112, de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, enquanto para cianetos as análises foram realizadas por colorimetria com piridina/ácido barbitúrico (método 4500 – CN, itens B, C, E). Obteve-se a concentração de resíduo volátil a partir de gravimetria (método 2540).

A partir dos resultados obtidos nas análises laboratoriais das 108 amostras, foi definida uma matriz de dados para a avaliação estatística e estabelecimento de Valores da Condição da Qualidade dos solos da UGRHI 6/Região Metropolitana de São Paulo – VCQ6.

Para compor a matriz foram retirados os valores anômalos, identificados por meio da confecção de gráficos box-plot, e substituídos os resultados abaixo do limite de quantificação (LQ) da análise laboratorial pelo valores correspondente a 50% do LQ.

O teste não-paramétrico *Kruskal-Wallis* foi aplicado no conjunto de dados das substâncias que apresentaram pelo menos 60% dos resultados acima de LQ (The EU Water, 2004), com o objetivo de verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre essas duas classes de uso e ocupação.

Quando os resultados do teste *Kruskal-Wallis* mostraram diferenças estatisticamente significativas entre as duas classes de uso e ocupação do solo, foram estabelecidos VCQs distintos para fragmentos de mata e para área agrícola, caso foi estabelecido um único VCQ.

Os VCQs para cada substância foram definidos a partir do percentil 75 da matriz dos dados e calculados para aquelas substâncias que apresentaram quantidade de resultados anômalos inferiores ou iguais a 5% do total.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta a estatística descritiva dos resultados para pH e resíduo volátil, agrupados por classe de uso e ocupação.

Tabela 3 – Análise estatística dos resultados obtidos para pH e resíduo volátil.

PARÂMETRO	USO DO SOLO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA	DESVIO	MEDIANA	PERCENTIL 75	AMOSTRA (Nº)	RESULTADO <LQ %	P *
Resíduo Volátil (%)	AG	5,40	34,10	10,89	5,29	9,30	12,00	41	0	0,23
	MA	5,00	60,70	11,60	7,49	10,35	12,15	54	0	
pH	AG	3,80	7,93	6,20	1,20	6,21	7,28	47	0	1,35E-12

	MA	3,54	6,52	4,29	0,67	4,06	4,52	56	0	
--	----	------	------	------	------	------	------	----	---	--

* Existe diferença estaticamente significativa para $p < 0,05$.

Em relação ao pH, verificou-se nas áreas de mata a mediana de 4,07, enquanto que nas áreas agrícolas a mediana foi mais elevada, de 6,21. Também houve diferença significativa para resíduo volátil, mostrando nas áreas agrícolas alterações de algumas das características do solo decorrente da aplicação de insumos agrícolas.

A calagem e a adição de matéria orgânica, por exemplo, atuam no pH do solo, interferindo no processo de sorção dos metais. Soares (2004), concluiu que a adsorção de metais em solos, na camada de 0 a 20cm é influenciada em ordem decrescente, pelos fatores pH, matéria orgânica e capacidade de troca de cátions, independente do tipo de solo, corroborando com os resultados encontrados nos locais amostrados. Isso explica em parte a retenção de alguns metais na camada amostrada, como a no caso do alumínio.

Nas áreas de fragmentos de mata, esses mesmos metais podem ser lixiviados para camadas mais profundas do perfil do solo, devido ao menor pH.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para substâncias inorgânicas agrupados por uso e ocupação do solo. As substâncias antimônio, cádmio, cianetos, cobalto, molibdênio, prata e selênio apresentaram concentrações inferiores ao limite de quantificação laboratorial - LQ em 40% ou mais dos resultados analíticos. Portanto, para esses elementos foi realizada apenas a análise estatística descritiva.

O potássio é um elemento muito utilizado na adubação de culturas, mas não apresentou diferença estatisticamente significativa entre as classes de uso e ocupação do solo. Pode estar ocorrendo a concentração desse elemento em camadas mais profundas do que a amostrada, pois nas áreas agrícolas onde ocorre aplicação de sulfato de cálcio no solo há uma intensificação da movimentação de potássio no perfil do solo.

As concentrações de bário nas áreas agrícolas podem estar associadas à utilização de adubo orgânico, produzido a partir do processamento de lixo doméstico nas Unidades de Compostagem das prefeituras da região.

O chumbo foi o metal com maior número de resultados acima do VI (1 em mata e 2 agrícolas), representando 3% das amostras, seguido de arsênio (1 em mata e 1 agrícola) e cromo (1 em rodovia e 1 agrícola). Cobre e zinco apresentaram somente 1 (um) resultado acima do VI. Destaca-se que os resultados com concentrações iguais ou maiores que os VIs foram descartados para o estabelecimento dos VCQs, por terem sido considerados como anômalos na interpretação estatística.

Resultados acima do VP foram encontrados para cobre (4 agrícolas e 1 em mata), bário (3 agrícolas e 2 em mata), chumbo (3 agrícolas e 2 em mata), arsênio (3 em mata e 1 agrícola) e cromo (1 agrícola e 2 em mata).

Tabela 4 – Análise estatística dos resultados obtidos para as substâncias inorgânicas .

SUBSTÂNCIA	USO DO SOLO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA	DESVIO	MEDIANA	PERCENTIL 75	AMOSTRA	RESULTADO		P *
									<LQ	%	
mg.Kg ⁻¹ de peso seco											
								Nº			
Al	AG	11500,00	97600,00	35131,91	19555,25	29500,00	43350,00	47	0	0,0079	
	MA	3030,00	98400,00	26765,26	17536,38	21700,00	32900,00	57	0		
Sb	AG	< 0,20	2,00	0,48	0,58	< 0,20	0,82	47	55	-	
	MA	< 0,20	3,09	0,45	0,63	< 0,20	0,61	57	61		
As	AG	< 0,20	18,80	3,13	3,58	1,94	4,20	46	11	0,6	
	MA	< 0,20	16,70	3,27	4,06	1,50	4,16	55	16		
Ba	AG	2,53	286,00	62,36	58,44	47,55	78,23	46	0	0,00007	
	MA	7,65	236,00	33,45	38,23	22,00	31,10	57	0		
Be	AG	< 0,10	1,12	0,36	0,26	0,31	0,49	47	6	0,24	
	MA	< 0,10	1,41	0,32	0,24	0,26	0,41	57	9		
B	AG	< 3,00	115,00	30,07	22,65	28,10	39,75	47	6	0,14	
	MA	< 3,00	104,00	25,88	22,07	19,80	30,10	57	11		
Cd	AG	< 0,10	1,40	0,14	0,23	0,05	0,08	47	74	-	
	MA	< 0,10	0,11	0,05	0,01	0,05	0,05	57	95		
Ca	AG	49,20	12600,00	2476,66	2514,08	1525,00	4675,00	44	0	2,64.E-10	
	MA	49,10	1120,00	252,99	229,27	187,00	247,00	57	0		
Pb	AG	1,09	172,00	25,07	32,92	14,25	24,78	46	0	0,12	
	MA	5,01	94,70	22,67	15,53	19,20	29,10	57	0		
CN	AG	< 3,00	3,64	1,55	0,32	< 3,00	1,50	46	98	-	
	MA	< 3,00	1,50	1,50	0,00	< 3,00	1,50	56	100		
Co	AG	< 5,00	40,00	< 5,00	6,52	< 5,00	< 5,00	47	57	-	
	MA	< 5,00	21,30	< 5,00	4,03	< 5,00	< 5,00	57	84		
Cu	AG	1,77	113,00	26,83	28,73	15,00	39,95	47	0	0,022	
	MA	1,95	84,20	11,27	12,87	8,07	13,00	57	0		
Cr	AG	2,47	66,10	28,45	15,87	28,45	41,28	46	0	0,0044	
	MA	2,09	130,00	22,52	21,88	18,10	27,20	57	0		
Fe	AG	2010,00	92900,00	28022,77	17809,69	27300,00	34750,00	47	0	0,23	
	MA	348,00	73900,00	24483,12	14273,43	21200,00	30300,00	57	0		
Mg	AG	2,22	2420,00	661,12	616,86	466,00	697,00	47	0	0,0065	
	MA	1,39	3000,00	441,43	508,74	242,00	608,00	57	0		
Mn	AG	7,47	1540,00	158,90	297,82	79,00	123,50	47	0	0,55	
	MA	4,61	1720,00	187,11	324,09	62,50	170,00	57	0		
Hg	AG	< 0,01	0,22	0,05	0,05	0,03	0,06	47	2	0,94	
	MA	< 0,01	0,28	0,05	0,04	0,04	0,06	57	2		
Mo	AG	< 4,00	5,23	< 4,00	0,47	< 4,00	< 4,00	47	98	-	
	MA	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	57	100		
Ni	AG	< 2,00	25,50	4,90	4,63	3,13	7,01	47	28	0,44	
	MA	< 2,00	25,50	4,59	5,06	2,97	4,79	57	29		
K	AG	34,10	2340,00	659,19	522,38	557,00	828,00	47	0	0,97	
	MA	67,10	2350,00	637,16	436,75	505,00	796,00	57	0		
Ag	AG	< 2,00	2,00	< 2,00	0,27	< 2,00	< 2,00	47	96	-	
	MA	< 2,00	< 2,00	< 2,00	0,14	< 2,00	< 2,00	57	100		
Se	AG	< 0,20	8,72	0,38	1,32	< 0,20	< 0,20	47	85	-	
	MA	< 0,20	15,50	0,66	2,46	< 0,20	< 0,20	57	84		
Na	AG	< 10,00	137,00	47,31	32,53	38,20	66,60	47	9	0,0033	
	MA	< 10,00	99,90	30,63	18,86	26,80	36,30	57	7		
Ti	AG	37,10	726,00	220,00	136,12	210,00	293,50	47	0	0,22	
	MA	63,10	905,00	283,15	203,59	213,00	354,00	57	0		
V	AG	6,71	145,00	50,42	33,05	41,00	64,60	47	0	0,27	
	MA	8,33	167,00	43,27	28,92	38,10	54,13	56	0		

Zn	AG	< 2,00	209,00	50,68	51,63	31,20	61,80	47	2	0,00037
	MA	< 2,00	75,80	20,34	13,88	18,60	25,90	57	11	

LQ – limite de quantificação; MA – fragmentos de mata; AG – área agrícola. * Existe diferença estatisticamente significativa para $p < 0,05$.

As Tabelas 5 a 7 apresentam a comparação entre a análise estatística descritiva dos resultados das amostras da UGRHI 6/RMSP e aqueles publicados para os solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

Tabela 5 – Comparação entre os resultados das análises estatísticas descritivas para a UGRHI 6/ RMSP e para o Estado de São Paulo-SP, para resíduo volátil e pH.

SUBSTÂNCIA	LOCAL	USO E OCUPAÇÃO DO SOLO	MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIANA	PERCENTIL	AMOSTRAS (N°)
						75	
Resíduo Volátil (%)	RMSP	AG	5,40	34,10	9,30	12,00	41
		MA	5,00	60,70	10,35	12,15	54
	SP	VG NATIVA	0,94	81,49	8,30	12,5	84
PH	RMSP	AG	3,80	7,93	6,21	7,28	47
		MA	3,54	6,52	4,06	4,52	56
	SP	VG NATIVA	3,50	6,20	4,30	4,60	84

AG – área agrícola; MA – fragmentos de mata; VG NATIVA – vegetação nativa.

Observando-se a Tabela 5, verifica-se que o valor do percentil 75 de pH encontrado para os solos de fragmentos de mata da UGRHI 6/RMSP e para os solos do Estado de São Paulo é praticamente o mesmo, 4,5 e 4,6 respectivamente.

Tabela 6 – Comparação entre os resultados da análise estatística descritiva da UGRHI 6/RMSP e do Estado de São Paulo-SP para as substâncias que apresentaram diferença estatística significativa entre as classes de uso e ocupação do solo.

SUBSTÂNCIA	LOCAL	USO DO SOLO	MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIANA	PERCENTIL 75	AMOSTRAS	RESULTADOS < LQ
							N°	%
Alumínio	RMSP	AG	11500	97600	29500	43350	47	0
		MA	3030	98400	21700	32900	57	0
	SP ¹	VG NATIVA	1700	117100	34025	71500	84	0
Bário	RMSP	AG	2,53	286,00	47,55	78,23	46	0
		MA	7,65	236,00	22,00	31,10	57	0
	SP	VG NATIVA	<5	223	39	75	84	14
Cobre	RMSP	AG	1,77	113,00	15,00	39,95	47	0
		MA	1,95	84,20	8,07	13,00	57	0
	SP	VG NATIVA	3,0	393	20,3	35,1	84	0
Cromo	RMSP	AG	2,47	66,10	28,45	41,28	46	0
		MA	2,09	130	18,10	27,20	57	0

	SP	VG NATIVA	2,2	172,5	26,3	40,2	81	0
Zinco	RMSP	AG	< 2,0	209	31,2	61,8	47	2
		MA	< 2,0	75,8	18,6	25,9	57	11
	SP	VG NATIVA	1,5	200	30,6	59,9	84	0

¹ CETESB (2001, p.48) ; AG - área agrícola; MA – fragmentos de mata; VG NATIVA – vegetação nativa.

As substâncias que mostraram diferenças relativas às classes de uso e ocupação do solo na UGRHI 6/RMSP, alumínio, bário, cobre, cromo e zinco, são apresentadas na Tabela 6. A comparação entre os resultados obtidos para esses metais e os resultados publicados para o Estado de São Paulo deve ser realizada com a classe de fragmentos de mata, pois esse foi o uso e ocupação adotado para o estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade – VRQs pela CETESB, em 2001.

As concentrações de cobre para os solos do Estado de São Paulo - SP são as que expressam maior diferença, sendo aproximadamente três vezes maior que nas amostras coletadas na classe de uso e ocupação do solo fragmentos de mata da UGRHI 6/RMSP. Este fato pode estar associado à ocorrência de rochas basálticas e gabros no interior do Estado, que contêm mais cobre do que as rochas intermediárias e as graníticas que deram origem aos solos da UGRHI 6/RMSP (Wedepohl, 1978 apud Mineropar, 2005).

Bário, zinco e cromo mostram variação semelhante, ou seja, as medianas e percentis 75 são inferiores para os solos da UGRHI 6/RMSP em relação aos solos de SP. O bário ocorre principalmente nos feldspatos potássicos e micas (Wedepohl, 1978 apud Mineropar, 2005), entretanto, a CETESB não realizou avaliação mineralógica para identificar as origens desses metais.

Os dados mostram que o alumínio é encontrado em menor quantidade nos solos da UGRHI 6/RMSP do que no interior do Estado, tanto em áreas de fragmentos de mata quanto em áreas agrícolas.

Para aquelas substâncias que não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre as classes de uso e ocupação do solo, a Tabela 7 apresenta a comparação entre os resultados da UGRHI 6/RMSP, em seu conjunto, e os resultados publicados para o Estado.

As menores concentrações de ferro e vanádio encontradas na UGRHI 6/RMSP podem estar relacionadas a não ocorrência de solos originados de rochas máficas e ultramáficas ricas em minerais ferromagnesianos, que ocorrem no interior do Estado.

As concentrações para a UGRHI 6/RMSP de cobalto, manganês e níquel também foram inferiores às obtidas para o Estado. Ao contrário, para arsênio, mercúrio e, principalmente, chumbo foram encontradas concentrações mais elevadas na UGRHI 6/RMSP.

A comparação entre as concentrações nos solos da UGRH 6/RMSP e de SP para antimônio, cádmio, molibdênio, prata e selênio ficou prejudicada em função da diferença entre os limites de quantificação das análises laboratoriais.

Tabela 7 – Comparação entre os resultados da análise estatística descritiva da UGRH 6/RMSP e do Estado de São Paulo-SP para as substâncias que não apresentaram diferença estatística significativa entre as classes de uso e ocupação do solo.

SUBSTÂNCIA	LOCAL	USO DO SOLO	MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIANA	PERCENTIL 75	AMOSTRAS N°	RESULTADOS<
								LQ %
Antimônio	RMSP	AG	< 0,20	2,00	< 0,20	0,82	47	55
		MA	< 0,20	3,09	< 0,20	0,61	57	61
	SP ¹	VG NATIVA	<25	<25	<25	<25	84	100
Arsênio	RMSP	AG	< 0,20	18,80	1,94	4,20	46	11
		MA	< 0,20	16,70	1,50	4,16	55	16
	SP	VG NATIVA	<0,20	17,60	1,89	3,24	84	7
Cádmio	RMSP	AG	< 0,10	1,40	0,05	0,08	47	74
		MA	< 0,10	0,11	0,05	0,05	57	95
	SP	VG NATIVA	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	54	100
Chumbo	RMSP	AG	1,09	172,00	14,25	24,78	46	0
		MA	5,01	94,70	19,20	29,10	57	0
	SP	VG NATIVA	<5,0	23,5	9,8	17	84	36
Cobalto	RMSP	AG	< 5,00	40,00	< 5,00	< 5,00	47	57
		MA	< 5,00	21,30	< 5,00	< 5,00	57	84
	SP	VG NATIVA	<7,5	65,0	7,5	12,5	54	65
Ferro	RMSP	AG	2010,00	92900	27300	34750	47	0
		MA	348	73900	21200	30300	57	0
	SP	VG NATIVA	500	198500	27075	77825	84	0
Manganês	RMSP	AG	7,47	1540,00	79,00	123,50	47	0
		MA	4,61	1720,00	62,50	170,00	57	0
	SP	VG NATIVA	5	2330	235	461	84	0
Mercúrio	RMSP	AG	< 0,01	0,22	0,03	0,06	47	2
		MA	< 0,01	0,28	0,04	0,06	57	2
	SP	VG NATIVA	<0,02	0,08	0,02	0,05	84	54
Molibdênio	RMSP	AG	< 4,00	5,23	< 4,00	< 4,00	47	98
		MA	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	57	100
	SP	VG NATIVA	<25	<25	<25	<25	54	100
Níquel	RMSP	AG	< 2,00	25,50	3,13	7,01	47	28
		MA	< 2,00	25,50	2,97	4,79	57	29
	SP	VG NATIVA	1,55	73,5	8,0	13,2	84	0
Prata	RMSP	AG	< 2,00	2,00	< 2,00	< 2,00	47	96
		MA	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	57	100
	SP	VG NATIVA	<0,5	15,4	<0,5	<0,5	53	98
Selênio	RMSP	AG	< 0,20	8,72	< 0,20	< 0,20	47	85
		MA	< 0,20	15,50	< 0,20	< 0,20	57	84
	SP	VG NATIVA	<0,20	0,56	0,2	0,25	84	71
Vanádio	RMSP	AG	6,71	145,00	41,00	64,60	47	0
		MA	8,33	167,00	38,10	54,13	56	0
	SP	VG NATIVA	<85	818	85	274	54	56

¹ CETESB (2001) ; AG – área agrícola; MA – fragmentos de mata; VG NATIVA – vegetação nativa.

A Tabela 8 apresenta os VCQ6 em comparação com os Valores Orientadores de Referência de Qualidade - VRQs e os Valores Orientadores de Prevenção - VPs do Estado de São Paulo. A ocorrência de valores anômalos foram inferiores a 5% do total de resultados da matriz de dados o que permitiu definir VCQ6 para todas as substâncias, com exceção de manganês, que apresentou 10% de valores anômalos.

Tabela 8 – Valores da Condição de Qualidade do solo da UGRHI 6/RMSP – VCQ6 , Valores Orientadores de Referência de Qualidade –VRQ e Valor de Prevenção - VP.

SUBSTÂNCIA (mg.Kg ⁻¹ peso seco)	VALOR DE CONDIÇÃO DE QUALIDADE - VCQ ₆	VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE – VRQ ^{a*}	VALOR DE PREVENÇÃO – VP*
Alumínio	43.350 ^a	-	-
	32.900 ^m		
Antimônio	0,65	<0,5	2
Arsênio	4,35	3,5	15
Bário	78 ^a	75	150
	31 ^m		
Berílio	0,45	-	-
Boro	35	-	-
Cádmio	<0,1	<0,5	1,3
Cálcio	4675 ^a	-	-
	247 ^m		
Chumbo	28	17	72
Cianetos	<3,0	-	-
Cobalto	<5,0	13	25
Cobre	40 ^a	35	60
	13 ^m		
Cromo	41 ^a	40	75
	27 ^m		
Ferro	31.900	-	-
Magnésio	684	-	-
Mercurio	0,06	0,05	0,5
Molibdênio	<4,0	<4,0	30
Níquel	5,7	13	30
Potássio	815	-	-
Prata	<2,0	0,25	2
Selênio	< 0,20	0,25	5
Sódio	67 ^a	-	-
	36 ^m		
Titânio	306	-	-
Vanádio	57	275	-
Zinco	62 ^a	60	300
	26 ^m		

* VRQ e VP para o Estado de São Paulo, Publicado no DOE em 3.12.2005,
a - uso agrícola

Para 19 substâncias foi estabelecido um único valor de VCQ6 considerando os dois usos e ocupação do solo. Para 6 substâncias, alumínio, cálcio, cobre, cromo, sódio e zinco, as diferenças estatísticas do conjunto de dados determinaram VCQ6 distintos para cada classe de uso e ocupação do solo agrícola e mata.

Em sua maioria, os VCQ6 são semelhantes ou inferiores aos VRQs do Estado de São Paulo, mesmo para aquelas substâncias que apresentaram valores diferentes entre as duas classes de uso e ocupação, agrícola e mata. Apenas os VCQ6 de arsênio, antimônio, chumbo e mercúrio são superiores aos VRQs, destacando-se o chumbo cujo valor é 65% maior que o VRQ.

Os VRQs de cobalto, níquel, selênio e vanádio são mais elevados do que os VCQ6, destacando-se vanádio.

Os VCQ6 de bário, cobre, cromo e zinco estabelecidos para fragmentos de mata são inferiores aos VRQs, condição não esperada para uma área considerada impactada. Os VCQ6 para a classe de uso agrícola são ligeiramente superiores aos VRQs.

Das 15 substâncias presentes na lista de Valores Orientadores para o Estado de São Paulo, publicada em 2005, verifica-se que nenhum dos VCQ6 ultrapassou o VP. Cabe mencionar que a prata teve limite de quantificação igual ao VP, impossibilitando averiguar a concentração desta substância nesta UGRHI. Esses resultados reforçam que o VP como critério adequado para prevenção à contaminação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os Valores da Condição de Qualidade - VCQ6 foram estabelecidos para 25 substâncias inorgânicas, por meio da interpretação estatística dos resultados analíticos de amostras, coletadas a cada 75km² e na profundidade de 0-20cm, considerando os diferentes tipos de solos que ocorrem na UGRHI 6/RMSP e as classes de uso e ocupação do solo, fragmentos de mata e agrícola.

A metodologia utilizada pela CETESB nos estudos realizados para o Estado e para a UGRHI 6/RMSP é semelhante, possibilitando a comparação entre os resultados obtidos.

As concentrações encontradas para ferro, alumínio e manganês na UGRHI 6/RMSP foram inferiores aos percentis 75 obtidos em 2001 para os solos do Estado de São Paulo, embora nesse estudo não tenham sido definidos VRQs para essas substâncias.

Os VCQ6 de bário, cobre, cromo e zinco para solos da classe fragmentos de mata foram cerca de 50% inferiores aos VRQs do solo do Estado. Ressalta-se que mesmo para o uso agrícola, essas substâncias não apresentaram diferenças significativas em relação aos VRQs.

Para os VCQ6 que não possuem distinção entre as classes de uso, os valores de cobalto, níquel, selênio e vanádio também são inferiores aos VRQs do solo do Estado, enquanto que os valores de antimônio, arsênio, chumbo e mercúrio são superiores. Dentre os superiores, o VCQ6 do chumbo apresentou a maior diferença, cerca de 65% mais elevado do que o VRQ.

Ainda que não houvesse diferença estatisticamente significativa para definir dois VCQ6 para chumbo, o valor do percentil 75 na classe fragmentos de mata foi superior ao da classe áreas agrícolas. Na UGRHI 6/RMSP, os ecossistemas de mata localizam-se em áreas topograficamente mais elevadas, na Serra da Cantareira, na Serra de Paranapiacaba e no espigão central da Bacia de São Paulo, e podem ser considerados como obstáculos ao transporte aéreo de material particulado, possibilitando a deposição de chumbo no solo dessas áreas.

As diferenças observadas entre os VCQ6 e os VRQs do Estado podem estar associadas à formação dos solos na UGRHI 6/RMSP que é distinta daquelas que deram origem aos solos do interior do Estado, bem como das atividades antrópicas desenvolvidas em cada região. Estudos detalhados devem ser realizados por instituições de pesquisa a fim de identificar a origem das substâncias inorgânicas nos solos da Região Metropolitana do Estado.

Para antimônio, arsênio, chumbo e mercúrio, deve-se continuar utilizando os VRQs do Estado, até que novos estudos comprovem a ocorrência natural ou de origem antrópica dessas substâncias ou que estudos detalhados de outras regiões do Estado, como vem sendo realizado pela CETESB para a UGRHI 5, justifiquem a necessidade de rever os VRQs.

Embora tenha-se partido da premissa de que a UGRHI 6/RMSP seja uma das regiões mais impactadas do Estado, os VCQ6 para as substâncias inorgânicas nas duas classes de uso e ocupação do solo, foram inferiores aos Valores Orientadores de Prevenção - VP (CETESB, 2005), o que indica que esse valor é adequado para a avaliação e prevenção da contaminação dos solos do Estado.

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.

MINEROPAR, Minerais do Paraná S.A. Geoquímica do solo – Horizonte B : Relatório Final do Projeto. Curitiba : Mineropar, v. I, 2005.

NASSISI,A. e BAFFI, C. Background levels of trace elements in the soils of Piacenza (Italy): Geostatistical applications and treatment of data sources by GIS In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS. 7TH Proceeding. Uppsala : ICOBTHE, 2003. p.68-69.

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).

PRADO, H. Solos do Brasil: gênese, morfologia, classificação, levantamento, manejo agrícola e geotécnico. 3 ed. – rev. e ampl. Piracicaba : ESALQ/USP, 2003. 275 p.

QUINÁGLIA, G.A.; Protocolo Analítico de Preparação de Amostras de Solos para Determinação de Metais e Estudo de Caso. São Paulo, SP, 2001. 164p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, 2001.

RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. (1987) Análise Química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 170p.

RAIJ, V.B. et al. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, IAC, 2001

THE EU WATER Framework Directive: statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final Report: December 2001. 63p. Disponível em <<http://www.ewfdgw.net>>, acessado em 24 de janeiro de 2004.

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.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. SW 846: soil and waste pH (method 9045c). 1995.