



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL

CÉSAR OSWALDO ARÉVALO-HERNÁNDEZ

**DISPONIBILIDADE, REMEDIAÇÃO E VARIABILIDADE ESPACIAL DE METAIS
PESADOS EM UM SOLO NATURALMENTE CONTAMINADO DO PLATÔ DE IRECÊ,
BAHIA**

ILHÉUS – BAHIA

2016

CÉSAR OSWALDO ARÉVALO-HERNÁNDEZ

DISPONIBILIDADE, REMEDIAÇÃO E VARIABILIDADE ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM UM SOLO NATURALMENTE CONTAMINADO DO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal da Universidade Estadual de Santa Cruz para obtenção do título de mestre em Produção Vegetal.

Área de concentração: Produção Vegetal

Linha de Pesquisa: Solos e Nutrição de Plantas em Ambiente Tropical Úmido.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Arlicélio de Queiroz Paiva

COORIENTADORES: Prof. Dr. Eduardo Gross

Prof. Dr. Luciano da Silva Souza

ILHÉUS – BAHIA

2016

CÉSAR OSWALDO ARÉVALO-HERNÁNDEZ

**DISPONIBILIDADE, REMEDIAÇÃO E VARIABILIDADE ESPACIAL DE METAIS
PESADOS EM UM SOLO NATURALMENTE CONTAMINADO DO PLATÔ DE IRECÊ,
BAHIA**

Ilhéus, Bahia, 25 de fevereiro de 2016.

Arlicélio de Queiroz Paiva

DCAA-UESC

Raphael Bragança Alves Fernandes

DPS-UFV

George Andrade Sodré

CEPLAC/DCAA-UESC

DEDICATÓRIA

A mis padres, Enrique y Karenina

A mis Hermanas, Karenina y Fatima

Dedico

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Enrique e Karenina por todo o apoio prestado durante minha estada fazendo o mestrado.

Às minhas irmãs Karenina e Fatima pelo carinho e amizade durante o processo.

Ao Dr. Asha Ram, Monan, Tatiana e família, pelo apoio durante minha estada, cursando o mestrado.

À professora Larissa Bomfim Costa, pela ajuda e colaboração durante o desenvolvimento do projeto.

Ao meu orientador, professor Arlicélio de Queiroz Paiva pela amizade, colaboração e orientação durante o projeto.

Aos meus coorientadores, professores Eduardo Gross e Luciano da Silva Souza pelo apoio e orientação.

Aos professores Raphael Bragança Alves Fernandes (DPS-UFV) e George Andrade Sodré (CEPLAC/DCAA-UESC) pelas sugestões.

Aos professores Luís Carlos Cirilo Carvalho pelo auxílio nas análises de geoestatística e Raildo Mota de Jesus pela contribuição nas análises químicas.

A meus amigos hispanofalantes Yuliana, Mateo, Arturo, Johana, Rocio, Andres, Jhon pela amizade.

Ao pessoal do Laboratório de Química e Fertilidade de Solos, Veronica, Mariana, Patricia, Adriane e Lidiane pela amizade, ensino e apoio durante o processo de realização deste projeto.

Aos meus colegas do Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal Elaine, Tayla, Railton, pela amizade.

Aos técnicos do laboratório Pablo e Gerson pelo apoio na realização das análises durante o projeto.

À Lorena Bernades pela colaboração e apoio durante a realização do projeto.

À UESC, pela oportunidade do mestrado e toda infraestrutura necessária, a todos os funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para o trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| DISPONIBILIDADE, REMEDIAÇÃO E VARIABILIDADE ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM UM SOLO NATURALMENTE CONTAMINADO NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA | 9 |
| RESUMO GERAL | 9 |
| GENERAL ABSTRACT | 10 |
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 11 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 13 |
| 2.1. Extratores de metais pesados no solo | 13 |
| 2.2. Disponibilidade de metais pesados e importância da matéria orgânica..... | 15 |
| 2.3. Geoestatística | 18 |
| 2.4. Fungos micorrízicos arbusculares e sua relação com metais pesados | 20 |
| 3. REFERÊNCIAS | 25 |
| CAPÍTULO 1. ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS TEORES DE METAIS PESADOS EM PLANTAS E SOLOS DESENVOLVIDOS DE UM GOSSAN NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA | 30 |
| RESUMO | 30 |
| ABSTRACT | 31 |
| 1. INTRODUÇÃO | 32 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 34 |
| 2.1. Área de estudo..... | 34 |
| 2.2. Amostragem de solo e Plantas | 34 |
| 2.3. Caracterização do solo | 36 |
| 2.4. Análises de teores totais e disponíveis de metais pesados no solo..... | 37 |
| 2.5. Teores de metais em plantas..... | 37 |
| 2.6. Análise estatística | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3. RESULTADOS | 38 |
| 3.1. Teores totais e disponíveis de Fe, Mn, Pb e Zn em solos e eficiência de extratores..... | 38 |
| 3.2. Teores de Fe, Mn, Pb e Zn em plantas..... | 39 |
| 3.3. Bioconcentração e translocação de metais pesados em plantas..... | 42 |
| 4. DISCUSSÃO | 45 |
| 4.1. Disponibilidade de metais em solos e eficiência de extratores | 45 |
| 4.2. Concentração de metais em plantas..... | 45 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 49 |
| 6. REFERÊNCIAS | 50 |
| CAPÍTULO 2. VARIABILIDADE ESPACIAL DE ATRIBUTOS DO SOLO EM UMA ÁREA AFETADA POR UM GOSSAN NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA..... | 54 |
| RESUMO | 54 |
| ABSTRACT | 55 |
| 1. INTRODUÇÃO | 56 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 57 |
| 2.1. Área de estudo..... | 57 |
| 2.2. Amostragem de solo | 57 |
| 2.3. Análises de solo..... | 58 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 59 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 69 |
| 5. REFERÊNCIAS | 70 |
| CAPÍTULO 3. REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS E FUNGOS MICORRÍZICOS ARBUSCULARES EM SOLOS AFETADOS POR UM GOSSAN NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA | 74 |
| RESUMO | 74 |

| | |
|---|----|
| ABSTRACT | 74 |
| 1. INTRODUÇÃO | 76 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 78 |
| 2.1. Localização e Coleta de solo | 78 |
| 2.2. Condução do experimento..... | 78 |
| 2.3. Delineamento experimental | 79 |
| 2.4. Análise estatística | 80 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 81 |
| 3.1. Biomassa | 81 |
| 3.2. Colonização | 84 |
| 3.3. Metais pesados na raiz e na parte aérea do feijoeiro | 86 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 90 |
| 5. REFERÊNCIAS..... | 91 |

DISPONIBILIDADE, REMEDIAÇÃO E VARIABILIDADE ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM UM SOLO NATURALMENTE CONTAMINADO NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA

RESUMO GERAL

A contaminação por metais pesados tem se tornado um dos maiores problemas ambientais atuais. No entanto, além da atividade antrópica, essa contaminação pode ocorrer naturalmente devido a formação de solos a partir de rochas com altos valores de esses elementos. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a disponibilidade, distribuição e possíveis efeitos da aplicação conjunta de resíduos orgânicos e fungos micorrízicos arbusculares na disponibilidade desses elementos no solo e plantas. Foram coletadas amostras de solo ao longo da presença de um gossan no Platô de Irecê, Bahia. Os solos foram submetidos a análise de disponibilidade de metais pesados por DTPA e MELICH-1 e depois determinada sua distribuição na área com ajuda de técnicas geoestatísticas. O solo coletado no ponto central do gossan foi utilizado para um experimento em casa de vegetação para avaliar a interação entre a aplicação de resíduos orgânicos e fungos micorrízicos arbusculares. As principais conclusões apresentadas pelo presente estudo foram: Os teores disponíveis representaram uma baixa proporção dos teores totais no solo. Os fatores de bioconcentração para todos os elementos, com exceção do Zn, foram menores a um, indicando baixa absorção de metais pesados pelas plantas na área estudada e que os fatores de translocação de Zn e Mn foram superiores a um, indicando a alta concentração dos elementos avaliados na parte aérea. O pH foi o atributo que determinou a distribuição espacial da maioria dos metais pesados, uma vez que sua distribuição esteve relacionada com maior disponibilidade de alguns elementos traços. Os FMA, em combinação com fontes orgânicas, têm potencial para reduzir a absorção de metais pesados e que os FMA foram eficientes em reduzir a absorção de Pb, Zn e Mn na parte aérea do feijoeiro.

Palavras-chave: Micorrizas Arbusculares, Gossan, Geoestatística, Solo Calcário

DISPONIBILITY, REMEDIATION AND SPATIAL VARIABILITY OF HEAVY METALS IN A NATURALLY CONTAMINATED SOIL IN IRECE PLATEAU, BAHIA

GENERAL ABSTRACT

Heavy metal problematic has become one of today's major environmental problems. However, beyond antropic activity, this contamination can occur naturally due soils formation from rock with high values of these elements. Therefore, this study aimed to evaluate the availability, distribution and possible effects of the combined application of organic wastes and arbuscular mycorrhizal fungi in the availability of these elements in the soil. Soil samples were collected over the presence of a gossan in Irecê Plateau, Bahia. These soils were submitted to analysis of availability of heavy metals by DTPA and Melich-1 and afterwards was determined its distribution in the area with help of geostatistical techniques. The soil collected at the midpoint of gossan was used to do a greenhouse experiment in order to evaluate the interaction between the application of organic waste and arbuscular mycorrhizal fungi. The main conclusions presented in this study are: Available soil concentration represent a low proportion of total concentration. Bioconcentration factors for all elements were below one, with exception of Zn, indicating low heavy metal absorption in plants in the studied area and that translocation factors of Zn and Mn were above one, resulting in high heavy metals concentration in the shoots. pH was the main attribute that determined spatial distribution of most heavy metals, since its distribution was linked to a higher availability of trace elements. AMF in combination with organic amendments, have the potential to reduce heavy metal absorption and that AMF were efficient in reducing absorption of Pb, Zn and Mn in bean shoots.

Keywords: Arbuscular Mycorrhiza, Gossan, Geostatistics, Calcareous Soil

1. INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação dos solos por metais pesados é um problema ambiental que tem consequências na produção de alimentos e na saúde humana. A origem da contaminação é, principalmente, devido às causas antropogênicas, mas, também, existem solos naturalmente afetados por metais pesados, sendo estes últimos muito raros. A contaminação por causa antropogênica ocorre pelos depósitos de minérios, aplicação de fertilizantes e uso de inseticidas com metais como ingrediente ativo (SHERAMETI & VARMA, 2010).

Os metais pesados, geralmente, encontram-se em baixas concentrações, mas o que predispõe sua toxicidade é sua concentração nos solos. Assim, são considerados solos contaminados aqueles que têm altos teores totais desses elementos (DAVIDSON, 2013). Os metais pesados podem ter um efeito diferenciado nas plantas, resultando em baixa diversidade (SHERAMETI & VARMA, 2010), limitam a produção agrícola pela toxidez em grande parte dos cultivos, mas, principalmente, pelo estresse causado as culturas, baixando totalmente ou parcialmente a produtividade, mas ainda assim, podem acumular metais pesados nos órgãos comestíveis, limitando sua comercialização.

De forma geral, o método mais usado para avaliar os possíveis efeitos de toxidez dos metais pesados para as plantas ou seu impacto na saúde humana é mediante a avaliação dos teores disponíveis no solo (DAVIDSON, 2013). No entanto, a avaliação desses teores apresenta diversos problemas como o processamento da amostra, o tipo de extrator, os equipamentos utilizados, tipo do solo e até mesmo, o tipo de metal extraído (PICKERING, 2001; FENG et al. 2005; DAVIDSON, 2013). Porém, é importante avaliar as diferenças entre extração por método, sua relação com os teores absorvidos pelas plantas e por tipo de metal estudado.

Devido aos problemas que apresentam os solos contaminados, é necessário adotar ações para isolar a área ou remediar e recuperar esses solos para a agricultura, visando a produção de alimentos. As alternativas de remediação podem ser químicas, físicas e biológicas para a recuperação dos solos, sendo que as biológicas são

consideradas como de maior interesse, pelo grande potencial e baixo custo econômico que apresentam (YAO et al., 2012). Entretanto, é necessário um alto custo de investigação para o seu desenvolvimento. Assim, o uso de matéria orgânica dentro das estratégias de remediação é amplamente recomendado por diferentes autores, não somente pela melhoria de aspectos físicos e químicos do solo, mas por ser um dos componentes mais importantes na sua disponibilidade devido aos efeitos de complexação de metais pesados, além de limitar a mobilidade desses elementos (BUSINELLI et al., 2009; ZENG et al., 2011; LI et al., 2014).

Portanto, apesar da grande importância da matéria orgânica na remediação, é recomendada uma abordagem mais integrada. Assim, os fungos micorrízicos arbusculares (FMA) se apresentam como uma opção importante nesse manejo em função dos reconhecidos benefícios, como melhor nutrição e como agentes biológicos, além do benefício da tolerância ao estresse provocado por metais pesados e a outro tipo de estresses abióticos, como a seca (SMITH & READ, 2007). Sendo um grupo de fungos ubíquos, a exploração e seleção destes organismos em solos com altos teores de metais pesados poderia propiciar a ocorrência de uma espécie de fungo adaptado a essas condições, logrando uma boa adaptabilidade com as culturas nesses solos.

Desse modo, o presente trabalho teve por objetivos avaliar a disponibilidade e distribuição de metais pesados e avaliar o efeito de compostos orgânicos e micorrizas arbusculares na tolerância de plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris*) a presença desses contaminantes.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Extratores de metais pesados no solo

Os metais pesados causam na saúde humana e por seus altos teores em alguns solos, nas águas e no ar, devido a causas de origem antropogênica ou natural. Os metais pesados são definidos como elementos com a massa de $\geq 5,0 \text{ g cm}^{-3}$, podendo ter efeitos conhecidos ou definidos no metabolismo das plantas ou serem tóxicos às células (SHERAMETI E VARMA, 2010).

Os teores totais dos metais pesados no solo são a soma de concentrações de elementos derivados de minerais e constituintes da contaminação antropogênica (ALLOWAY, 2013)

Os teores de elementos químicos no solo são uma informação base para avaliação das propriedades químicas, interação de elementos no solo e avaliação da fertilidade e qualidade de um solo em relação à produção agrícola e saúde humana. No entanto, essa informação não é mais que uma estimativa do que ocorre realmente nesse ecossistema. Por isso, a amostragem dos solos é um dos processos mais importantes na avaliação dos teores de elementos no solo, pois uma amostragem feita sem o devido cuidado e precisão resultará em estimativas deficientes, comprometendo todo o processo (PICKERING, 2001; ALLOWAY, 2013)

A análise química do solo, de forma geral, reporta os teores disponíveis dos elementos no solo, podendo também trazer informação dos teores totais e biodisponíveis. O teor disponível no solo refere-se ao teor no solo que pode ser absorvido pela planta, sendo utilizado para avaliação de possíveis efeitos na toxicidade para as plantas ou acumulação desses elementos em partes comestíveis. O teor total é geralmente avaliado para ter uma ideia do potencial de contaminação que apresenta o solo, um conhecimento base de sua composição e inferência de mudanças nos teores avaliados de forma natural ou antropogênica (DAVIDSON, 2013). O teor biodisponível está relacionado à fração do teor disponível que poderia entrar e afetar o sistema biológico de um organismo o ecossistema, geralmente relacionado com animais (SCHECKEL et al., 2009).

Diferentes métodos para estimar os teores totais e, principalmente, disponíveis de metais pesados nos solos, têm sido estudados, devido à grande importância que apresentam. Geralmente, para avaliação do melhor método de extração, correlações lineares entre indicadores de disponibilidade de metais e partes da planta são usadas para identificar qual é o melhor método para a avaliação dessa disponibilidade (DAVIDSON, 2013).

Dentre os métodos de extração mais usados podem ser citadas: soluções ácidas como Melich; agentes quelantes como o EDTA e DTPA; e soluções salinas como CaCl_2 , NH_4NO_3 e NaNO_3 (FENG et al., 2005; DAVIDSON, 2013). Existem procedimentos que fazem extrações sequenciais” como o método proposto pela *Commission of the European Communities Bureau of Reference* (BCR) que tem despertado o interesse em diferentes campos da ciência do solo, por ser utilizado não somente para solos poluídos, como também para solos não poluídos (FERNANDEZ et al., 2004).

A determinação dos teores de elementos no solo, utilizando os métodos descritos anteriormente, envolve diversos tipos de incertezas em comparação aos procedimentos de conteúdos totais. Essas incertezas podem levar ao erro e indicar estimativas que não consigam refletir a realidade dos solos. No entanto, segundo PICKERING (2001), essas incertezas ocorrem pelas dificuldades de isolar os compostos a ser estudados dos seus substratos; possibilidade de perturbar o equilíbrio entre as diferentes espécies químicas presentes no sistema; inadequada sensibilidade analítica de algumas técnicas, especialmente quando elementos traços são encontrados a baixas concentrações e a frequente falta de materiais de referência certificados.

Zhu et al. (2012), ao avaliarem diferentes métodos de extração (DTPA, EDTA, CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 e a primeira fase na extração sequencial de BCR (BCR1) em solos ácidos com presença de cádmio e aplicação de fertilizantes (orgânicos e inorgânicos), observaram que os extratores que apresentaram maiores valores de Cd disponível foram EDTA e BCR1, seguido do DTPA e por último NaNO_3 . No entanto, os

métodos que tiveram maiores correlações com os teores na planta foram CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 e BCR, sendo recomendado pelos autores para a avaliação de Cd em solos ácidos.

Da mesma forma, Feng et al. (2005) avaliaram os teores disponíveis de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb pelo método de extração baseado na rizosfera (*Rhizosphere-based method*); que consiste numa mistura de ácidos orgânicos acético, láctico, cítrico, málico e fórmico) em comparação a outros métodos de extração (DTPA, EDTA, CaCl_2 , NaNO_3 e BCR1), e encontrou maiores teores de metais extraídos com EDTA, BCR1 e DTPA. No entanto, quando comparando com os valores encontrados com a planta o método baseado na rizosfera, apresentou maiores correlações significativas, seguido de EDTA e DTPA. No mesmo trabalho, ao avaliar a correlação do disponível no solo com o absorvido pela planta, em áreas com diferentes pH do solo, os autores observaram que, para solos com pH neutros ou quase alcalinos ($\text{pH} > 6,5$) o DTPA foi o extrator que teve maiores correlações significativas para Cu, Cd e Pb. Para solos ácidos, EDTA teve maiores correlações significativas para Cu, Zn e Cd. Não obstante, o novo método proposto (*Rhizosphere-based method*) foi quem teve correlações significativas em todos os solos.

Apesar da importância de escolher o método adequado para a análise desses metais, é importante se considerar a variabilidade que pode existir entre laboratórios. Assim, Quevaullier et al. (1996) em um estudo de comparação de resultados pelos métodos de extração de EDTA e DTPA em diferentes laboratórios nos EUA, reportaram coeficientes de variação de até 79% e 30% para DTPA e EDTA, respectivamente. Por isso, é importante no momento de analisar as amostras, realiza-las em um mesmo laboratório.

2.2. Disponibilidade de metais pesados e importância da matéria orgânica

A disponibilidade de metais pesados no solo depende de muitos fatores como pH, matéria orgânica (MO), textura e teor de nutrientes no solo. No entanto, a resposta de cada planta dependerá em grande proporção do seu genótipo (BUSINELLI et al., 2009). Zeng et al. (2011), avaliando os efeitos do pH e MO em relação ao teor

disponível de metais pesados no solo, encontraram relações significativas, negativas e positivas, com o pH e MO, respectivamente. Em um estudo exploratório realizado por Li et al. (2014) visando encontrar relações espaciais entre teores de metais pesados (Cd, Cu, Ni, Zn) e atributos do solo e descrever as zonas de maiores teores desses elementos no solo, foram observados que, de forma geral, os fatores mais importantes que controlam a absorção de metais pesados em arroz foram o pH, matéria orgânica e CTC. Os autores também observaram que, em solos arenosos, com o aumento no teor de MO, a acumulação e disponibilidade de metais pesados foi maior. Por outro lado, em solos com maior teor de silte e argila, com valores elevados de pH e CTC, diminuíram a acumulação e disponibilidade de metais pesados. Zhong et al. (2011), estudando a distribuição espacial e fracionamento de teores Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Co na China, reportaram que os fatores que mais controlaram a espacialização e a disponibilidade de metais pesados foram a matéria orgânica e a fração argila. Da mesma forma, Zhao et al. (2010) observaram que os valores que mais influenciaram a distribuição espacial de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram a MO, pH, argila e areia e que o Cu não teve correlações com a MO e pH.

No entanto, é importante considerar que embora altos teores de argila tendem a diminuir a disponibilidade de metais pesados no solo, esses teores, mesmo abaixo do limite crítico, podem ter impactos decisivos na disponibilidade desses elementos para os seres humano (biodisponibilidade), seja por inalação ou contato físico com as partículas do solo. Madrid et al. (2008) avaliando a biodisponibilidade de metais pesados nas frações do solo, indicaram que a maioria dos metais estão presentes na fração argila com exceção de Mn e Cd e que os metais presentes nessa fração estão em formas bioacessíveis especialmente Cu, Pb e Zn.

Ânions, como o P, tendem a competir com certos elementos tóxicos como é o caso do Arsênio, provocando a diminuição dos sítios de adsorção em solos (VIOLANTE & PIGNA, 2002). Da mesma forma, Cao et al. (2009) observaram que os efeitos da aplicação de P na imobilização de Zn, Cu e Pb reduziram significativamente a solubilidade em água, a disponibilidade para as plantas e a bioacessibilidade do Pb. No entanto, pouco efeito na disponibilidade para as plantas foi observado para Cu e Zn.

Em função do efeito da matéria orgânica na disponibilidade de metais pesados, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de remediar solos contaminados com a utilização de plantas nativas ou introduzidas. Mas, nem sempre os resultados são satisfatórios, pela falta de cuidados que devem ser adotados no momento de planejar as estratégias de remediação com o uso de resíduos orgânicos, já que esses resultados dependem do tempo de exposição, dose, tipo e qualidade de resíduos. Businelli et al. (2009) estudaram os efeitos a longo prazo da adição de um composto de lixo urbano em um solo contaminado com Zn, Pb e Ni, e observaram que apesar do composto aumentar os teores totais de metais pesados no solo, os mesmos não se encontraram disponíveis devido à formação de complexos orgânicos que tendem a aumentar com o tempo. Tapia et al. (2010) investigaram a habilidade de resíduos orgânicos para a complexação de Cd, encontrando melhores resultados no tratamento onde foi utilizado o composto a partir de casca de pinho (*Pinus spp.*), fato explicado pelos autores pela maior humificação do conteúdo de matéria orgânica desse resíduo. Fuente et al. (2011), avaliando os efeitos de composto e a casca fresca de oliva (*Olea europaea*) em solo contaminado por metais pesados, observaram que o composto reduziu a disponibilidade de metais no solo e a absorção pela planta. Da mesma forma, Chen et al. (2010), observaram o efeito do composto de esterco de aves sobre solos contaminados com cádmio em couve chinesa (*Brassica rapa ssp. Pekinensis*), indicou que o composto teve efeitos positivos, diminuindo os teores de Cd nos tecidos vegetais em até 62,5% em comparação com o controle, sendo o benefício mais evidente em solos com maior contaminação o que foi atribuído aos efeitos de aumento do pH e complexação de Cd dos compostos aplicados.

Não obstante, Santos & Rodella (2007) avaliando os efeitos da adição de resíduos orgânicos (Turfa, Solomax® e um concentrado húmico mineral) em solo contaminado por metais pesados, observaram um aumento nos teores de Mn no solo em todos os tratamentos. No entanto, os resíduos promoveram a diminuição dos teores desses elementos na parte aérea da planta, mas não evitaram os efeitos fitotóxicos.

Apesar de a literatura existente indicar que os efeitos da adição de matéria orgânica provocam diminuição dos teores de metais pesados nas partes aéreas das

plantas, nem sempre os resultados corroboram com isso, podendo, inclusive, aumentar os teores de metais no solo sem efeitos benéficos para as plantas. Abreu et al. (2012) observaram que os efeitos de fitorremediação de Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, utilizando a planta de mamona comparado com mamona juntamente com a adição de fontes orgânicas, não apresentaram diferenças significativas.

2.3. Geoestatística

A geoestatística é um campo da ciência relativamente novo e suas aplicações são desde a biologia até a geologia, porém foram os trabalhos relacionados com a atividade de mineração na década de 1960 os que promoveram sua maior difusão. Mercer & Hall (1911) apresentaram o primeiro artigo relacionado com variabilidade espacial onde estudaram a variação de produção de culturas em Rothamsted, Inglaterra. Youden & Mehlich (1937) utilizaram a análise de variância para estimar a variabilidade espacial, adaptando os conceitos de Fisher para estimar a variação em diferentes distâncias. Não obstante, é aceito que, de forma geral, a geoestatística, como é conhecida atualmente, originou-se em 1951 com os trabalhos do matemático Daniel Krige, ao verificar que podia melhorar suas estimações de concentração de ouro quando se levava em consideração os blocos vizinhos, devido a presença de autocorrelação (KRIGE, 1951). Baseado no trabalho de Krige, Matheron (1965) desenvolveu a teoria das variáveis regionalizadas. Apesar dos grandes avanços de técnicas geoestatísticas, a tese de Matheron continua sendo a base para a maioria dos processos utilizados atualmente.

A geoestatística surge com a necessidade de estimar a variabilidade espacial continuamente dentro de áreas de interesse. Uma das principais diferenças entre a geoestatística e estatística clássica é que a primeira se baseia em modelos espaciais, já a segunda, nos valores médios e no desenho de amostragem que promove randomização, de forma que são diminuídos os erros. Na geoestatística é necessário que a variável seja ao acaso, porém o desenho de amostragem não é tão importante quanto na estatística clássica, apesar de importante (WEBSTER & OLIVER, 2007).

A geoestatística usa o semivariograma⁽¹⁾, para a estimação de dependência espacial dos dados. Onde $N(h)$ é o número de pares dos valores medidos $Z(x_i)$, $Z(x_i+h)$, separados por um vetor h e x_i é uma posição espacial da variável Z (WEBSTER & OLIVER, 2007).

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

Sarma (2009) indica as propriedades do semivariograma:

Alcance: a taxa de incremento do variograma é um indicador da taxa, na qual a influência da amostra diminui com maiores distâncias na área de estudo.

Comportamento perto da origem: estes comportamentos podem ser de forma parabólica, linear, descontínuo na origem e plano.

Anisotropia: refere-se aos diferentes tipos de comportamento do semivariograma quando submetido a diferentes direções.

Uma vez calculados os semivariogramas, são ajustados a modelos teóricos como o exponencial, gaussiano, esférico, sendo este último o modelo que melhor se ajusta para os parâmetros de solo e planta (BERTOLANI & VIEIRA, 2001). A partir do ajuste são calculados os parâmetros do semivariograma: Efeito pepita (C_0), Contribuição (C_1), Patamar (C_0+C_1) e Alcance (a) (Figura 1).

Para avaliar a dependência espacial o índice ou grau de dependência espacial é utilizado, esse índice é calculado com base na relação entre o efeito pepita (C_0) e o patamar ($C_0 + C_1$), sendo classificada como fraca ($GDE < 75\%$), moderada ($25\% \leq GDE < 75\%$) e forte ($GDE < 25\%$), conforme Cambardella et al. (1994).

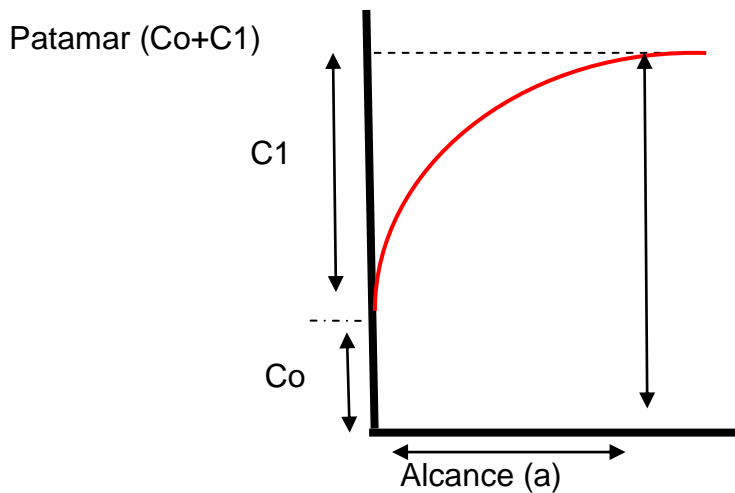


Figura 1. Parâmetros de Semivariograma.

Para determinação de dados em locais não amostrados são utilizadas técnicas de interpolação como a Triangulação, interpolação de vizinhos naturais, função inversa da distância, superfícies de tendência e kriging. Destas técnicas, o kriging tem sido amplamente utilizado por sua melhor eficiência na predição de dados em comparação a os outros métodos de interpolação (WEBSTER & OLIVER, 2007)

As técnicas de geoestatísticas têm sido amplamente utilizadas na avaliação de riscos por metais pesados na China como é relatado em um trabalho apresentado por Li et al. (2014), onde são avaliados os principais elementos tóxicos para determinar os pontos de maior concentração na área. Da mesma Forma, Cheng et al. (2013), utilizando krigagem ordinária avaliaram a distribuição espacial de metais pesados em Taiwan.

2.4. Fungos micorrízicos arbusculares e sua relação com metais pesados

Dentre os organismos do solo os fungos representam o maior componente da biomassa total, estão envolvidos em processos do ecossistema como a decomposição dos resíduos orgânicos e mineralização da matéria orgânica (SHANTI & VITTAL, 2010). O termo 'simbiose' foi utilizado pela primeira vez por Frank (1877) como um termo neutro que não implicava parasitismo, mas a coexistência de organismos distintos. As micorrizas são um tipo de simbiose que ocorre entre as plantas e fungos micorrízicos.

Esta simbiose é ubíqua, pois representa de 9 a 55% da biomassa total dos microrganismos do solo (OLSON et al., 1999). Estes fungos são fundamentais para o estabelecimento, crescimento de plantas, proteção contra doenças e na qualidade do solo (ANWAR et al., 2008). Com poucas exceções, os fungos micorrízicos são completamente dependentes da planta em função do carbono orgânico, porém não estão limitados pelo conteúdo de carbono no solo, indicando que estão em boas condições para competir com microrganismos saprófitos na mobilização de nitrogênio, fósforo e outros nutrientes (SMITH & READ, 2008).

Os fungos micorrízicos arbusculares (FMA) são fungos simbióticos obrigatórios e trata-se do tipo mais comum de micorriza, apresentando uma grande diversidade de plantas hospedeiras. O nome arbuscular é derivado de uma das suas estruturas características – os arbúsculos, que ocorrem nas células corticais de muitas raízes de plantas. Este tipo de simbiose é antigo, Remy et al. (1994) e Taylor et al. (1995) reportaram hifas e arbúsculos de FMA em fósseis de *Aglaophyton*, estabelecendo a existência dos FMA no início do período Devoniano (400 milhões de anos). Também trabalhos com biologia molecular baseados na divergência da sequência de nucleotídeos de 18DNAsr sugere que os FMA surgiram aproximadamente há 350-460 milhões de anos e que a simbiose serviu de instrumento para a colonização do solo por parte das plantas (SIMON et al., 1993).

Estes fungos foram recentemente classificados em uma divisão separada (*Glomeromycota*) baseados nas sequências de DNA (SCHÜßLER, 2001). Os FMA apresentam três componentes principais: a raiz, as estruturas fúngicas dentro e fora das células da raiz e o micélio extraradical no solo (SMITH & READ, 2008). Formam estruturas internas como hifas intracelulares, intercelulares e hifas inter ou intracelulares hipertrofiadas (VARMA et al., 2008). Os arbúsculos junto com as vesículas servem de armazém para moléculas orgânicas, compostos tóxicos e outros, sendo importantes no diagnóstico dos FMA (SMITH & READ, 2008).

Os FMA são importantes na fertilidade do solo e nutrição das plantas, são capazes de absorver nutrientes do solo e transferi-los para o hospedeiro por meio do micélio extraradical que explora o solo e acrescenta a área de absorção de água e

nutrientes para a planta (SMITH & READ, 2008). Dentro dos nutrientes, o que tem mais influência na colonização micorrízica e nutrição das plantas é o P, porém diversas investigações têm sido feitas ao longo do tempo, avaliando os efeitos positivos na nutrição e adaptação em condições de baixa disponibilidade de P (SMITH & READ, 2008; VARMA et al., 2008).

Dentre as espécies de fungos que formam as micorrizas arbusculares, foram encontradas espécies adaptadas à poluição do solo (Weissenhorn e Leyval, 1993). Assim sendo, as micorrizas apresentam um grande potencial na remediação dos solos contaminados por metais pesados (SHERAMETI E VARMA 2010).

Dentre os métodos de remediação de solos contaminados por metais pesados, o mais barato é a fitoremediação, que é um processo onde as micorrizas são de grande ajuda pela interação com o hospedeiro, e por apresentam um potencial para o biomonitoramento dos metais pesados no solo pela variação no número das vesículas nas áreas contaminadas em relação às não contaminadas (WHITFIELD, 2004). Os microrganismos não podem degradar metais pesados, mas podem afetar a migração e transformação e mudanças em suas características físicas e químicas (YAO et al. 2012).

Weissenhorn (1995) reportou que os níveis de Cu, Zn, Pb, Cd e Mn em plantas foi menor em um solo natural com colonização micorrízica em comparação ao solo estéril, mas não foram encontradas diferenças nos teores desses metais quando inoculado com uma cepa de *Glomus mosseae*. Ainda que existem diferenças no efeito das micorrizas para diferentes cepas, é necessário fazer maiores pesquisas a esse respeito. De forma semelhante, em um estudo com diferentes espécies de plantas, onde foi utilizado um solo contaminado por Cu e Zn, Andrade et al. (2010) observaram que as plantas de café inoculadas com FMA tiveram uma acumulação significativamente menor em comparação às não inoculadas. Os autores perceberam também que houve uma distribuição diferenciada do Cu nos tecidos vegetais para as plantas inoculadas e que somente com as doses maiores de Cu ou Zn houve reduções na biomassa em plantas com FMA.

Garg & Aggarwal (2012) trabalhando com Cd e Pb em guandu (*Cajanus cajan*) reportaram que inoculações com *Glomus mosseae* diminuíram significativamente a absorção radicular em comparação às não inoculadas. Sudová & Vosatká (2007) observaram que plantas de milho inoculadas com FMA incrementaram a biomassa total e decresceram os conteúdos de Pb nos tecidos vegetais, independente da espécie usada e o grau de colonização. No entanto, maiores concentrações de P e Pb foram encontradas em sítios da raiz colonizados em comparação aos não colonizados. Já Cicutelli et al. (2010) indicaram que em solos contaminados com Zn e Cu, plantas inoculadas com FMA melhoraram a capacidade de estabilização de metais pesados e o crescimento de plantas.

Os FMA nem sempre conseguem reduzir os teores de metais pesados nos tecidos das plantas, mas de forma geral conseguem aumentar a tolerância ao estresse produzido por esses elementos. Soares & Siqueira (2008) avaliando os efeitos da fertilização fosfatada e inoculação de micorrizas em espécies de gramíneas tropicais cultivados em solos contaminados por metais pesados (Zn, Cd, Cu, Pb), observaram que, tanto as micorrizas quanto a fertilização fosfatada, independentemente, melhoraram a tolerância ao estresse por contaminação por metais pesados, mas que os efeitos são aditivos. Em um trabalho com plantas de girassol (*Helianthus annuus*) cultivado em solo contaminado por Cd e inoculação de *Glomus intraradices*, Andrade et al. (2008), reportaram que as plantas inoculadas foram menos sensíveis ao estresse por metais pesados, com resultados variáveis para a acumulação de cádmio nos tecidos na planta. Souza et al. (2012) avaliou o efeito da inoculação de FMA na tolerância de Pb em Calopogônio (*Calopogonium mucunoides*), encontrando que a associação incrementou a produção de biomassa e absorção de nutrientes (P, S, Fe) em comparação ao não inoculado. No entanto, não houve diferenças significativas nas concentrações de Pb nas folhas.

Desse modo, o potencial para incrementar a tolerância dos metais pesados em culturas e remediação de áreas contaminadas com uso do micorrizas é grande e muitas vezes pouco compreendido, mas é necessário fazer uma coleção de FMA do local a ser

remediado, pois apresenta cepas melhor adaptadas para essas condições (ORLOWSKA, 2005).

As micorrizas arbusculares não apresentam especificidade na colonização, mas o nível de colonização e efeito das cepas inoculadas é variável entre espécies, cultivares e variedades. Diferenças foram encontradas na absorção de Zn, Pb e Cd entre 15 cultivares de milho quando inoculados com a mesma cepa (ORLOWSKA, 2005). Da mesma forma, ALGUACIL et al. (2011) observaram que as populações de FMA usadas foram dependentes da planta utilizada e que os maiores valores de diversidade foram encontrados em plantas reconhecidas como metalófitas.

Existem diferentes mecanismos que conferem tolerância dos FMA ao estresse por metais pesados, como a diluição do metal pesado pelo maior crescimento, efeito barreira do FMA, sequestro do metal dentro do micélio pela produção de phytochelatina e metilcisteína, precipitação na superfície do micélio extrarradicar e alteração do metabolismo como o incremento de produção de prolina (KOLTAI E KAPULNIK, 2010). No entanto, é importante considerar os efeitos da glomalina sobre a estabilização dos metais pesados nos solos, pois é uma proteína produzida exclusivamente pelos FMA. Gonzales-Chaves et al. (2004) observaram alto nível de complexação de metais pesados pela glomalina, especialmente para Cu, Cd e Pb. Da mesma forma, Vodnik et al. (2008) estudando a relação entre a distribuição de Zn e Pb e glomalina no solo, encontraram correlações significativas entre o conteúdo de glomalina e a concentração total desses elementos, e que a glomalina forma complexos preferencialmente com Pb.

3. REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; COSCIONE, A.R.; PIRES, A.M.; PAZ-FERREIRO, J. Phytoremediation of a soil contaminated by heavy metals and boron using castor oil plants and organic matter amendments. *Journal of Geochemical Exploration*, 123:3-7, 2012.

ALGUACIL, M.M.; TORRECILLAS, E.; CARAVACA, F.; FERNÁNDEZ, D.A.; AZCÓN, R.; ROLDÁN, A. The application of an organic amendment modifies the arbuscular mycorrhizal fungal communities colonizing native seedlings grown in a heavy-metal-polluted soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 43:1498-1508, 2011.

ANDRADE, S.A.L.; SILVEIRA, A.P.D.; JORGE, R.A.; ABREU, M.F. Cadmium accumulation in Sunflower plants influenced by arbuscular mycorrhiza. *International journal of Phytoremediation*, 10(1): 1-13, 2008.

ANDRADE, S.A.L.; SILVEIRA, A.P.D.; MAZZAFERA, P. Arbuscular mycorrhiza alters metal uptake and the physiological response of *Coffea Arabica* seedlings to increasing Zn and Cu concentrations in soil. *Science of Total Environment* 408:5381-5391, 2010.

ANWAR, Z.; SAYEED, M.; FUTAI, K. *Mycorrhizae: Sustainable Agriculture and Forestry*. Springer Science + Business Media B.V. 365 p. 2008.

BERTOLANI, F.C.; VIEIRA, S.R. Variabilidade espacial da taxa de infiltração de água e da espessura do horizonte A, em um Argissolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes usos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.987-995, 2001.

BUSINELLI, D.; MASSACCESI, L.; SAID-PULLICINO, D.; GIGLIOTTI, G. Long-term distribution, mobility and plant availability of compost-derived heavy metals in a landfill covering soil. *Science of the Total Environment*, 407:1426-1435.

CAMBARDELLA, C.E.; MOORMAN, T.B.; NOVAK, J.M.; PARKIN, T.B.; KARLEN, D.L.; TURCO, R.F. & KONOPKA, A.E. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa soils. *Soil Science Society American Journal*, 58:1501-1511, 1994.

CAO, X.; WAHBI, A.; MA, L.; LI, B.; YANG, Y. Immobilization of Zn, Cu and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 164:555-564, 2009.

CHEN, H.; HUANG, Q.; LIU, L.; CAI, P.; LIAN, W.; LI, M. Poultry Manure Compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium: Influence on Growth of Pakchoi (*Brassica chinensis* L.). *Pedosphere*, 20:63-70, 2010.

CHENG, B.Y.; FANG, W.T.; SHYU, G.S.; CHANG, T.K. Distribution of heavy metals in the sediments of agricultural fields adjacent to urban areas in central Taiwan. *Paddy water and Environment*, 11:343-351, 2013.

CICATELLI, A.; LINGUA, G.; TODESCHINI, V.; BIONDI, S.; TORRIGIANI, S.; CASTIGLIONE, S. Arbuscular mycorrhizal fungi restore normal growth in a White poplar clone grown on heavy-metal-contaminated soil, and this is associated with upregulation of foliar metallothionein and polyamine biosynthetic gene expression. *Annals of Botany* 106:791-802, 2010.

DAVIDSON, C.M. Methods for determination of heavy metals and Metalloids in Soils. In: ALLOWAY, B.S. (Ed). *Heavy metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Environmental Pollution 22. Springer. p.97-140. 2013.

FENG, M.-H.; SHAN, X.-Q.; ZHANG, S.-Z.; WEN, B. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59:939-949. 2005.

FERNÁNDEZ, E.; JIMÉNEZ, R.; LALLENA, A.M.; AGUILAR, J. Evaluation of the BCR sequential procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental pollution*, 131:355-364, 2004.

FUENTE, C.; CLEMENTE, R.; MARTÍNEZ-ALCALÁ, I.; TORTOSA, G.; BERNAL, M.P. Impact of fresh and composted solid olive husk and their water-soluble fractions on soil heavy metal fractionation; microbial biomass and plant uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 186:1283-1289, 2011.

GARG, N.; AGGARWAL, N. Effect of mycorrhizal inoculations on heavy metal uptake and stress alleviation of *Cajanus cajan* (L.) Millsp. genotypes grown in cadmium and lead contaminated soils. *Plant Growth Regul*, 66:9-26, 2012.

GONZALEZ-CHAVEZ, M.C.; CARRILLO-GONZALEZ, R.; WRIGHT, S.F.; NICHOLS, K.A. The role of glomalin, a protein produced by arbuscular mycorrhizal fungi, in sequestering potentially toxic elements. *Environmental Pollution* 130:317-323, 2004.

KOLTAI, H.; KAPULNIK, Y. *Arbuscular mycorrhizas: Physiology and Function*. 2nd edition. Springer. 2010.

LI, W.; XU, B.; SONG, Q.; LIU, X.; XU, J.; BROOKES, P.C. The identification of 'hotspots' of heavy metal pollution in soil-rice systems at regional scale in eastern China. *Science of the total environment*, 472:407-420, 2014.

MADRID, F.; DÍAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L. Availability and bio-accessibility of metals in the clay fraction of urban soils of Sevilla. *Environmental Pollution*, 156:605-610, 2008.

MATHERON, G. Les variables régionalisées et leur estimation. Masson, Paris, 1965.

MERCER, W.B.; HALL, A.D. Experimental error of field trials. *Journal of Agricultural Science*, 4:107–132, 1911.

OLSSON, P.A.; THINGSTRUB, I.; JAKOBSEN, I.; BAATH, E. Estimation of the biomass of arbuscular mycorrhizal fungi in a linseed field. *Soil Biology Biochemistry* 31:1879-1887. 1999.

ORŁOWSKA, E.; RYSZKA, P.; JURKIEWICZ, A.; TURNAU, K. Effectiveness of arbuscular mycorrhizal fungal (AMF) cepas in colonisation of plants involved in phytostabilization of zinc wastes. *Geoderma* 129:92–98. 2005.

PICKERING, W.F. General strategies for speciation. In: Ure, A.M., Davidson, C.M. (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*. Chapman & Hall. p.9-29. 1995

REMY, W.; TAYLOR, T.N.; HASS, H.; KERP, H. Four hundred million year old vesicular arbuscular mycorrhizae. *Proc Natl Acad Sci*, 91:11841-11843, 1994.

SANTOS, G.C.G.; RODELLA, A.A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito toxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de *Brassica juncea*. *Revista Brasileira de Ciencia de Solo*, 31:793-804, 2007.

SCHECKEL, K.G.; CHANEY, R.L.; BASTA, N.T.; RYAN, J.A. Advances in assessing bioavailability of metal(loids) in contaminated soils. *Advances in Agronomy*, 104:1-52, 2009.

SCHÜBLER, A.; SCHWARZITT, D., WALKER. A new phylum, the Glomeromycota: Phylogeny and evolution. *Mycologi Research*, 105:1413 – 1421, 2001.

SHANTI, S.; VITTAL, B.P.R. Fungi associated with decomposing leaf litter of cashew (*Anacardium occidentale*). *Mycology*: 1: 121-129, 2010.

SHERAMETI, I.; VARMA, A. *Soil Heavy Metals*. Berlin ,Alemania. Springer. 2010.

SIMON, L.; LEVESQUE, R.C.; LALINDE, M. Origin and diversification of endomycorrhizal fungi and coincidence with vascular land plants. *Nature*. 363:67-69. 1993.

SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J.O. Mycorrhiza and phosphate protection of tropical grass species against heavy metal toxicity in multi-contaminated soil. *Biol Fertil Soils*, 44:833-891, 2008.

SOUZA, L.A.; ANDRADE, S.A.L.; SOUZA, S.C.R.; SCHIVIANATO, M.A. Arbuscular mycorrhiza confers Pb tolerance in *Calopogonium mucunoides*. *Acta Physiol Plant* 34:523-531, 2012.

SMITH, S.E.; READ, D. *Mycorrhizal Symbiosis*. Academic Press, 3^a Ed, 2008. p. 80.

SUDOVÁ, R.; VOSATKÁ, M. Differences in the effects of three arbuscular mycorrhizal fungal strains on P and Pb accumulation in maize plants. *Plant Soil*, 296:77-83, 2007.

TAPIA, J.; CALA, V.; EYMAR, E.; FRUTOS, I.; GÁRATE, A.; MASAGUER, A. Chemical characterization of composts as organic amendments for immobilizing cadmium. *Bio resource Technology*, 101:5437-5443, 2010.

TAYLOR, T.N.; REMY, W.; HASS, H.; KERP, H. Fossil arbuscular mycorrhizae from the Early Devonian. *Mycologia*, 87:560-573, 1995.

VARMA, A. *Mycorrhiza: State of the Art, Genetics and Molecular Biology, Eco- Function, Biotechnology, Eco-Physiology, Structure and Systematics*. Noida, India. Springer. 2008.

VIOLANTE, A.; PIGNA, M. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Science Society of American Journal*, 66:1788-1796, 2002.

VODNIK, D.; GRČMAN, H.; MAČEK, I.; VAN ELTEREN, J.T.; KOVAČEVIČ, M. The contribution of glomalin-related soil protein to Pb and Zn sequestration in polluted soil. *Science of the Total Environment*, 392:130-136, 2008.

WEBSTER, R.; OLIVER, M. *Geostatistics for Environmental Scientists*. England, John Wiley & Sons. 2007. 330p

WEISSENHORN, I., LEYVAL, C. Cd tolerant arbuscular mycorrhizal (AM) fungi from heavy metal polluted soils. *Plant Soil* 157:247-256. 1993

WEISSENHORN, I., LEYVAL, C., BELGY, G., BERTHELIN, J. Arbuscular mycorrhizal contribution to heavy metal uptake by maize (*Zea mays* L.) in pot culture with contaminated soil. *Mycorrhiza* 5:245-251. 1995.

WHITFIELD, L., RICHARDS, A.J., RIMMER, D.L. Relationships between soil heavy metal concentration and mycorrhizal colonisation in *Thymus polytrichus* in northern England. *Mycorrhiza* 14: 55-62. 2004.

YAO, Z., LI, J., XIE, H., YU, C. Review on remediation Technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences* 16: 722-729. 2012.

YOU DEN, W.J.; MEHLICH, A. Selection of efficient methods for soil sampling. Contributions of the Boyce Thompson Institute for Plant Research, 9:59–70, 1937.

ZENG, F.; ALI, S.; ZHANG, H.; OUYANG, Y.; QIU, B.; WU, F.; ZHANG, G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake in rice plants. Environmental Pollution, 159:84-91, 2011.

ZHAO, K.; LIU, X.; XU, J.; SELIM, H.M. Heavy metal contaminations in a soil-rice system: Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields. Journal of Hazardous Materials, 181:778-787, 2010.

ZHU, Q.H.; HUANG, D.Y.; LIU, S.L.; LUO, Z.C.; ZHU, H.H.; ZHOU, B.; LEI, M.; RAO, Z.X.; CAO, X.L. Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil. Plant Soil and Environment, 58:98-103, 2012.

CAPÍTULO 1. ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS TEORES DE METAIS PESADOS EM PLANTAS E SOLOS DESENVOLVIDOS DE UM GOSSAN NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA

RESUMO

Os metais pesados são definidos por sua alta densidade e funcionalidade nas plantas. Por isso sua avaliação em áreas contaminadas deve ser realizada para determinar o problema real na área. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar as concentrações de metais pesados no solo (disponíveis e totais) e a absorção desses elementos por plantas cultivadas e nativas na área afetada por a presença do gossan no Platô de Irecê, Bahia. As amostras de solo foram coletadas a distâncias de 25, 50, 100, 200, 400 m do ponto central do gossan e em cinco transeções separadas por 1000 m cada uma. Foram determinados os teores disponíveis (DTPA, MELICH) e os teores totais e os acumulados nas plantas foram adquiridos de um trabalho anterior. Foram comparados os teores disponíveis por extrator e sua eficiência em comparação ao acumulado com as plantas. Determinaram-se os fatores de bioconcentração e translocação para cada uma das plantas avaliadas. Os teores disponíveis representaram uma baixa proporção dos teores totais no solo. Os resultados indicaram que os fatores de bioconcentração para todos os elementos, com exceção do Zn, foram menores a um, indicando baixa absorção de metais pesados pelas plantas na área estudada e que os fatores de translocação de Zn e Mn foram superiores a um, indicando a alta concentração dos elementos avaliados na parte aérea.

Palavras-chave: DTPA, Melich-1, Bioconcentração, Translocação.

EXPLORATORY ANALYSIS OF SOILS, NATIVE AND CULTIVATED PLANTS AFFECTED BY GOSSAN

ABSTRACT

Heavy metals are defined by their high density and functionality in plants. Therefore, the assessment of contaminated areas should be performed in order to determine the real problem in the area. The objective of this study was to evaluate the concentrations of heavy metals in the soil (available and total) and the absorption of these elements by cultivated and native plants in the area affected by the gossan's presence in the Plateau Irecê, Bahia. Soil samples were collected at 25, 50, 100, 200, 400 m from the center point of the gossan and in five transections separated in 1000 m in soils affected by the presence of gossan. The available concentration (DTPA, Melich) was determined while the total contents and contents accumulated in plants were acquired from a previous job. Soil available concentration was compared between extractors and its efficiency was assessed by comparison of the accumulated content in plants. It was determined the bioconcentration and translocation factor for each of the evaluated plants. From the results it was possible to conclude, that available soil concentration represent a low proportion of total concentration. Bioconcentration factors for all elements were below one, with exception of Zn, indicating low heavy metal absorption in plants in the studied area and that translocation factors of Zn and Mn were above one, resulting in high heavy metals concentration in the shoots.

Keywords: DTPA, Mehlich-1, Bioconcentration, translocation.

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados são elementos com potencial tóxico e podem ser classificados por sua função nos sistemas biológicos como essenciais (Cu, Fe, Mn, Zn), quando são requeridos em pequenas quantidades, e como não essenciais (As, Cd, Pb, Cr), quando não participam dos processos bioquímicos e fisiológicos dos organismos (ALI et al., 2013). No entanto, altos teores desses elementos podem provocar a contaminação dos solos, que é um problema ambiental que tem consequências na produção de alimentos devido a perdas da qualidade do solo e degradação do ecossistema. A origem da contaminação de solos ocorre principalmente, devido às causas antropogênicas pelo uso de pesticidas, fertilizantes ou atividade mineradora (ALLOWAY, 2013). No entanto, existem solos desenvolvidos a partir de rochas com altos teores de metais pesados ou locais com alta acumulação desses elementos. Dessas rochas, os gossans, definidos como grandes massas de materiais residuais de oxihidróxido de Fe, são produto da oxidação de depósitos de sulfeto, principalmente de pirita. Durante sua formação, elementos traços são fortemente adsorvidos em precipitados finos. Em pH neutral ou com tendência alcalina os elementos são precipitados com óxidos de Fe, principalmente Cu e Pb (BLANCHARD, 1968; ATAPOUR & AFTABI, 2007). Em consequência, devido à alta fertilidade natural, esses solos terminam sendo utilizados para agricultura. No entanto, o desconhecimento dos altos teores de metais pesados desses solos poderia levar a sérias consequências na saúde dos agricultores e comunidade local.

A contaminação dos solos por metais pesados está intimamente ligada à sua disponibilidade no solo, porém vários fatores atuam simultaneamente como o pH, matéria orgânica, argila e presença de óxidos (WANG ET AL., 2012; YOUNG, 2013). De forma geral, o método mais usado para avaliar os possíveis efeitos de toxidez dos metais pesados para as plantas ou seu impacto na saúde humana é mediante a avaliação dos teores totais e disponíveis no solo. Apesar da importância do teor total, o teor disponível é importante, pois indica a quantidade do teor total do solo que está sendo absorvido pelas plantas, sendo utilizado para avaliação de possíveis efeitos na toxicidade para as plantas (ALLOWAY, 2013). Portanto, foram desenvolvidos diferentes

métodos de extração do teor disponível no solo como o DTPA (LINDSEY & NORVELL, 1978); EDTA (WEAR & EVANS, 1968); “Melich-1 e 3” (MELICH, 1953; 1984). Particularmente o “Melich-1” é muito utilizado no Brasil em análise de micronutrientes. No entanto, devida à alta variação dos resultados na avaliação dos teores disponíveis, são necessários uma maior quantidade de estudos com a finalidade de determinar a metodologia mais apropriada para cada localidade, levando em consideração que os resultados divergem de acordo ao processamento da amostra, o tipo de extrator, os equipamentos utilizados, tipo do solo e até mesmo, o tipo de metal extraído (PICKERING, 2001).

Os elevados teores de metais no solo predispõem uma alta absorção desses metais pelas plantas que são, de forma geral, a principal fonte de exposição humana para os metais pesados, podendo contribuir com o 90% do consumo de metais pesados para as pessoas enquanto o 10% ocorre via inalação e contato com o pó contaminado (KHAN et al., 2015). A acumulação desses metais está principalmente definida pela disponibilidade no solo, ainda pode variar a depender da parte da planta e o genótipo avaliado (LI et al., 2007; BUSINELLI et al, 2009). Diante disso, o fator bioconcentração ou acumulação, definido como a relação entre o teor de metal no solo e nos tecidos vegetais (ZHUANG et al., 2007) tem sido amplamente utilizado. O transporte dos metais dentro da planta depende tanto dos tecidos vasculares quanto da transpiração, de tal forma que a acumulação nos tecidos varia em função do íon avaliado (KABATA-PENDIAS, 2011). Assim, muitas vezes esses teores são acumulados na raiz, que não representam um risco direto. É importante avaliar o fator de translocação que é definido como a relação da concentração dos metais na parte aérea e a concentração nas raízes (ZACCHINI et al., 2009), para verificar se os teores de metais pesados absorvidos estão sendo transportados para a parte aérea da planta. Esses dois fatores (Bioconcentração e Translocação) têm sido amplamente utilizados e considerados como importantes para avaliar plantas que possam representar um risco ao consumo humano, devido às altas concentrações de metais pesados nos tecidos da parte aérea (KHAN et al., 2015).

Diante disso, a falta de conhecimento dos teores de elementos traços presentes em solos naturalmente contaminados por esses elementos, ressaltam a necessidade de maiores pesquisas na área com a finalidade de monitorar os possíveis riscos para saúde da comunidade local. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar as concentrações disponíveis de metais pesados no solo e a absorção desses elementos por plantas cultivadas e nativas na área afetada pela presença de um gossan no Platô de Irecê, Bahia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O experimento foi realizado no Município de Lapão, Irecê, Bahia, em uma área afetada por um gossan. Sua identificação foi baseada no mapa de amostragem geoquímica para prospecção de metais e fosfatos, conforme Bahia (1997).

2.2. Amostragem de solo e Plantas

As amostras de solo foram coletadas perpendicularmente ao gossan em cinco transectos (T) de 800 m de comprimento, com distância de 1000 m entre elas, totalizando 4000 m de comprimento no sentido Oeste-Leste do gossan. Em cada uma das transeções (T) foi amostrado um ponto sobre o gossan e, partindo deste, foram coletadas mais dez amostras de solo, sendo cinco no sentido Norte e cinco no sentido Sul, distantes 25, 50, 100, 200 e 400 m do referencial, (Figura 1). Em cada ponto amostral foram amostradas as profundidades de 0,00-0,20 m e 0,20-0,40 m. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados, secas ao ar e passadas em peneira de nylon com malha de 2,00 mm (TFSA).

Os dados utilizados no presente experimento para a parte de planta foram obtidos de um trabalho de Nascimento Jr (2011), onde foram colhidas amostras de raiz e parte aérea de plantas nativas e cultivadas, localizadas ao redor de cada ponto amostrado, totalizando 102 amostras. A lista das plantas amostradas é apresentada na Tabela 1.

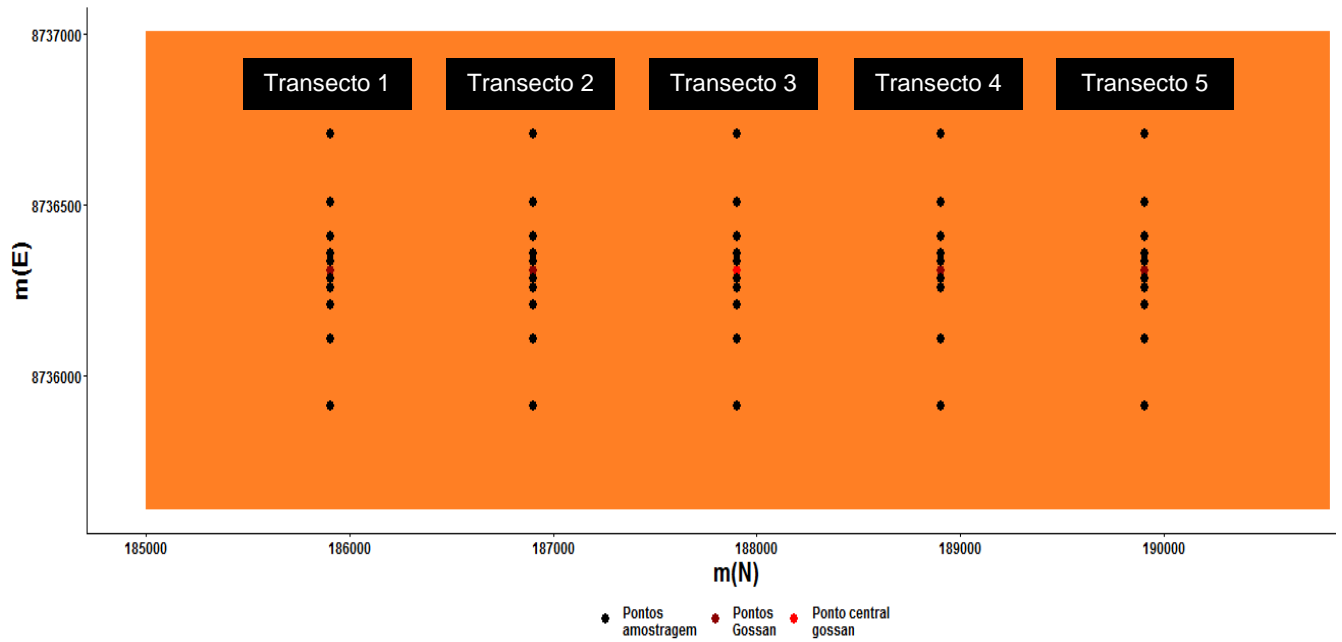


Figura 1. Mapa de amostragem dos pontos de amostragem de solo na área de influência do gossan no Município de Lapão, Platô de Irecê-BA.

Tabela 1. Lista de plantas amostradas por nome comum, espécie e origem (Nativa ou Cultivada) na área de influência do gossan (Fonte: NASCIMENTO, 2011)

| Nome comum | Espécie | Origem |
|------------------|------------------------------------|-----------|
| Angico | <i>Anadenanthera colubrina</i> | Nativa |
| Aroeira | <i>Schinus molle</i> | Nativa |
| Banana | <i>Musa spp.</i> | Cultivada |
| Capim buffel | <i>Cenchrus ciliaris</i> | Cultivada |
| Feijão | <i>Phaseolus vulgaris</i> | Cultivada |
| Jurema | <i>Balizia pedicellaria.</i> | Nativa |
| Mamona | <i>Ricinus communis</i> | Cultivada |
| Mandacaru | <i>Cereus giganteus</i> | Nativa |
| Milho | <i>Zea mays</i> | Cultivada |
| Mucambo | <i>Balfourodendron riedelianum</i> | Nativa |
| Palma forrageira | <i>Opuntia ficus-indica</i> | Cultivada |
| Pinha | <i>Annona squamosa</i> | Cultivada |
| Pinhão-branco | <i>Jatropha spp.</i> | Nativa |
| Quebra-facão | <i>Hymenaea courberil</i> | Nativa |
| Seriguela | <i>Spondias purpurea</i> | Cultivada |
| Umbu-cajá | <i>Spondias spp.</i> | Cultivada |
| Umburaninha | <i>Bursera sp.</i> | Nativa |

2.3. Caracterização do solo

Os atributos textura, pH e matéria orgânica dos solos amostrados foram analisados conforme Manual de Métodos de Análise de Solos (EMBRAPA, 2011).

Observa-se que a maioria dos solos são argilosos a muito argilosos e com valores de pH que tendem a neutralidade (Tabela 2).

Tabela 2. Textura, pH e Matéria orgânica dos solos estudados em presença de um gossan no Platô de Irecê, Bahia

| Parâmetro | Argila (g kg ⁻¹) | Silte (g kg ⁻¹) | Areia (g kg ⁻¹) | pH | Matéria orgânica (g kg ⁻¹) |
|-----------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----|--|
| Mínimo | 393,3 | 121,3 | 162,3 | 5,9 | 5,2 |
| Média | 527,4 | 237,7 | 232,0 | 7,2 | 21,6 |
| Máximo | 626,7 | 364,0 | 370,0 | 8,3 | 49,6 |

2.4. Análises de teores totais e disponíveis de metais pesados no solo

Para os teores disponíveis de Fe, Pb, Mn, Zn, foram empregados dois métodos de extração: Melich-1 (MELICH, 1953) e DTPA (LINDSAY & NORVELL, 1978).

Para referência de valores e cálculo do fator de bioconcentração foram utilizados os teores totais (digeridos com uso de HNO₃ e HCl, conforme o método EPA 3051A da USEPA, 2007) dos mesmos metais obtidos de Nascimento (2011) na camada 0,00-0,20m, na mesma área de estudo.

2.5. Teores de metais em plantas

Os valores das concentrações de metais pesados em plantas foram obtidos de Nascimento (2011) da seguinte forma: Amostras pulverizadas de plantas (0,5 g), separadas por raiz, caule, folha e fruto foram digeridas utilizando HNO₃ e HCl conforme o método EPA 3051 A (USEPA, 2007). Tanto para as amostras de planta como de teor total do solo, as concentrações dos metais foram determinadas utilizando-se ICP-OES.

A partir dos resultados das concentrações de metais nas plantas e nos solos, foram determinados os fatores de bioconcentração ou acumulação definido como relação entre a o teor de metais totais absorvido pelas plantas (parte aérea e raiz) e o teor total no solo (ZHUANG et al., 2007); e translocação, calculando a relação entre o acumulado na parte aérea e nas raízes (ZACCHINI et al., 2009).

2.6. Análise estatística

As análises estatísticas foram feitas no software estatístico R 3.2 (R CORE TEAM, 2015). Com objetivo de comparação entre os extratores avaliados foram feitas análises de variância ($p < 0,05$) e para determinar a eficiência de cada extrator foram feitas correlações lineares de Pearson com os teores absorvidos pelas plantas. Os dados de concentrações de metais pesados na parte aérea e na raiz foram apresentados como média e faixa mínimo-máximo. Para efeito da comparação dos fatores de bioconcentração e translocação entre as plantas avaliadas foi utilizado o teste de Scott Knott ($p < 0,05$).

3. RESULTADOS

3.1. Teores totais e disponíveis de Fe, Mn, Pb e Zn em solos e eficiência de extratores

Os teores totais e disponíveis de Fe, Mn, Pb e Zn, por camada estudada (0,00-0,20 m e 0,20-0,40 m), são apresentados na tabela 3. Os teores totais médios de Fe foram de $13.260 \text{ mg kg}^{-1}$ e $13.590 \text{ mg kg}^{-1}$ para a profundidade de 0,00-0,20 m e 0,20-0,40, respectivamente; com máximos de $34.643,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Já os teores disponíveis, foram inferiores aos 0,3% do total, em média, com mínimos de $0,00 \text{ mg kg}^{-1}$ e máximos (Melich-1) de $50,58 \text{ mg kg}^{-1}$.

Para Mn os teores totais foram, em média, de $374,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $374,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para a profundidade de 0,00-0,20 m e 0,20-0,40, respectivamente; com valores máximos de até $1.494,9 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores disponíveis observados foram inferiores a 30% do teor total (média), com valores médios de $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $34,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (DTPA) e de $26,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e $25,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Melich-1) para a primeira e segunda camada amostrada, respectivamente.

No caso de Pb, a média dos teores totais foi de $73,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para as duas profundidades estudadas. Os teores disponíveis representam, em média, valores inferiores a 20% da média dos teores totais, com valores mínimos de $0,0 \text{ mg kg}^{-1}$ a $152,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (DTPA).

Os teores totais de Zn se encontraram na faixa de $0,0 \text{ mg kg}^{-1}$ a $925,1 \text{ mg kg}^{-1}$, com valores médios de $171,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (0,00-0,20m) e $174,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (0,20-0,40m). Já os teores disponíveis representaram valores menores do que 35% do teor total (média), com valores máximos de $59,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (Melich-1). Baseado nos valores médio, em geral, o extrator DTPA, apresentou maior capacidade de extração em comparação ao Melich-1 para todos os elementos, exceto Zn, onde o extrator Melich-1 apresentou valores significativamente superiores em relação ao DTPA ($p < 0,05$).

Tabela 3. Teores totais e disponíveis (DTPA e Melich-1) para Fe, Mn, Pb e Zn em diferentes profundidades na área afetada por um gossan, no Platô de Irecê, Bahia

| Elementos/ Teor no solo | Fe | Mn | Pb | Zn |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | 0,00-0,20 m | | | |
| TOTAL | 13260 (4499,4-28758,9) | 374,30 (10,00-1375,99) | 73,03 (1,27-1107,07) | 171,20 (0,00-925,09) |
| DTPA | 8,86 ^a (0,00-22,39) | 34,45 ^a (5,05-122,32) | 12,29 ^a (1,78-151,52) | 11,10 ^b (0,20-36,87) |
| Melich-1 | 1,25 ^b (0,00-50,58) | 26,86 ^b (0,00-92,85) | 0,42 ^b (0,00-10,62) | 13,39 ^a (0,00-59,01) |
| 0,00-0,40 m | | | | |
| TOTAL | 13590(4979,1-34643,3) | 374,70 (13,33-1494,92) | 73,00 (0,00-1047,26) | 174,75 (0,00-904,20) |
| DTPA | 7,15 ^a (0,26-24,5) | 34,03 ^a (2,84-80,09) | 13,18 ^a (1,62-152,41) | 8,98 ^b (0,00-32,42) |
| Melich-1 | 1,57 ^b (0,00-46,63) | 25,15 ^b (0,00-99,33) | 0,58 ^b (0,00-10,37) | 12,15 ^a (0,00-56,60) |

*Letras diferentes nas colunas indicam diferenças significativas pelo teste F (p<0,05)

Os resultados das correlações lineares para avaliação dessa eficiência (Tabela 4). Observa-se que correlações significativas foram encontradas para Mn e Pb, tanto para o extrator Melich-1 quanto para o DTPA. Esses resultados não indicam uma tendência clara na eficiência dos extratores em relação ao absorvido pela planta.

Tabela 4. Correlações lineares de Pearson para Fe, Mn, Pb e Zn entre os valores obtidos pelos extratores Melich-1 e DTPA em relação ao absorvido pelas plantas avaliadas

| Extrator/ Parte da planta | DTPA | | | | Melich-1 | | | |
|------------------------------|-------|---------|--------|-------|----------|---------|--------|------|
| | Fe | Mn | Pb | Zn | Fe | Mn | Pb | Zn |
| Raiz | -0,12 | -0,17 | 0,79** | 0,00 | 0,05 | 0,03 | 0,85** | 0,06 |
| Caule | 0,02 | -0,53** | -0,06 | -0,15 | -0,07 | 0,12 | -0,1 | 0,01 |
| Folha | -0,32 | -0,04 | -0,09 | -0,18 | -0,22 | -0,16 | -0,08 | 0,1 |
| Fruto | 0,16 | -0,41** | - | -0,03 | 0,09 | -0,51** | - | 0,07 |

Correlação lineal pelo teste de Pearson; * e **=significância a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste t.

3.2. Teores de Fe, Mn, Pb e Zn em plantas

As concentrações de Fe, Mn, Pb e Zn nas plantas são apresentadas na Tabela 5. Para o Fe, as concentrações na parte aérea variaram de 0,0 mg kg⁻¹ (Mandacaru) a 2.318,7 mg kg⁻¹ (Banana) e, nas raízes, a variação foi de 32,24 mg kg⁻¹ (Banana) a 6.658,1 mg kg⁻¹ (Capim Buffel). Das plantas avaliadas, a Banana (*Musa spp.*) foi a planta que apresentou maior capacidade de acumulação de Fe na parte aérea, com

teores variando de 1611,0 mg kg⁻¹ a 2318,7 mg kg⁻¹ e com uma média de 1863,8 mg kg⁻¹.

Para Mn, na parte aérea, os teores vararam de 2,5 mg kg⁻¹ (Mamona) a 182,0 mg kg⁻¹ (Milho) e, nas raízes de 2,5 mg kg⁻¹ (Mucambo) a 474,1 mg kg⁻¹ (Capim Buffel). O Pinhão Branco (*Jatropha* spp.) foi a planta onde se observaram maiores teores para a parte aérea com uma faixa de 167,3-177,8 mg kg⁻¹ e média de 171,4 mg kg⁻¹.

Na parte aérea foram observados teores de Pb de 0,0 mg kg⁻¹ a máximos de 45,5 mg kg⁻¹ (Mamona) e nas raízes, observaram-se valores de 0,0 mg kg⁻¹ a 268,6 mg kg⁻¹ (Capim Buffel). O feijão (*Phaseolus vulgaris*) foi a planta que teve uma maior acumulação de Pb na parte aérea, com média de 0,3 mg kg⁻¹.

Para os teores de Zn verificou-se uma faixa de 0,0 mg kg⁻¹ a 323,4 mg kg⁻¹ (Milho) para parte aérea e de 0,00 a 720,8 (Milho) nas raízes. O milho (*Zea mays*) foi a planta que acumulou maiores teores de Zn na parte aérea com um valor mínimo de 188,4 mg kg⁻¹, máximo de 323,4 mg kg⁻¹ e uma média de 234,2 mg kg⁻¹.

Tabela 5. Valores mínimos, médios e máximos de Fe, Mn, Pb e Zn na parte aérea e na raiz nas plantas amostradas na área de influencia do gossan, no Platô de Irecê, Bahia (Nascimento Jr, 2011).

| Planta/ Elementos | Parte aérea | | | | Raiz | | | |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | Fe | Mn | Pb | Zn | Fe | Mn | Pb | Zn |
| Angico | 62,8 (51,2-80,2) | 17,3 (15,3-20,5) | 0,0 | 50,8 (45,9-58,9) | 278,7 (246,3-294,9) | 13,0 (12,9-13,4) | 1,4 (1,2-1,5) | 7,5 (6,9-7,8) |
| Aroeira | 416,7 (364,1-505,9) | 22,4 (21,6-23,5) | 0,0 | 21,5 (20,2-22,5) | 1063,6 (845,2-1235,2) | 12,2 (9,6-13,9) | 0,0 | 0,3 (0,0-0,7) |
| Banana | 1863,8 (1611,0-2318,7) | 129,0 (108,9-142,6) | 0,0 | 35,7 (2,9-43,3) | 381,0 (32,2-807,7) | 109,7 (60,3-161,0) | 0,0 | 38,3 (0,0-80,0) |
| Capim buffel | 500,6 (189,6-1372,0) | 64,1 (25,7-143,5) | 0,0 (0,0-0,4) | 51,2 (0,0-182,9) | 1939,2 (427,3-6658,1) | 70,6 (12,8-474,1) | 25,2 (0,0-268,6) | 51,2 (0,0-182,9) |
| Feijão | 648,6 (379,3-1074,9) | 100,1 (21,0-161,2) | 0,3 (0,0-2,1)** | 81,8 (28,4-179,8)* | 426,7 (180,9-679,5) | 16,0 (4,6-29,3) | 0,3 (0,0-1,3) | 10,5 (0,0-31,1) |
| Jurema | 232,2 (206,9-248,6)** | 98,4 (93,8-102,7) | 0,0 | 0,0 | 550,4 (458,4-691,4) | 16,9 (13,9-20,9) | 0,0 | 16,7 (14,7-18,4) |
| Mamona | 490,4 (0,0-1210,0)** | 64,5 (2,5-126,6) | 10,2 (0,0-45,5) | 39,9 (10,3-80,6) | 468,5 (291,2-737,5) | 19,7 (11,9-24,6) | 0,0 | 27,5 (5,7-43,9) |
| Mandacaru | 0,0 | 6,1 (3,0-9,2) | 0,0 | 0,0 | 414,2 (314,3-522,8) | 8,8 (7,2-10,7) | 0,0 | 0,0 |
| Milho | 459,4 (161,5-766,0) | 119,8 (63,5-182,0) | 0,0 | 234,2 (188,4-323,4) | 1575,5 (905,4-2490,6) | 57,1 (31,0-135,8) | 1,66 (0,0-8,7) | 299,1 (26,4-720,8) |
| Mucambo | 430,4 (360,7-504,4) | 65,9 (57,1-75,2) | 0,1 (0,0-0,2) | 0,0 | 165,9 (143,1-211,3) | 4,1 (2,5-7,1) | 0,0 | 63,9 (39,0-82,3) |
| Palma forrageira | 75,3 (68,2-83,4) | 87,7 (75,6-106,5) | 0,0 | 50,9 (40,5-67,6) | 1000,8 (954,3-1093,9) | 55,2 (46,2-62,0) | 5,3 (4,0-6,5) | 0,0 (0,0-0,1) |
| Pinha | 157,5 (135,2-199,3) | 66,9 (60,6-78,4) | 0,0 | 0,0 | 533,1 (414,1-653,1) | 20,3 (17,8-22,1) | 0,5 (0,2-0,8) | 36,3 (32,4-42,2) |
| Pinhão- branco | 252,9 (233,9-269,4) | 171,4 (167,3-177,8) | 0,0 | 35,4 (33,5-38,0) | 1795,1 (1350,4-2127,8) | 37,9 (30,4-43,3) | 1,3 (0,6-1,7) | 32,9 (25,8-38,7) |
| Quebra-facão | 187,8 (166,7-213,4) | 54,6 (52,9-57,8) | 0,0 | 41,2 (38,7-45,9) | 493,1 (426,8-560,8) | 6,1 (5,4-7,0) | 0,0 | 7,0 (4,0-10,6) |
| Seriguela | 75,5 (59,9-90,0) | 56,8 (48,38-63,42) | 0,0 | 12,4 (10,7-14,0) | 1082,5 (945,7-1236,9) | 44,3 (40,5-48,7) | 3,5 (3,5-3,6) | 0,0 |
| Umbu-cajá | 34,3 (24,0-49,4) | 75,65 (67,0-91,6) | 0,0 | 0,0 | 263,3 (234,6-299,0) | 13,1 (10,2-16,0) | 0,2 (0,0-0,4) | 2,2 (0,0-6,6) |
| Umburaninha | 778,4 (766,5-793,6) | 99,8 (98,1-102,9)* | 0,0 | 0,0 | 349,3 (240,2-437,9) | 17,9 (16,0-21,0) | 0,0 | 22,3 (20,5-25,0) |

* e **= Diferenças significativas entre parte aérea e raiz aos 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

3.3. Bioconcentração e translocação de metais pesados em plantas

Os valores médios de bioconcentração e translocação para Fe, Mn, Pb e Zn para cada planta estudada são apresentados na tabela 6, respectivamente. No caso do Fe, os valores de bioconcentração para todas as plantas amostradas foram na faixa de 0,01 (Umbu-cajá) a 0,50 (Capim Buffel). As espécies que acumularam valores significativamente superiores ($p < 0,05$) de Fe em comparação as outras espécies estudadas foram: Banana (*Musa spp.*), Capim Buffel (*Cenchrus ciliates*), Milho (*Zea mays*) e Pinhão-branco (*Jatropha sp.*), com médias de 0,17; 0,21; 0,19 e 0,21; respectivamente. No entanto, o fator de translocação foi observado na faixa de 0,00 (maioria das plantas) a 68,55 (*Musa spp.*). A banana (*Musa spp.*) também teve uma maior translocação média ($p < 0,05$) de Fe das raízes para a parte aérea em comparação as outras plantas avaliadas.

A bioconcentração média para Mn variou de 0,03 (Mandacaru) a 1,41 (Capim Buffel). Foram encontradas diferenças significativas entre as plantas amostradas, indicando que a Banana, Capim buffel, Milho, Mucambo e Pinhão-branco, tiveram valores de bioconcentração significativamente superiores ($p < 0,05$) em comparação às outras plantas estudadas. Estas plantas apresentaram uma média de 0,83; 0,49; 0,55; 0,44 e 0,92; respectivamente. O fator de translocação para todas as espécies encontra-se na faixa de 0,08 (Capim Buffel) e 29,72 (Mucambo). A planta de Mucambo (*Balfourodendron riedelianum*) teve apresentou teores superiores ($p < 0,05$) de translocação de Mn em comparação com as outras plantas amostradas, com uma faixa de 8,02 a 29,72 e média de 21,19

A bioconcentração de Pb nas plantas encontra-se na faixa de 0,00 (maioria das plantas) a 0,99 (Mamona). Não foram encontradas diferenças significativas entre as plantas amostrada. Para a translocação, observa-se que somente a planta de feijão (*Phaseolus vulgaris*) apresentou translocação de Pb para a parte aérea; com valores mínimos, máximos e médios de 0,00; 1,50 e 0,20, respectivamente.

No caso do Zn, a bioconcentração para todas as plantas estudadas encontra-se dentro da faixa de 0,00 (Mandacaru) a 23,86 (Milho). Sendo que o

milho foi a planta que apresentou valores significativamente superiores ($p < 0,05$) em comparação com as outras plantas estudadas, com valores de mínimo, máximo e médio de 0,36, 23,86 e 10,96, respectivamente. Observou-se uma faixa do fator de translocação de 0,00 a 743,67 (Palma), sendo que nesta espécie foram observados valores significativamente superiores ($p < 0,05$) de translocação em comparação as outras espécies avaliadas, com valores mínimos e máximos de 0,00 e 743,67; valores médios de 247,89.

Tabela 6. Valores mínimos, médios e máximos de Bioconcentração e Translocação de Fe, Mn, Pb e Zn nas plantas amostradas na área de influência do gossan, no Platô de Irecê, Bahia

| Planta/ Elementos | Bioconcentração | | | | Translocação | | | |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| | Fe | Mn | Pb | Zn | Fe | Mn | Pb | Zn |
| Angico | 0,01 ^b (0,01-0,01) | 0,03 ^b (0,03-0,04) | 0,00 ^a | 0,06 ^b (0,06-0,07) | 0,22 ^b (0,19-0,27) | 1,33 ^b (1,14-1,60) | 0,00 ^a | 6,75 ^c (6,10-7,54) |
| Aroeira | 0,09 ^b (0,07-0,10) | 0,08 ^b (0,07-0,08) | 0,00 ^a | 0,09 ^b (0,09-0,10) | 0,39 ^b (0,34-0,43) | 1,87 ^b (1,64-2,28) | 0,00 ^a | 43,30 ^b (0,00-96,38) |
| Banana | 0,17 ^a (0,12-0,23) | 0,83 ^a (0,64-1,01) | 0,00 ^a | 0,79 ^b (0,29-1,22) | 28,38 ^a (2,36-68,55) | 1,49 ^b (0,68-2,33) | 0,00 ^a | 0,23 ^c (0,00-0,50) |
| Capim buffel | 0,21 ^a (0,05-0,51) | 0,49 ^a (0,04-1,41) | 0,08 ^a (0,00-0,40) | 0,00 ^b | 0,41 ^b (0,03-0,78) | 2,05 ^b (0,08-5,00) | 0,00 ^a | 8,35 ^c (0,00-74,51) |
| Feijão | 0,07 ^b (0,04-0,11) | 0,17 ^b (0,10-0,32) | 0,00 ^a | 0,21 ^b (0,10-0,47) | 2,02 ^b (0,62-5,94) | 8,13 ^b (1,17-21,08) | 0,21 ^a (0,00-1,55) | 6,41 ^c (0,00-16,97) |
| Jurema | 0,05 ^b (0,04-0,05) | 0,24 ^b (0,23-0,25) | 0,00 ^a | 0,07 ^b (0,06-0,08) | 0,44 ^b (0,30-0,54) | 6,03 ^b (4,49-7,11) | 0,00 ^a | 0,00 ^c |
| Mamona | 0,06 ^b (0,03-0,10) | 0,15 ^b (0,07-0,30) | 0,22 ^a (0,00-0,99) | 0,40 ^b (0,16-1,15) | 1,40 ^b (0,00-4,16) | 3,68 ^b (0,13-10,44) | 0,00 ^a | 2,19 ^c (0,24-7,64) |
| Mandacaru | 0,02 ^b (0,01-0,02) | 0,04 ^b (0,03-0,05) | 0,00 ^a | 0,00 ^b | 0,00 ^b | 0,69 ^b (0,42-1,08) | 0,00 ^a | 0,00 ^c |
| Milho | 0,19 ^a (0,07-0,40) | 0,55 ^a (0,11-1,01) | 0,01 ^a (0,00-0,06) | 10,96 ^a (0,36-23,86) | 0,31 ^b (0,14-0,79) | 2,46 ^b (0,60-4,04) | 0,00 ^a | 2,39 ^c (0,27-9,32) |
| Mucambo | 0,05 ^b (0,05-0,06) | 0,44 ^a (0,41-0,50) | 0,00 ^a | 0,51 ^b (0,31-0,66) | 2,69 ^b (2,02-3,52) | 21,19 ^a (8,02-29,72) | 0,00 ^a | 0,00 ^c |
| Palma forrageira | 0,06 ^b (0,05-0,06) | 0,20 ^b (0,17-0,24) | 0,03 ^a (0,02-0,04) | 0,12 ^b (0,01-0,09) | 0,08 ^b (0,07-0,08) | 1,59 ^b (1,41-1,72) | 0,00 ^a | 247,89 ^a (0,00-743,67) |
| Pinha | 0,03 ^b (0,02-0,03) | 0,12 ^b (0,11-0,14) | 0,00 ^a | 0,05 ^b (0,05-0,06) | 0,30 ^b (0,26-0,33) | 3,31 ^b (2,74-3,71) | 0,00 ^a | 0,00 ^c |
| Pinhão-branco | 0,21 ^a (0,17-0,24) | 0,92 ^a (0,88-0,97) | 0,05 ^a (0,02-0,06) | 0,72 ^b (0,64-0,81) | 0,15 ^b (0,12-0,20) | 4,62 ^b (4,10-5,57) | 0,00 ^a | 1,10 ^c (0,98-1,34) |
| Quebra-facão | 0,05 ^b (0,05-0,06) | 0,35 ^b (0,34-0,38) | 0,00 ^a | 0,36 ^b (0,32-0,42) | 0,38 ^b (0,37-0,39) | 9,01 ^b (8,23-9,87) | 0,00 ^a | 6,71 ^c (4,35-9,80) |
| Seriguela | 0,04 ^b (0,04-0,05) | 0,13 ^b (0,12-0,14) | 0,01 ^a (0,01-0,01) | 0,01 ^b (0,01-0,02) | 0,07 ^b (0,06-0,08) | 1,28 ^b (1,19-1,45) | 0,00 ^a | 0,00 ^c |
| Umbu-cajá | 0,01 ^b (0,01-0,01) | 0,11 ^b (0,10-0,14) | 0,00 ^a | 0,01 ^b (0,00-0,01) | 0,13 ^b (0,10-0,19) | 5,94 ^b (1,45-4,29) | 0,00 ^a | 0,00 ^c |
| Umburaninha | 0,05 ^b (0,04-0,05) | 0,20 ^b (0,19-0,21) | 0,00 ^a | 0,13 ^b (0,13-0,14) | 2,37 ^b (1,81-3,19) | 5,65 ^b (4,89-6,14) | 0,00 ^a | 0,00 ^c |

4. DISCUSSÃO

4.1. Disponibilidade de metais em solos e eficiência de extratores

Em geral, os teores disponíveis observados no presente trabalho são semelhantes aos encontrados por Feng et al. (2005) que observaram que o DTPA foi o extrator com maior capacidade de extração. No entanto, Mantovani et al. (2004) indicaram que o Melich-1 extraiu maiores valores de Mn, Pb e Zn em comparação ao DTPA em diferentes tipos de solo. Os resultados do presente estudo podem ser explicados devido à natureza dos solos avaliados que tendem a alcalinidade, solos para o qual o DTPA foi desenvolvido (LINDSEY & NORVELL, 1978) e a afinidade do DTPA por cátions bivalentes, devida a alta concentração de CaCl_2 na sua solução (HAMMER & KELLER, 2002), especialmente Mn e Pb que são encontrados normalmente nos solos como bivalentes. No entanto, devido aos altos teores de argila nos solos avaliados, o maior valor extraído pelo Melich-1 para o caso do Zn, uma vez, que é mais adsorvido nas estruturas da argila, em comparação aos outros elementos avaliados (ALLOWAY, 2013), o que favorece as soluções ácidas, pois apresentam uma maior capacidade de dissolver estruturas que retém metais no solo (ABREU et al., 1995).

Com relação à “eficiência dos extratores”, correlações negativas para Mn foram encontradas o que pode ser explicadas pela dinâmica do Mn no solo, que pode ser afetada devido aos efeitos de competição com outros íons levando a resultados divergentes. No entanto, as correlações encontradas para Pb estão de acordo com Li et al. (2007) que observaram maior acúmulo de Pb nas raízes, indicando que os dois extratores foram iguais na eficiência para a extração desse elemento.

4.2. Concentração de metais em plantas

Para as concentrações de Fe, Maric et al. (2013) encontraram valores de até 1.700 mg kg^{-1} em plantas de *Cynodon dactylon* em solos contaminados por Pb. De forma semelhante, Ondo et al., (2013) observaram uma faixa para a parte

aérea de diferentes plantas de 20 a 1.138 mg kg⁻¹. Esses valores são de forma geral, inferiores aos encontrados na parte aérea das plantas avaliadas no presente estudo. De forma geral, valores acima de 500 mg kg⁻¹, são considerados tóxicos, no entanto é importante considerar a concentração de outros nutrientes (BROADLEY et al., 2012). Porém, no presente trabalho, observou-se que a Banana (*Musa* spp.), Capim Buffel (*Cenchrus ciliaris*) e a Umburaninha superaram, em média, esse limite; indicando que poderiam existir problemas no desenvolvimento dessas espécies pelo excesso de Fe. No entanto, o fator de bioconcentração, para todas as espécies vegetais foram menores a um (valor considerado como referência para a determinação de espécies hiperacumuladoras). Os valores de bioconcentração foram observados na faixa “média” de bioconcentração proposta por Kabata-Pendias (2010), e com valores superiores a faixa de 10⁻³-10⁻² considerada como normal para Fe na maioria de espécies (KABATA-PENDIAS, 2010). Porém, para o fator de translocação, observaram-se valores divergentes, ilustrando que de forma geral, o Fe é acumulado, na maioria das vezes nas raízes. Nos resultados do presente experimento foram observados valores menores de bioconcentração em comparação aos encontrados por Meera & Agamuthu (2013) em plantas de *Hibiscus cannabinus*, que reportaram valores de bioconcentração e translocação menores a 4,5 e 1, respectivamente.

Verificou-se teores inferiores de Mn na parte aérea em comparação a Ondo et al. (2013), que observou valores de 160-715 mg kg⁻¹ para frutos e de 156-1.515 mg kg⁻¹ para folhas. Da mesma forma, Nguyen et al. (2011), no Vietnam, em uma das maiores minas de Pb e Zn, observaram valores mínimos e máximos nas raízes de 142 mg kg⁻¹ e 10.100 mg kg⁻¹; e na parte aérea de 160 mg kg⁻¹ e 5.010 mg kg⁻¹, respectivamente. Não obstante, os valores da parte aérea apresentados, são de forma geral, menores ao considerado tóxico para o milho que é a espécie que apresente um menor limite crítico (200 mg kg⁻¹) como é descrito por Broadley et al. (2012), indicando que não existem limitações por excessivos teores de Mn apesar dos altos teores nas raízes. Os valores de bioconcentração para Mn, para todas as plantas estudadas foram menores a um, indicando a baixa capacidade de

concentração de Mn nos tecidos vegetais a partir do disponível no solo. No entanto, estes valores de bioconcentração são superiores ao considerado como normal para Mn para a maioria das plantas (0,01-0,1) e ainda se encontram dentro da faixa de bioconcentração “média” (KABATA-PENDIAS, 2010). Este resultado é semelhante ao reportado por Ondo et al. (2013) que observaram plantas com fatores de bioconcentração menores a um. No entanto, o fator de translocação foi diferente, indicando que apesar de o Mucambo (*Balfourodendron riedelianum*) ter apresentado menor valor de bioconcentração de Mn em comparação à banana (*Musa* spp.), teve um maior valor de translocação, indicando que o Mn é acumulado principalmente na parte aérea nesta espécie.

No caso do Pb, os valores para o presente estudo, tanto na parte aérea como nas raízes, foram menores aos reportados por Yang et al. (2014), que observaram valores de 11,5-1.073 mg kg⁻¹ e de 122-3.437,7 mg kg⁻¹, na parte aérea e nas raízes, de diferentes espécies, respectivamente. De forma semelhante, Maric et al. (2013) encontraram valores de 5,3-10,3 mg kg⁻¹ de Pb em plantas não cultivadas. No entanto, o fator de bioconcentração e a translocação apresentaram valores inferiores a um, indicando que não existe alta acumulação de Pb nas plantas. Os valores de bioconcentração são observados dentro da faixa “média” (0,1-1,0) e “baixa” (0,01-0,1) e são semelhantes a faixa média (0,1-1) de bioconcentração de Pb para a maioria das plantas (KABATA-PENDIAS, 2010), ainda estes resultados são semelhantes aos reportados por Maric et al. (2013) e Yang et al. (2014). De forma geral, as plantas não apresentaram translocação para a parte aérea, indicando que a maior parte do Pb é acumulado nas raízes das plantas como foi descrito por Li et al. (2007).

Os teores obtidos de Zn nos vegetais foram de forma geral, menores aos reportados por Zhuang et al. (2007), Nguyen et al. (2011) e Ondo et al. (2013) que reportaram valores superiores a 120 mg kg⁻¹ para a parte aérea. No entanto, os fatores de bioconcentração estão dentro da faixa considerada como “média” a “intensa” (0,1 a >1) superando os valores (0,01-0,1) normalmente encontrados nas plantas terrestres (KABATA-PENDIAS, 2010). Para o fator de translocação todas

as plantas foram superiores a um, indicando uma alta eficiência no transporte de Zn do solo para as raízes e delas para a parte aérea. A variedade local de milho (*Zea mays*) foi uma planta eficiente na acumulação de zinco indicando que poderia ser utilizado em solos com altos teores de zinco onde outras plantas não poderiam se desenvolver adequadamente. Quais são divergentes com Ondo et al. (2013) e de acordo com Zhuang et al. (2007) e Nguyen et al. (2011), que encontraram espécies com fatores de bioconcentração e translocação menores e superiores a um, respectivamente. Assim, a palma (*Opuntia ficus-indica*) pelo alto fator de translocação (Figura 2) poderia ser considerada uma espécie adequada para o manejo em solos com altos teores de zinco, devido à alta acumulação deste elemento na parte aérea, apesar de sua baixa bioconcentração já que sua cultura em grande escala pode não simplesmente diminuir os teores disponíveis no solo mas melhorar a qualidade de vida em zonas que apresentem desnutrição por este elemento.

5. CONCLUSÃO

Os teores disponíveis representaram uma baixa proporção dos teores totais no solo.

Os fatores de bioconcentração para todos os elementos, com exceção do Zn, foram menores a um, indicando baixa absorção de metais pesados pelas plantas na área estudada.

Os fatores de translocação de Zn e Mn foram superiores a um, indicando a alta concentração dos elementos avaliados na parte aérea.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B.; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análises para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 19:463-468, 1995.

ALI, H.; KHAN, E; SAJAD, M.A. Phytoremediation of heavy metals. Concepts and applications. *Chemosphere*, 91:869-881, 2013.

ALLOWAY, B.J. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway BJ (Ed). *Heavy metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 3 ed. Springer. 2013. pp 11-50.

ANJUM, N.A.; SINGH, H.P.; KHAN, M.I.R.; MASSOD, A.; PER, T.S.; NEGI, A.; BATISH, D.R.; KHAN, N.A.; DUARTE, A.C.; PEREIRA, E.; AHMAD, I. Too much is bad-an appraisal of phytotoxicity of elevated plant-beneficial heavy metal ions. *Environ Sci Pollu Res*. doi: 10.1007/s11356-014-3849-9. 2014.

ATAPOUR, H.; AFTABI, A. The geochemistry of gossans associated with Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Rafsanjan, Kerman, Iran: Implications for exploration and environment. *Journal of Geochemical Exploration* 93:47-65, 2007.

AWOFOLU, O. A survey of trace metals in vegetation, soil and lower animal along some selected major roads in metropolitan city of Lagos. *Environ Monit Assess* 105:431–447, 2005.

BAHIA. SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO E MINERAÇÃO. Mapa de amostragem geoquímica da área alvo Tanquinho-Lapão: projeto metais-base e fosfato da bacia de Irecê 2ª fase. Salvador: CBPM. 1997.

BLANCHARD, R. Interpretation of leached outcrops: Nevada Bur Mines Bull 66. 1968. 196f.

BROADLEY, M.; BROWN, P.; CAKMAK, I.; RENGEL, Z.; ZHAO, F. Function of Nutrients: Micronutrients. In: Marschner (ed). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, 3rd edn. Elsevier. 2012. Pp 191-248.

BUSINELLI, D.; MASSACCESI, L.; SAID-PULLICINO, D.; GIGLIOTTI, G. Long-term distribution, mobility and plant availability of compost-derived heavy metals in a landfill covering soil. *Science of the Total Environment* 407:1426-1435, 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB. Decisão de Diretoria nº045 de 2014 que dispõe sobre aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo-2014, em substituição aos valores orientadores de 2005. 2009.

EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2. ed. Rio de Janeiro. 2011.

FENG, M.-H.; SHAN, X.-Q.; ZHANG, S.-Z.; WEN, B. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59:939-949, 2005.

HAMMER, D.; KELLER, C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality* 31:1561-1569, 2002.

IQBAL, M.P. Lead pollution—a risk factor for cardiovascular disease in Asian developing countries. *Pak J Pharm Sci* 25:289–294, 2012.

LI, J.X.; YANG, X.E.; HE, Z.L.; JILANI, G.; SUN, C.Y.; CHEN, S.M. Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants. *Geoderma* 141:174–180, 2007.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42:421–428, 1978.

MANTOVANI, J.R.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; ALVES, W.L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 39:371-378, 2004.

MARIC, M.; ANTONIJEVIC, M.; ALAGIC, S. The investigation of the possibility for using some wild and cultivated plants as hyperaccumulators of heavy metals from contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res* 20:1181-1188, 2013.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. Raleigh: North Carolina Soil Testing Division. 1953.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Commun Soil Sci Plant Anal* 15:1409-1416, 1984.

MEERA, M.; AGAMUTHU, P. Phytoextraction of As and Fe using *Hibiscus cannabinus* L. from soil polluted with landfill leachate. *International journal of Phytoremediation* 14:186-199, 2011.

MISHRA, S.; DWIVEDI, S.P.; SINGH, R.B. A review on epigenetic effect of heavy metal carcinogenesis on human health. *Open Nutraceut J* 3:188–193, 2010.

NASCIMENTO Jr, A.L. Metais pesadas no solo e em plantas nativas e cultivadas em um gossan no platô de Irecê, Bahia. Dissertação. Universidade Federal do Recôncavo Baiano. 2011. 126f.

NGUYEN, T.H.; SAKAKIBARA, M.; SANO, S.; MAI, T.N. Uptake of metals and metalloids by plants growing in a lead-zinc mine area, Northern Vietnam. *J Hazard Mater* 186:1384-1391, 2011.

ONDO, J.A.; BIGOYO, R.M.; EBA, F.; PRUDENT, P.; FOTIO, D.; OLLUIMBOULOU, M.; OMVA-ZUE, J. Accumulation of soil-borne aluminium, iron, manganese and zinc in plants cultivated in the region of Moanda (Gabon) and nutritional characteristics of the edible parts harvested. *J Sci Food Agric*. doi: 10.1002/jsfa.6074, 2013.

PICKERING, W.F. General strategies for speciation. In: URE, A.M.; DAVIDSON C.M. (Eds.) *Chemical Speciation in the Environment*. Chapman & Hall. 2001. pp 7-29.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>. 2015.

SALEM, H.M.; EWEIDA, E.A.; FARAG, A. Heavy Metals in Drinking Water and their Environmental Impact on Human Health. ICEHM2000, Cairo University, Egypt. 2000. pp 542–556.

United States Environmental Protection Agency-USEPA. METHOD 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Fev 2007. 2007. <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>
Accesado no 08 Dezembro de 2015.

WANG, C.; JI, J.; YANG, Z.; CHEN, L.; BROWNE, P.; YU, R. Effects of soil properties on the transfer of cadmium from soil to wheat in the Yangtze River Delta Region, China—a typical industry–agriculture transition area. Biol Trace Elem Res. doi:10.1007/s12011-012-9367-z, 2012.

YANG, W.; LI, H.; ZHANG, T.; SEN, L.; NI, W. Classification and identification of metal-accumulating plant species by cluster analysis. Environ Sci Pollut Res 21:10626-10637, 2014.

YOUNG, S.D. Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway BJ (Ed). Heavy metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, 3 ed. Springer. 2013. pp 51-95.

ZACCHINI, M.; PIETRINI, F.; MUGNOZZA, G.S.; IORI, V.; PIETROSANTI, L.; MASSACCI, A. Metal tolerance, accumulation and translocation in poplar and willow clones treated with cadmium in hydroponics. Water Air Soil Pollut 197: 23–34, 2009.

ZHUANG, P.; YANG, Q.; WANG, H.; SHU, W. Phytoextraction of heavy metals by eight plant species in the field. Water Air Soil Pollut 184: 235–242, 2007.

CAPÍTULO 2. VARIABILIDADE ESPACIAL DE ATRIBUTOS DO SOLO EM UMA ÁREA AFETADA POR UM GOSSAN NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA

RESUMO

A distribuição espacial de atributos dos solos indica seus pontos de concentração em locais específicos podendo ser utilizados na avaliação de áreas contaminadas por metais pesados. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a distribuição espacial de atributos físicos e químicos em uma área naturalmente contaminada por metais pesados devido a presença de um gossan no Platô de Irecê, Bahia. Foram coletadas amostras de solo a distâncias de 25, 50, 100, 200, 400 m do ponto central do gossan e em cinco transeções separadas por 1000 m cada uma. As amostras foram submetidas a análise química e física para determinar os teores de areia, silte, argila, pH, matéria orgânica, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn. No caso dos metais pesados foi determinado o teor disponível pelo extrator de DTPA. A partir dos dados, foram feitas análises descritivas, construção de semivariogramas e krigagem ordinária para a construção de mapas de distribuição espacial. Os resultados apresentados indicaram que o pH foi o atributo que determinou a distribuição espacial da maioria dos metais pesados, uma vez que sua distribuição esteve relacionada com maior disponibilidade de alguns elementos traços.

Palavras-chave: Geoestatística, Semivariograma, pH do solo, Matéria Orgânica

SPATIAL VARIABILITY OF SOIL ATTRIBUTES IN AN AREA AFFECTED BY GOSSAN IN IRECÊ PLATEAU, BAHIA

ABSTRACT

The spatial distribution of soil attributes can indicate points of concentration in specific locations and can be used in the evaluation of heavy metals contaminated areas. Therefore, the aim of this study was to evaluate the spatial distribution of physical and chemical attributes in a naturally heavy metals contaminated area due to the presence of a gossan in Irece Plateau, Bahia. Soil samples were collected at distances of 25, 50, 100, 200, 400m from the midpoint of the gossan and in five transects separated by 1000m. The samples were subjected to physical and chemical analysis to determine the sand, silt, clay, pH, organic matter, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn content. Available heavy metal content in soils was determined by the DTPA methodology. From the data, descriptive analyses, construction of semivariograms and ordinary kriging to build spatial distribution maps, were made. From the results, it was possible to conclude that pH was the main attribute that determined spatial distribution of most heavy metals, since its distribution was linked to a higher availability of trace elements.

Keywords: Geostatistics, Semivariogram, Soil pH, Organic Matter

1. INTRODUÇÃO

O gossan é definido como um conjunto de massas residuais de oxihidróxido de Fe a partir da oxidação de depósitos de sulfetos, e de oxidação de pirritas (BLANCHARD, 1968; ATAPOUR & AFTABI, 2007). Estas formações apresentam, de forma geral, altos teores de elementos traços na sua estrutura. Portanto, solos que são desenvolvidos a partir dessas formações podem representar um risco para a qualidade do ambiente devido à contaminação por metais pesados, afetando o ecossistema e a comunidade biótica. Os metais pesados podem ser definidos como elementos com uma densidade atômica superior a 5 g cm^{-3} (KHAN, 2015; SAXENA & SHEKHAWAT, 2013; WEAST, 1984), no entanto, vários desses elementos (Co, Fe, Mn, Ni e Zn) são requeridos pelos seres vivos (plantas e animais) para a manutenção de seu crescimento e desenvolvimento. As consequências de altas concentrações de metais pesados nos organismos são altamente variáveis, mas normalmente estão relacionadas a danos na célula, elevadas concentrações de espécies reativas de oxigênio e irrupção do metabolismo celular (ANJUM et al., 2014).

Os teores disponíveis no solo, definidos como a fração do teor total de um elemento que pode absorvida pelas plantas, podem ser utilizados para avaliar a fração dos teores totais que poderiam afetar o ecossistema (ALLOWAY, 2013). Em solos de regiões áridas e semiáridas, onde de forma geral, os solos são de tendência neutra a alcalina, os teores disponíveis são estimados com a metodologia de extração pelo DTPA, pois trata-se de um protocolo desenvolvido para esse tipo de solos apresentando melhores correlações com os teores absorvidos pelas plantas em comparação a outros extratores (LINDSEY & NORVELL, 1978; FENG et al., 2005).

A distribuição dos atributos do solo não é uniforme no solo, por isso a variabilidade espacial termina sendo de grande ajuda para a determinação dos pontos de concentração dos atributos na área. Neste sentido, a geoestatística tem sido amplamente utilizada para o mapeamento e avaliação espacial da contaminação dos solos em micro e macro escala (LIU et al., 2005; LI et al., 2014).

Técnicas geoestatísticas, como a krigagem ordinária, são utilizadas para determinar os teores de metais pesados em lugares não amostrados (CHENG et al., 2013). Por isso, essas técnicas são úteis na identificação de pontos de maior concentração de metais pesados na área, fazendo com que o monitoramento e as estratégias de remediação sejam mais eficientes.

Estudos de avaliação de distribuição espacial de metais pesados em solos que apresentem alto potencial de contaminação são necessários com a finalidade de avaliar os possíveis riscos que apresentam esses solos para o ecossistema e comunidades locais. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a distribuição espacial de atributos físicos (argila, areia e silte), químicos (pH, matéria orgânica) e metais pesados (Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) em uma área naturalmente contaminada por metais pesados devido a presença de um gossan no Platô de Irecê, Bahia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O experimento foi realizado no Município de Lapão, Irecê, Bahia, que apresenta tipo climático BSh segundo Koppen e Geiger. O estudo foi desenvolvido em uma área com presença de um gossan. Sua identificação foi baseada no mapa de amostragem geoquímica para prospecção de metais e fosfatos, conforme Estado de Bahia (1997).

2.2. Amostragem de solo

As amostras de solo foram coletadas perpendicularmente ao gossan em cinco transectos (T) de 800 m de comprimento, com distância de 1000 m entre elas, totalizando 4000 m de comprimento no sentido Oeste-Leste do gossan. Em cada uma das transeções (T) foi amostrado um ponto sobre o gossan e, partindo deste, foram coletadas mais dez amostras de solo, sendo cinco no sentido Norte e cinco no sentido Sul, distantes 25, 50, 100, 200 e 400 m do referencial, (Figura 1). Em cada ponto amostral foram amostradas as profundidades de 0,00-0,20 m. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno devidamente

identificados, secas ao ar e passadas em peneira de nylon com malha de 2,00 mm (TFSA).

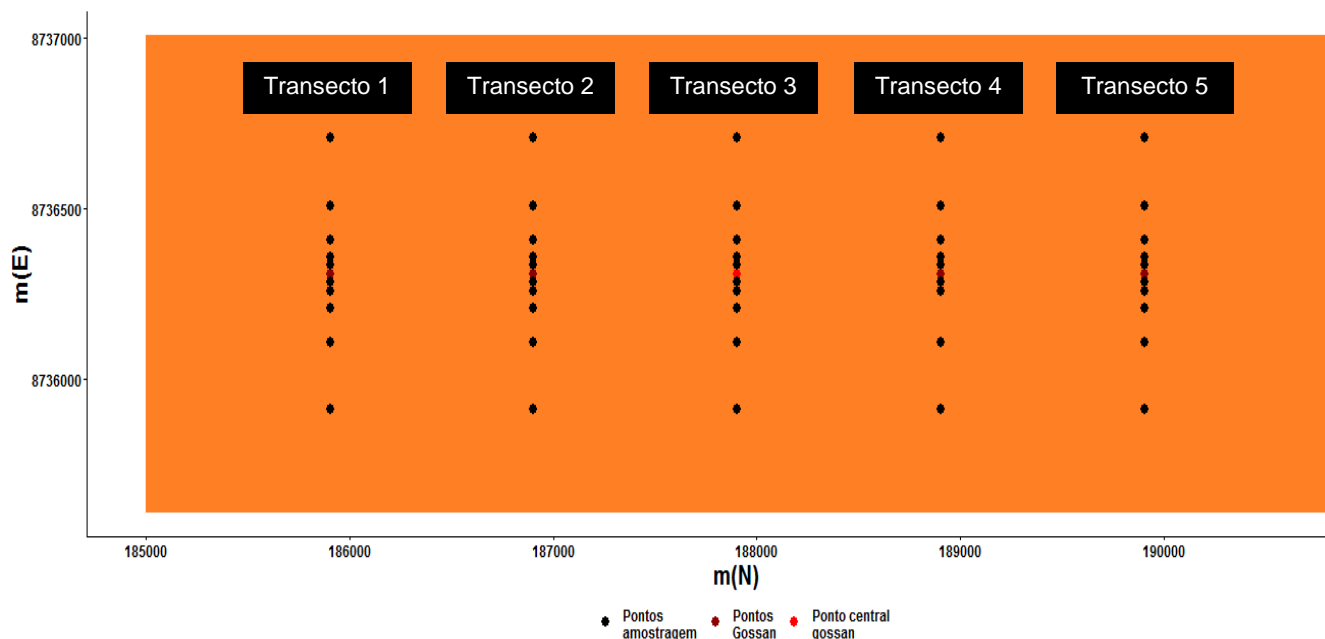


Figura 1. Mapa dos pontos de amostragem de solo na área de influência do gossan no Município de Lapão, Platô de Irecê-BA.

2.3. Análises de solo

As metodologias utilizadas para determinação dos atributos físicos e químicos do solo no presente experimento são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Análises físicas e químicas dos solos coletados na área de influência de um gossan no Platô de Irecê, Bahia

| Análises | Procedimento | Referências |
|---|---|--------------------------|
| Análises físicas | | |
| Análise granulométrica | Método da pipeta modificado | EMBRAPA (2011) |
| Análises químicas | | |
| pH | Água (1:2,5) | EMBRAPA (2011) |
| Carbono Orgânico (g kg ⁻¹) | Walkey-Black | EMBRAPA (2011) |
| Determinação de Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (mg dm ⁻³)* | 10 g em 50mL de solução DTPA. Agitando por 5 minutos (ICP-OES) | LINDSAY & NORVELL (1978) |

2.4. Análises estatística e geoestatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística descritiva, calculando-se a média, mínimo e máximo, coeficiente de variação (CV), assimetria e curtose.

A análise de dependência espacial foi feita com a construção de semivariogramas que foram ajustados ao modelo esférico, considerado o modelo que melhor se ajusta para os parâmetros de solo e planta (BERTOLANI & VIEIRA, 2001), e também ajustados com o método de quadrados mínimos ordinários (OLIVEIRA et al., 2009; QU et al., 2013). A interpolação geoestatística foi feita pelo método de krigagem ordinária considerada mais precisa em comparação aos outros métodos de interpolação no estudo de metais pesados (XIE et al., 2011).

A classificação do grau de dependência espacial (GDE) foi feita com base na relação entre o efeito pepita (Co) e o patamar (Co + C1), sendo classificada como fraca ($GDE < 75\%$), moderada ($25\% \leq GDE \leq 75\%$) e forte ($GDE < 25\%$), conforme Cambardella et al. (1994).

Todas as análises descritas no presente experimento foram feitas no software estatístico R (R CORE TEAM, 2015) com uso do pacote geoR (RIBEIRO & DIGGLE, 2001).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise descritiva para as variáveis químicas (pH, matéria orgânica, Pb, Zn, Mn, Cu, Fe e Ni) e físicas (areia, silte, argila) avaliadas são apresentadas na Tabela 3. De forma geral, os valores de assimetria foram positivos para todas as variáveis e superiores a um para Areia, Pb, Zn, Mn e Ni, indicando assimetria forte. Os resultados de média e mediana para os atributos avaliados foram semelhantes, indicando que apresentam uma distribuição normal e que não existem valores extremos no solo para estas variáveis (ARTUR et al., 2014; CAMBARDELLA et al., 1994). No entanto, o Pb, Zn, Cu e Fe apresentaram valores divergentes entre estas medidas de distribuição, o que pode ser interpretado como a presença de altas concentrações dos teores desses elementos em locais específicos da área avaliada. A normalidade dos dados na

geoestatística não é uma exigência, mas permite ter uma maior precisão das estimativas da krigagem, a qual é calculada com base nos valores médios (WEBSTER & OLIVER, 2007; OLIVEIRA et al., 2013).

Tabela 3. Estatística descritiva de atributos físicos e químicos nos solos avaliados na presença de um gossan no Platô de Irecê, Bahia

| Atributos | Média | CV (%) | Mediana | Mínimo | Máximo | Assimetria | Curtose |
|--|-------|--------|---------|--------|--------|------------|---------|
| Areia (g kg ⁻¹) | 229,2 | 16,6 | 225,7 | 126,7 | 400,0 | 1,4 | 6,4 |
| Silte (g kg ⁻¹) | 248,0 | 20,5 | 242,7 | 135,7 | 433,3 | 0,8 | 2,0 |
| Argila (g kg ⁻¹) | 522,9 | 11,0 | 526,7 | 340,0 | 666,7 | -0,5 | 1,1 |
| pH | 7,2 | 7,7 | 7,1 | 6,1 | 8,3 | 0,4 | -0,6 |
| Matéria orgânica (g kg ⁻¹) | 24,6 | 32,9 | 23,5 | 10,4 | 49,6 | 0,5 | 0,1 |
| Pb (mg dm ⁻³) | 12,9 | 131,6 | 7,2 | 0 | 102,6 | 3,4 | 13,1 |
| Zn (mg dm ⁻³) | 18,2 | 102,8 | 12,5 | 1,8 | 93,1 | 2,2 | 5,0 |
| Mn (mg dm ⁻³) | 38,4 | 66,4 | 33,2 | 5,2 | 122,3 | 1,4 | 2,0 |
| Cu (mg dm ⁻³) | 1,2 | 41,8 | 0,9 | 0,5 | 2,1 | 0,4 | -1,5 |
| Fe (mg dm ⁻³) | 9,0 | 64,9 | 7,7 | 0 | 22,3 | 0,3 | -0,8 |
| Ni (mg dm ⁻³) | 0,2 | 186,7 | 0 | 0 | 1,1 | 1,9 | 2,8 |

A variação dos dados para os atributos avaliados foi classificada segundo os critérios de Warrick & Nielsen (1980) como baixa (CV<12%), média (12<CV<62%) e alta (CV>62%). Assim o pH e argila apresentaram um CV baixo; Areia, Silte, Matéria Orgânica e Cu, médio; e as demais variáveis apresentaram alto CV. Os baixos valores de CV de pH (Corá et al., 2004) e argila (Oliveira et al., 2013) são semelhantes aos observados pelos autores para solos cultivados com cana-de-açúcar. Ainda de acordo com Oliveira et al. (2013), os valores de CV de silte e areia foram baixos e médios, respectivamente. De forma geral, os CV da matéria orgânica e elementos traços são de médio a altos como é observado por Couto & Klampt (1999) e Gontijo et al. (2012). Os altos valores de CV indicam uma alta variabilidade das variáveis em torno da média. Essa heterogeneidade nos dados indica não simplesmente a existência de variabilidade espacial das variáveis, mas do seu ambiente e da interação com outros atributos do solo.

A maioria dos solos avaliados na área é de textura argilosa (argila > 450 g kg⁻¹). Já os valores de pH são de forma geral, de tendência neutra a alcalina (pH >7) observando-se uma média de 7,1 e valores mínimos e máximos de 6,1 e 8,3, respectivamente. Estes valores de pH são comumente encontrados em zonas áridas a semiáridas, como é o caso da zona de estudo. No caso da matéria orgânica foram encontrados valores médios de 24,6 g kg⁻¹; mínimos e máximos de 10,6 e 49,6 g kg⁻¹, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos reportados por Artur et al. (2014) no semiárido no Ceará, onde os autores observaram valores médios de 29,24 g kg⁻¹ para a profundidade de 0,0-0,2m. A importância de manter níveis suficientes de matéria orgânica no solo, ajuda na fertilidade dos solos, além de auxiliar a complexação de elementos traços. Porém, baixos níveis de matéria orgânica no solo podem levar a uma degradação da qualidade e produtividade desses solos (ARANDA & COMINO, 2014).

Para os teores disponíveis de Cu, Fe e Mn, foram observados valores médios de 1,22; 9,01 e 38,22 mg dm⁻³, respectivamente. Todos os teores encontrados no presente estudo foram menores do que os valores de 6,0; 300,00 e 150,00 mg dm⁻³, considerados como excessivos para a extração por DTPA, segundo Costa & Oliveira (1998), demonstrando que não existem problemas de disponibilidade excessiva por esses metais nos solos avaliados. De forma semelhante, em estudos realizados no semiárido paraibano com uso de DTPA, foram encontrados valores de 1,39; 9,07 e 21,47 mg dm⁻³ por Silva & Menezes (2010) e no Rio Grande do Norte, de 1,96; 8,52 e 59,37 mg dm⁻³ por Mendes et al. (2010), para Cu, Fe e Mn, respectivamente. Os valores encontrados no presente estudo são semelhantes aos reportados por outros autores, o que pode ser explicado devido à semelhança do clima e tipo de solos estudados. No entanto, devido a existência de valores que são considerados “baixos”, deficiências poderiam ser notadas na área com menor teor desses nutrientes.

Os elementos Zn e Pb apresentaram valores médios de 18,22 e 12,87 mg dm⁻³, respectivamente. No entanto, os valores máximos (Tabela 3) foram superiores aos valores de 30 e 72 mg dm⁻³, considerados como excessivo por

COSTA & OLIVEIRA, 1998 para a extração por DTPA (Zn) e como valor de Prevenção para teores pseudototais (CETESB, 2014), respectivamente. Da mesma forma, foram reportados valores médios de Zn e Pb de 1,34 e 1,29 mg dm⁻³, no Rio Grande do Norte em solos cultivados com meloeiro (MENDES et al., 2010). Os valores encontrados no presente estudo indicam altos teores disponíveis podendo resultar na toxicidade das plantas na área. Os níveis de Zn que são tóxicos para o ser humano são superiores, de forma geral, as concentrações acumuladas toleráveis pelas plantas (ALLOWAY, 2013). Os valores disponíveis de Pb superam os níveis críticos dos valores de prevenção de 72 mg kg⁻¹ (Teores pseudototais) o que é preocupante uma vez que existe uma alta disponibilidade de Pb na área avaliada.

Para Ni foram encontrados valores médios de 0,15 mg dm⁻³; mínimos e máximos de 0 e 1,13 mg dm⁻³, respectivamente. Mendes et al. (2010) no semiárido no Rio Grande do Norte, reportaram valores médios de Ni de 0,36 mg dm⁻³, esse valor é maior do que o encontrado no presente estudo. O Ni é um nutriente pouco requerido pelas plantas e, por isso, é pouco comum observar deficiências.

Os resultados da análise geoestatística e parâmetros estimados dos atributos do solo são apresentados na Tabela 4. Os alcances de dependência espacial (ADE) para os atributos do solo avaliados se aprestaram na faixa de 1,9 m (Argila) a 1.288,48 (Ni). Como o estudo foi realizado sobre solos argilosos em geral (Tabela 3) e com baixo coeficiente de variação, o ADE foi baixo, indicando homogeneidade nestes atributos (Areia, Silte, Argila) do solo.

Assim, segundo Trangmar et al. (1985) e Corá et al. (2004), o alcance define o raio máximo para o qual as amostras vizinhas são empregadas para interpolação por técnicas de krigagem. Porém, baixos valores de alcance podem refletir nas estimativas obtidas por krigagem, como os reportados para a análise granulométrica (Areia, Silte e Argila), podendo ser pouco confiáveis desde o ponto de vista prático.

Tabela 4. Parâmetros estimados dos semivariogramas ajustados aos dados dos atributos do solo sob influência de um gossan no Platô de Irecê, Bahia

| Elemento | Co* | C1 | Co+C1 | a (m) | IDE (%) | IDE |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Areia | 677,8 | 574,1 | 1251,9 | 28,8 | 54,1 | Médio |
| Silte | 467,7 | 1.860,1 | 2.327,8 | 16,8 | 20,1 | Forte |
| Argila | 2.033,3 | 1030,3 | 3.063,6 | 1,9 | 66,4 | Médio |
| pH | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 100,0 | 41,4 | Médio |
| Matéria orgânica | 0 | 0,6 | 0,6 | 130,2 | 0,0 | Forte |
| Pb | 134,2 | 91,5 | 225,7 | 45,7 | 60,1 | Médio |
| Zn | 0,0 | 678,3 | 678,3 | 717,6 | 0,0 | Forte |
| Mn | 41,8 | 823,9 | 865,7 | 790,4 | 4,8 | Forte |
| Cu | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 233,3 | 13,4 | Forte |
| Ni | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 1.288,5 | 0,0 | Forte |
| Fe | 15,2 | 37,3 | 52,5 | 743,4 | 29,0 | Médio |

*Co = efeito pepita; C1=Contribuição; Co+C1 = patamar; a (m)=alcance; IDE (%) = índice de dependência espacial

Os atributos de solo apresentaram índices de dependência espacial médio para Areia, Argila, pH, Pb e Fe e forte para Silte, Matéria orgânica, Zn, Mn, Cu e Ni. Segundo Cambardella et al. (1994) os atributos do solo que têm maior dependência espacial são mais influenciados pelas propriedades intrínsecas dos solos como a textura e a mineralogia, enquanto que os menos dependentes são afetados por fatores principalmente externos como o manejo do solo.

A partir dos valores obtidos da krigagem foram gerados mapas de distribuição espacial para cada atributo do solo (Figuras 1 a 4), com exceção da areia, silte e argila em função do baixo alcance observado. Observa-se que o pH (Figura 1a) apresentou os menores valores na margem superior esquerda do mapa (próximo à transeção 4) com valores menores a 6,5 que, possivelmente, influenciou na disponibilidade dos elementos traços Cu, Mn, Ni e Zn (Figuras 2b, 3 e 4b), que apresentaram distribuições espacial semelhantes na área. Os maiores valores desses metais pesados, de forma geral, estão na parte superior esquerda da área, que dista 400 m ao norte do centro da transeção 4 do gossan. Essa área coincide com a área que apresenta os menores valores de pH. Isto pode ser justificado pelo fato desses elementos encontrem-se mais disponíveis com valores

de pH mais baixos (ALLOWAY, 2013). Além disso, os metais pesados podem apresentar uma correlação espacial com alguns atributos de solo, como o pH (Li et al., 2014).

No caso do Pb (Figura 2a), que foi o elemento que apresentou o maior risco de contaminação em comparação aos outros elementos avaliados, o mapa indicou a maior concentração desse elemento no centro da transeção 3, sobre o gossan, resultando em uma distribuição pontual na área. Desse modo, as estratégias de monitoramento, prevenção e possível remediação devem ser feitas nessa área específica. A pouca distribuição do Pb na área avaliada, pode ser explicada pelos altos valores de pH e matéria orgânica nas áreas onde o elemento se concentrou, uma vez que o Pb é fortemente adsorvido no material húmico (Ácidos húmicos e fúlvicos) e partículas de argila, além da menor mobilidade em valores de pH com tendência a neutralidade (ALLOWAY, 2013).

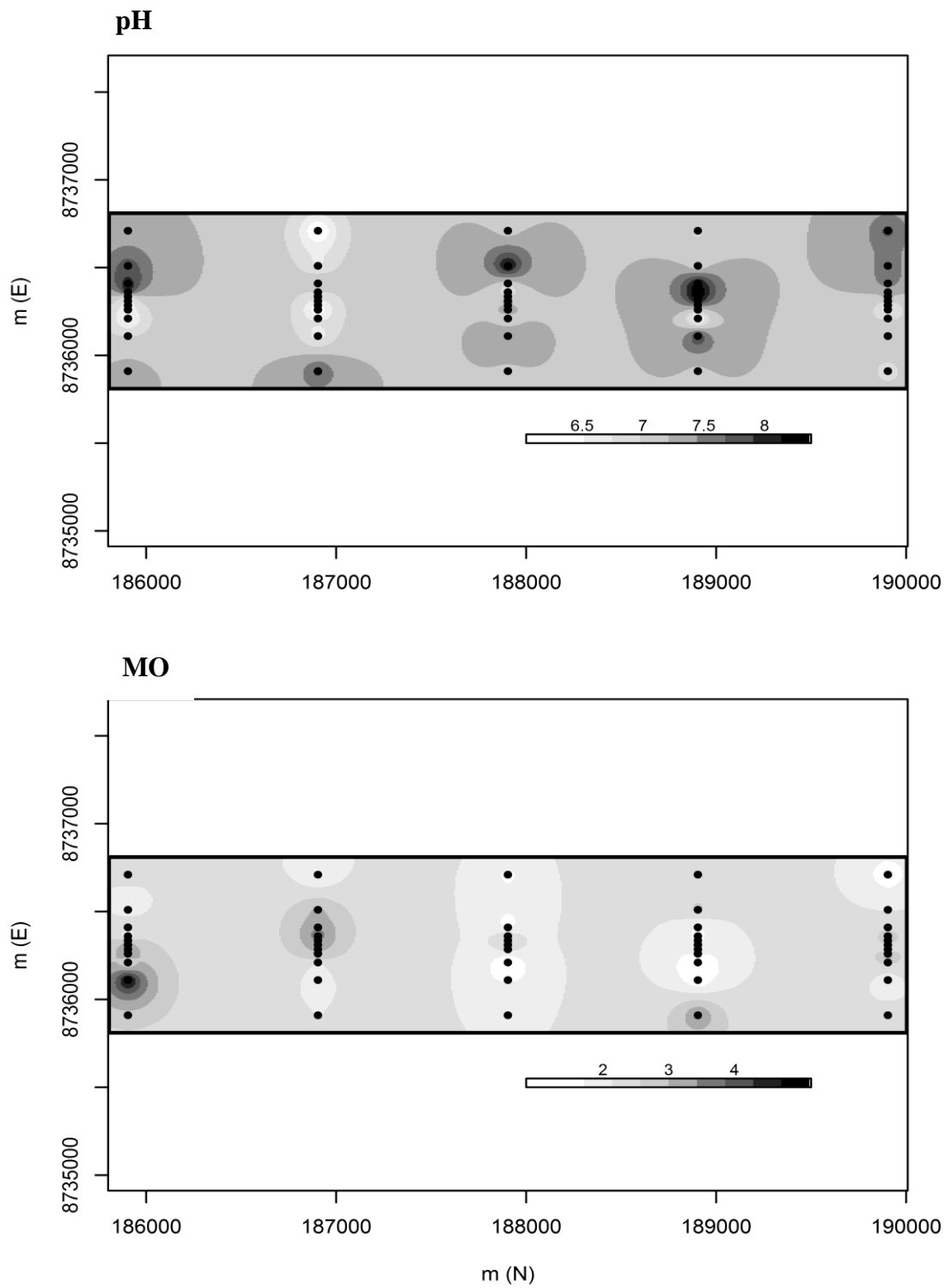


Figura 1. Mapas de distribuição espacial de pH e Matéria Orgânica (MO) em uma zona naturalmente contaminada por metais pesados no Platô de Irecê, Bahia.

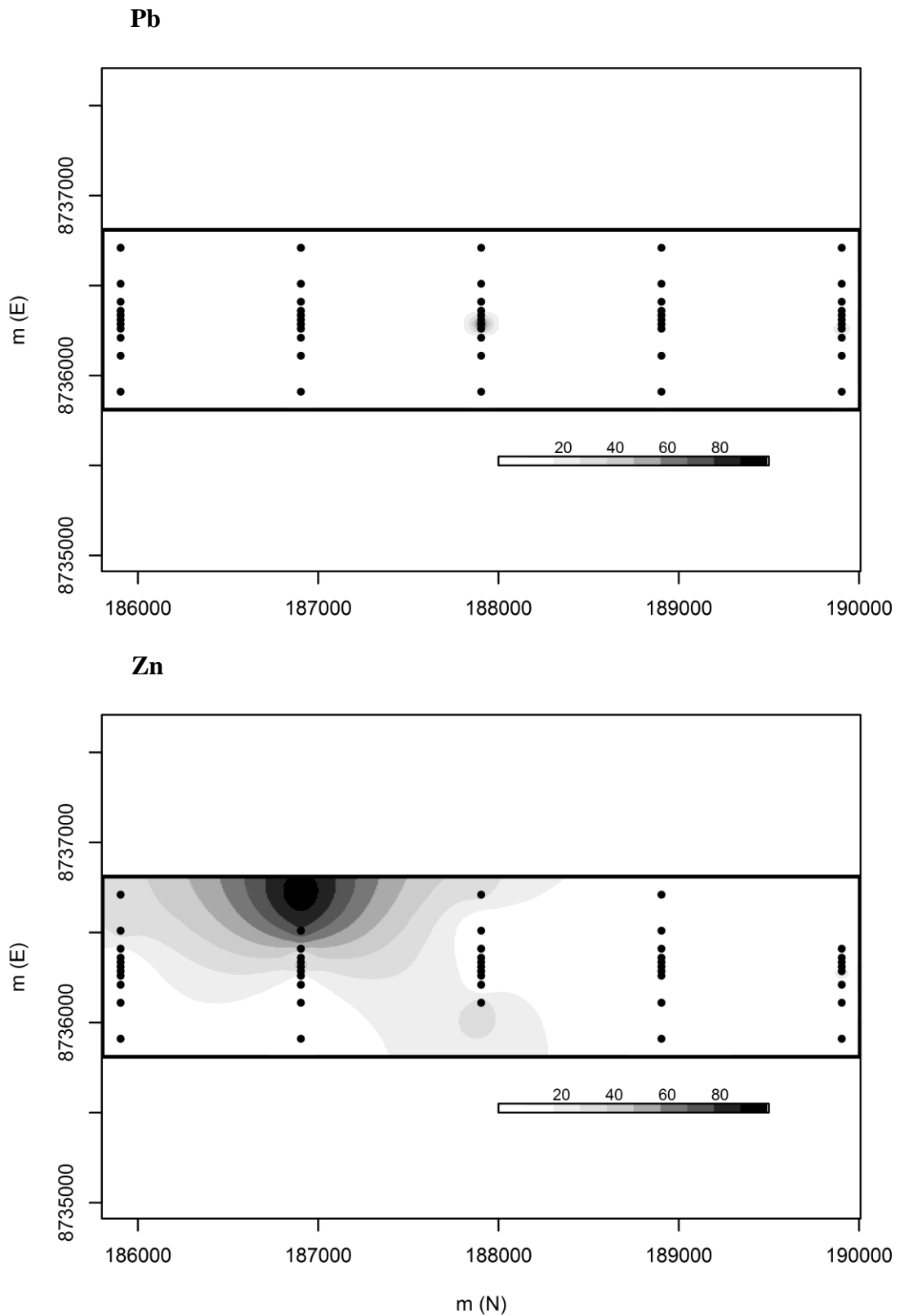
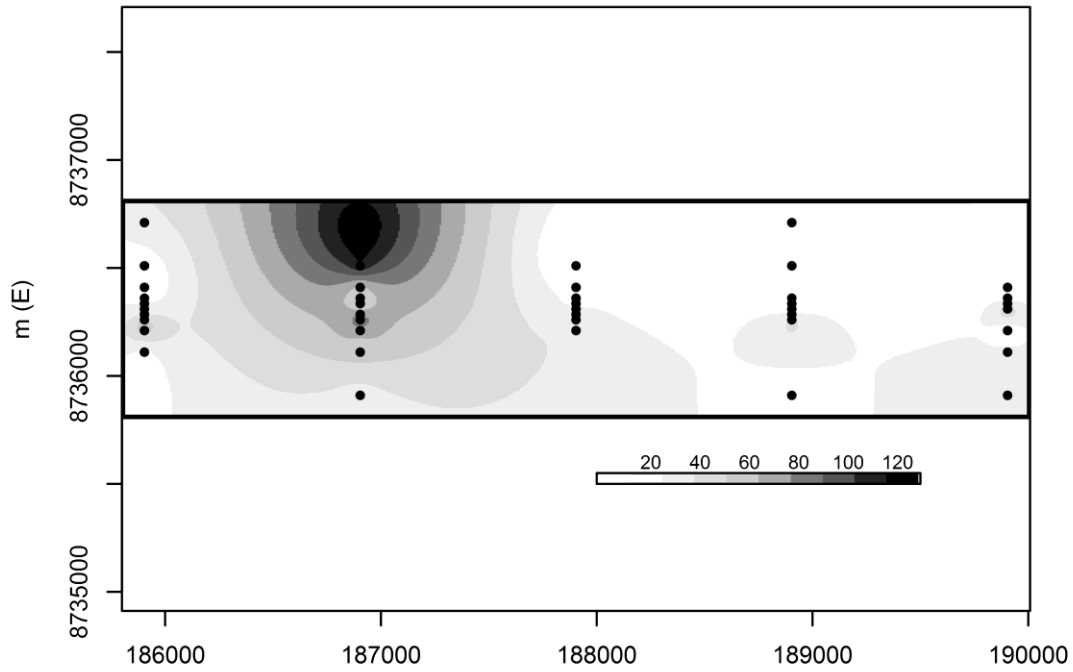


Figura 2. Mapas de distribuição espacial de Pb e Zn disponível em uma zona naturalmente contaminada por metais pesados no platô de Irecê, Bahia.

Mn



Cu

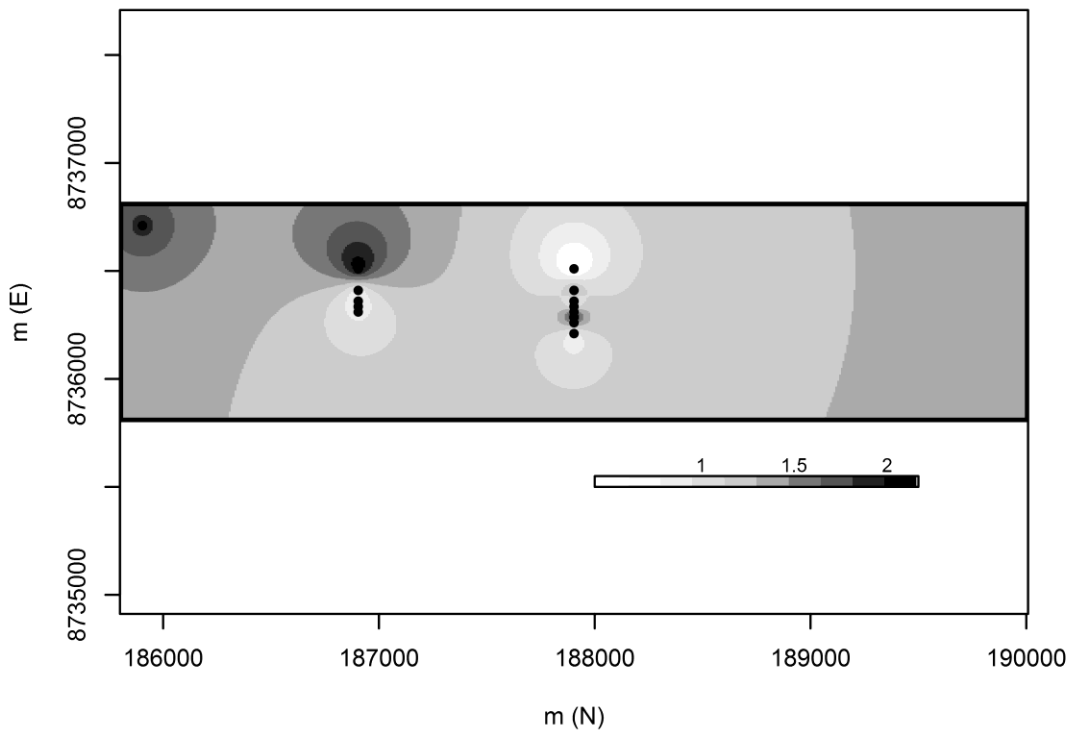


Figura 3. Mapas de distribuição espacial de Mn e Cu disponível em uma zona naturalmente contaminada por metais pesados no platô de Irecê Bahia.

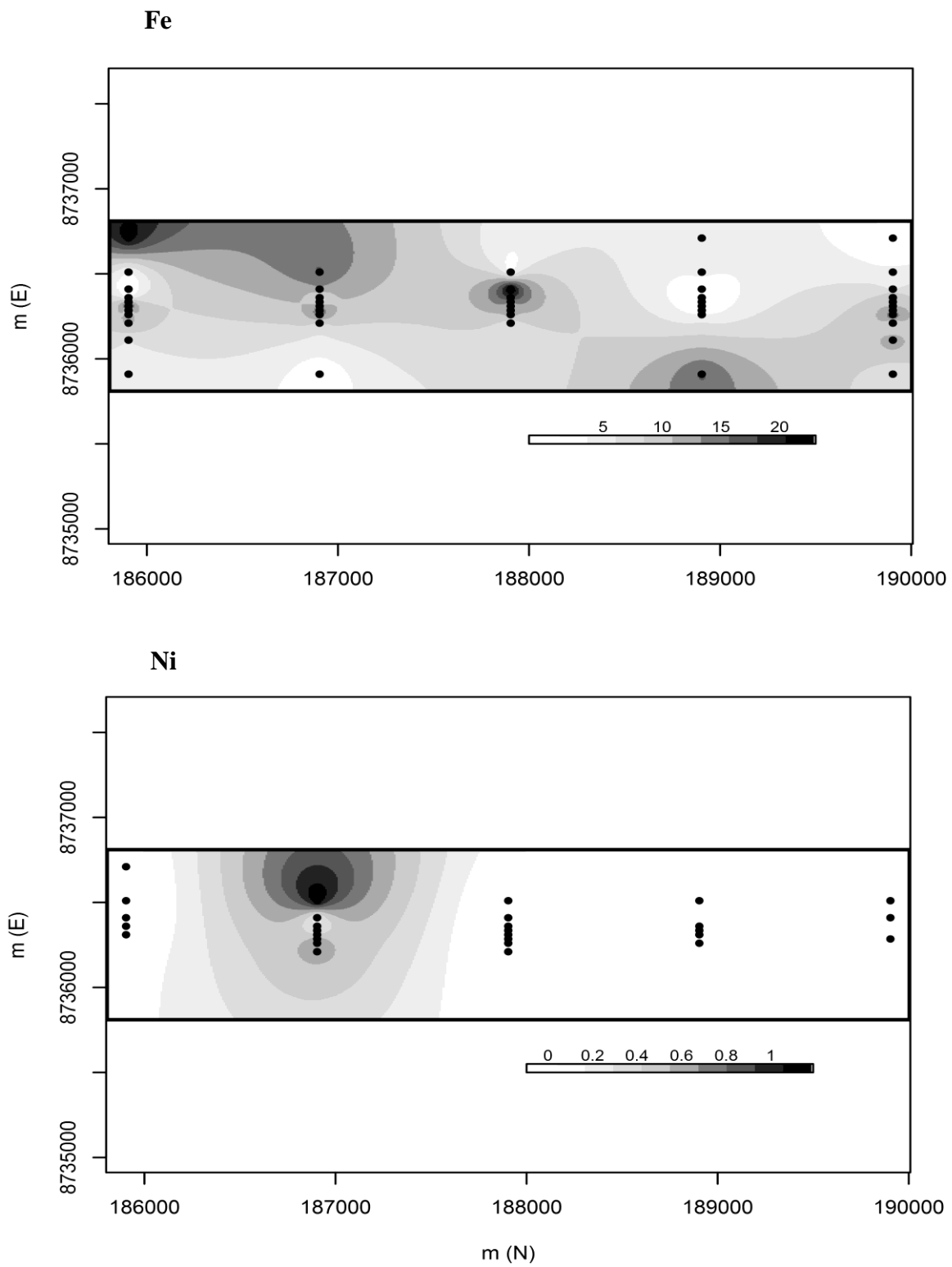


Figura 4. Mapas de distribuição espacial de Fe e Ni disponível em uma zona naturalmente contaminada por metais pesados no platô de Irecê Bahia.

4. CONCLUSÃO

O pH foi o atributo que determinou a distribuição espacial da maioria dos metais pesados, uma vez que sua distribuição esteve relacionada com maior disponibilidade de alguns elementos traços.

5. REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, 3 ed. Springer. 2013. 613p.

ANJUM, N.A.; SINGH, H.P.; et.al. Too much is bad-an appraisal of phytotoxicity of elevated plant-beneficial heavy metal ions. Environ Sci Pollu Res. doi: 10.1007/s11356-014-3849-9, 2014.

ARANDA, V.; COMINO, V. Soil organic matter quality in tree Mediterranean environments (a first barrier against desertification in Europe). Journal of Soil and Plant Nutrition, 14:743-760, 2014.

ATAPOUR, H.; AFTABI, A. The geochemistry of gossans associated with Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Rafsanjan, Kerman, Iran: Implications for exploration and environment. Journal of Geochemical Exploration 93:47-65, 2007.

ARTUR, A.G.; OLIVEIRA, D.P.; COSTA, M.C.G.; ROMERO, R.E.; SILVA, M.C.V.; FERREIRA, T.O. Variabilidade espacial de atributos químicos do solo, associada a micro relevo. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 18:141-149, 2014.

BERTOLANI, F.C.; VIEIRA, S.R. Variabilidade espacial da taxa de infiltração de água e da espessura do horizonte A, em um Argissolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes usos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.25, p.987-995, 2001.

BLANCHARD, R. Interpretation of leached outcrops: Nevada Bur Mines Bull 66. 1968. pp 196.

CAMBARDELLA, C.E.; MOORMAN, T.B.; NOVAK, J.M.; PARKIN, T.B.; KARLEN, D.L.; TURCO, R.F. & KONOPKA, A.E. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa soils. Soil Science Society American Journal, 58:1501-1511, 1994.

CHENG, B.Y.; FANG, W.T.; SHYU, G.S.; CHANG, T.K. Distribution of heavy metals in the sediments of agricultural fields adjacent to urban areas in central Taiwan. Paddy water and Environment, 11:343-351, 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB
Decisão de Diretoria nº045 de 2014 que dispõe sobre aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo-2014, em substituição aos valores orientadores de 2005. 2014.

CORÁ, J.E.; ARAÚJO, A.V.; PEREIRA, G.T.; BERALDO, J.M.G. Variabilidade espacial de atributos do solo para adoção do sistema de agricultura de precisão na cultura de Cana-de-açúcar. R. Bras. Ci. Solo, 28:1013-1021, 2004.

EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2. ed. Rio de Janeiro. 2011.

FENG, M.-H.; SHAN, X.-Q.; ZHANG, S.-Z.; WEN, B. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. Chemosphere, 59:939-949, 2005.

GONTIJO, I.; NICOLE, L.R.; PARTELLI, F.L.; BONOMO, R.; SANTOS, E.O.J. Variabilidade e correlação espacial de micronutrientes e matéria orgânica do solo com a produtividade da pimenta-do-reino. R. Bras. Ci. Solo, 36:1093-1102, 2012.

KHAN, W.; SARDAR, KHAN; KHAN, M.A.; QAMAR, Z.; WAQAS, M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants on plant nutrients, and associated health risk: a review. Environmental Science Pollution, 22:13772-13799, 2015.

LI, W.; XU, B.; SONG, Q.; LIU, X.; XU, J.; BROOKES, P.C. The identification of 'hotspots' of heavy metal pollution in soil-rice systems at regional scale in eastern China. Science of the total environment, 472:407-420, 2014.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. Soil Sci. Soc. Amer. J. 42:421-428, 1978.

LIU, X; WU, J; XU, J. Characterizing risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS. Environmental Pollution 141:257-264, 2005.

MENDES, A.M.S.; DUDA, G.P.; NASCIMENTO, C.W.A.; LIMA, J.A.G.; MEDEIROS, A.D.L. Acumulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14:791-796, 2010.

OLIVEIRA, I.A.; CAMPOS, M.C.C.; SOARES, M.D.R.; AQUINO, R.E.; MARQUES, J.; NASCIMENTO, E.P. Variabilidade espacial de atributos físicos em um Cambissolo Haplíco, sob diferentes usos na região sul do Amazonas. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:1103-1112, 2013.

QU, M.-K.; LI, W.D.; ZHANG, C.-H.; WANG, S.-Q.; YANG, Y.; HE, L.-Y. Source appointment of heavy metals in soil using Multivariate statistics and Geostatistics. *Pedosphere*, 23:437-444, 2013.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>. 2015.

RIBEIRO J.R.; DIGGLE, P.J. geoR: A package for geostatistical analysis. *R-NEWS*, Vol 1, No 2, 15-18, 2001.

SAXENA, I.; SHEKHAWAT, G.S. Nitric oxide (NO) in alleviation of heavy metal induced phytotoxicity and its role in protein nitration. A review. *Nitric Oxide* 32:13–20, 2013.

SILVA, T.O.; MENEZES, R.S.C. Disponibilidade de micronutrientes catiônicos em solo arenoso após adubação orgânica. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, 5:328-335, 2010.

TRANGMAR, B.B.; YOST, R.S.; UEHARA, G. Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. *Adv. Agron.*, 38:54-94, 1985.

WARRICK, A.W.; NIELSEN, D.R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel, D. (ed) *Applications of soil physics*. New York, Academic Press, 1980. p. 319-344.

WEAST, R.C. Handbook of chemistry and physics, 64ed. Boca Raton, CRC Press. 1984.

WEBSTER, R.; OLIVER, M. Geostatistics for Environmental Scientists. England, John Wiley & Sons. 2007. 330p

XIE, Y.; CHEN, T.-B.; LEI, M.; YANG, J.; GUO, Q.-J.; SONG, B.; ZHOU, X-Y. Spatial distribution of soil heavy metals pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis.

CAPÍTULO 3. REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS E FUNGOS MICORRÍZICOS ARBUSCULARES EM SOLOS AFETADOS POR UM GOSSAN NO PLATÔ DE IRECÊ, BAHIA

RESUMO

A contaminação por metais pesados pode ocorrer naturalmente ou por via induzida, sendo a primeira pouco recorrente. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da interação entre resíduos orgânicos e fungos micorrízicos arbusculares (FMA) na disponibilidade e absorção de metais pesados por plantas de feijoeiro, em um solo naturalmente contaminado no Platô de Irecê, Bahia. Foi utilizado um delineamento experimental inteiramente casualizado e os tratamentos distribuídos em esquema fatorial 3x3 com 5 repetições; constituindo-se de 2 materiais orgânicos (composto de casca cacau e composto oriundo de resíduos do restaurante universitário da UESC) aplicados a uma dose de 3 g de carbono orgânico por kg de solo; de duas espécies de FMA (*Rhizofagus clarus* e *Scutellospora calospora*) com os respectivos controles, aplicados a uma dose de 6,5 esporos por kg de solo. Foram analisados a biomassa seca da raiz e parte aérea, foram determinados os teores de Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, utilizados anova e o teste de Scott Knott. Os resultados obtidos permitem concluir que os FMA, em combinação com fontes orgânicas, têm potencial para reduzir a absorção de metais pesados e que os FMA foram eficientes em reduzir a absorção de Pb, Zn e Mn na parte aérea do feijoeiro.

Palavras-chave: Composto de Cacau, Chumbo, Zinco

ABSTRACT

The heavy metal contamination may occur naturally or induced, however the first one is rare. Thus, the objective of this study was to evaluate the effect of interaction between organic waste and arbuscular mycorrhiza fungi (AMF) in the availability and uptake of heavy metals by plants in a soil naturally contaminated in Plateau of Irecê, Bahia. The experiment consisted of a completely randomized design and treatments arranged in a 3x3 factorial scheme with five replications; constituting two types of organic materials (Cocoa husk compost and Organic residue of University restaurant compost) applied at a dose of 3 g of organic carbon per kg of soil; Two species of AMF (*Rhizofagus clarus* e *Scutellospora calospora*) applied at a dose of 6.5 spores per kg of soil with the respective controls. Dry weight of root and shoot were analyzed, it was determined Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn; Anova and Scott-Knott test were used. The results showed that AMF, in combination with organic amendments, have potential to reduce heavy metal absorption and that FMA were efficient in Pb, Zn and Mn reduction in beans shoots.

Keywords: Cocoa Compost, Lead, Zinc

1. INTRODUÇÃO

A deposição no solo de materiais com altos teores de metais pesados tem contribuído grandemente com a poluição de áreas e degradação da qualidade de vida das comunidades afetadas. Os metais pesados são definidos como materiais com peso específico superior a 5 g cm^{-3} (KHAN, 2015; WEAST, 1984). No entanto, nem todos os solos contaminados por esses elementos são produto da ação antrópica, pois solos desenvolvidos a partir de materiais litogênicos com altos teores de metais pesados também apresentam uma contaminação natural, apesar da sua pouca ocorrência na natureza. Solos derivados de rochas, como calcário e fosforita, ou de depósitos de minérios como os Gossan estão dentre dos mais recorrentes (ALLOWAY, 2013). Os gossans são definidos como massas de materiais residuais de oxihidróxidos de Fe, são produto da oxidação de depósitos de sulfetos, principalmente de pirritas (BLANCHARD, 1968; ATAPOUR & AFTABI, 2007).

De forma geral, as estratégias de remediação estão focalizadas na diminuição da disponibilidade de metais pesados. A disponibilidade de metais pesados depende das suas interações com diferentes atributos no solo como o pH, matéria orgânica, óxidos de Fe, Mn e Al, partículas de argila (YOUNG, 2013). Portanto, o uso de técnicas que alterem os valores de pH e a adição de matéria orgânica têm sido amplamente utilizadas na remediação de solos contaminados por metais pesados, como o uso de calagem, resíduos de culturas ou uso de *biochar* (FUENTE et al., 2011; KARALIC et al., 2013; LU et al., 2015).

De forma geral, o uso de produtos orgânicos para remediação está limitado pela presença de contaminantes que esses resíduos apresentam, uma vez que a adição de materiais orgânicos pode aumentar a mobilidade e lixiviação de metais pesados (CLEMENTE et al., 2010). Porém, BUSINELLI et al. (2009) indicam os resíduos orgânicos tendem, de forma geral, a incrementarem os teores totais de metais pesados no solo, diminuem sua disponibilidade, contribuindo assim com a melhor qualidade do solo.

Apesar dos resultados positivos da adição de resíduos orgânicos na diminuição da disponibilidade de metais pesados, o uso de microrganismos em associação com plantas tem despertado grande interesse. Dentre desses microrganismos, destacam-se os fungos micorrízicos arbusculares (FMA) que formam o tipo mais comum de micorriza, já que se associa com mais do 80% das plantas, sendo considerada uma das simbioses mais antigas do planeta (TAYLOR et al., 1995; SMITH & READ, 2008). Portanto, devido à coevolução com as plantas, esses microrganismos conferem tolerância contra diversos tipos de estresses, tanto bióticos como abióticos, como pode ser o caso da presença de altos teores de metais pesados no solo, pois existem espécies de FMA adaptadas a condições de poluição por metais pesados (WEISSENHORN & LEYVAL, 1993). Os FMA promovem uma menor absorção desses elementos nos tecidos das plantas (WEISSENHORN et al., 1995; ANDRADE et al., 2010; GARG & AGGARWAL, 2012), o que pode ser por efeito de diluição, efeito barreira, sequestro do metal dentro de suas estruturas (micélio, vesículas) e complexação de metais pela glomalina (GONZALES-CHAVES et al., 2004; KOLTAI & KAPULNIK, 2010). Não obstante, esta simbiose tem efeitos diferenciados por clone ou espécie hospedeira, pelo que efeitos diferenciados podem ser observados entre espécies de FMA (ORLOWSKA, 2005).

Esta simbiose em associação com a aplicação de resíduos orgânicos tem resultado em efeitos sinérgicos na fitoestabilização e fitoextração de metais pesados no solo (WANG ET AL., 2013). Portanto, são necessárias pesquisas que promovam o uso de um manejo integrado da remediação onde não seja utilizada apenas uma técnica para remediar os solos. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da interação entre resíduos orgânicos e FMA na remediação de solos naturalmente contaminados por metais pesados no Platô de Irecê, Bahia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Localização e Coleta de solo

O experimento foi realizado em casa de vegetação, nas instalações da Universidade Estadual de Santa Cruz – Ilhéus, Bahia.

O solo utilizado no experimento foi coletado no Platô de Irecê a uma profundidade de 20-30 cm, em uma zona previamente caracterizada como naturalmente contaminada por metais pesados (PAIVA, 2010), no ponto central de um gossan. A região de coleta localiza-se no município de Lapão, com altitude média de 740 m e coordenadas UTM de referência de 187935 e 8736346, zona 24S. O solo foi previamente peneirado em malha de nylon de 2 mm para a caracterização química e apresentou as seguintes características: 6,32 de pH (H₂O 1:2,5); 2,22 dag kg⁻¹ de Matéria Orgânica (Walkley-Black); 27,6 mg L⁻¹ de P-rem; 51,2 mg dm⁻³ de P; 330 mg dm⁻³ de K; 8,26 cmol_c dm⁻³ de Ca; 2,44 de Mg; 2,60 mg dm⁻³ de Cu; 8 mg dm⁻³ de Fe; 21,45 mg dm⁻³ de Zn; 0,87 mg dm⁻³ de Ni; 0,26 mg dm⁻³ de Cd e 35,33 mg dm⁻³ de Pb (Melich-1). Esse mesmo solo, segundo Paiva (2010), apresenta teores totais de Mn de 1611,18 mg kg⁻¹; Zn de 1108,4 mg kg⁻¹; Pb de 5743,5 mg kg⁻¹; Ni de 39,1 mg kg⁻¹; Cd de 2,4 mg kg⁻¹ e Cu de 147,4 mg kg⁻¹.

2.2. Condução do experimento

O feijão comum var. carioca foi utilizado em razão da alta participação desta cultura na região onde o solo foi coletado. Foram semeadas quatro sementes por cada vaso fechado de 10 kg de solo (peneirado a 4 mm) e aos 10 dias foi feito o desbaste, ficando duas plantas por vaso.

A irrigação das plantas foi feita com base na capacidade de campo dos solos, estimada pelo método de pesagem de vasos. A irrigação foi feita cada vez que as variações chegavam aos 80 % da capacidade de campo, para evitar a saturação dos vasos e condições anaeróbicas que podem produzir efeitos tóxicos na planta.

As espécies de fungos micorrízicos arbusculares selecionadas foram *Rhizofagus clarus* (A5) e *Scutellospora calospora* (A80); as duas espécies foram

obtidas a partir da coleção de Fungos Micorrízicos arbusculares da Embrapa Agrobiologia (COFMEA).

Os materiais orgânicos utilizados foram procedentes da decomposição dos resíduos orgânicos (Compostagem) do Restaurante Universitário da Universidade Estadual de Santa Cruz e o da casca de Cacau (Obtido de uma fazenda local), ambos compostos foram secos ao ar e peneirados em malha de nylon de 4 mm para seu uso em vasos e a 2 mm para a caracterização química. Os atributos químicos destes compostos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Atributos químicos de compostos orgânicos utilizados para remediação de solos naturalmente contaminados por metais pesados do Platô de Irecê, Bahia

| Composto/ Atributos químicos | Composto do Restaurante Universitário | Composto a partir da casca do cacau |
|---|--|--|
| C orgânico (%) | 9,63 | 10,29 |
| N (%) | 1,15 | 1,17 |
| P (%) | 9,63 | 0,11 |
| K (%) | 0,60 | 0,5 |
| Na (mg kg ⁻¹) | 734,06 | 218,46 |
| Ca (%) | 16,47 | 26,95 |
| Mg (%) | 1,06 | 4,03 |
| Fe (mg kg ⁻¹) | 20159 | 8604,5 |
| Cu (mg kg ⁻¹) | 31,15 | 17,5 |
| Mn (mg kg ⁻¹) | 642,75 | 237,95 |
| Zn (mg kg ⁻¹) | 132,8 | 67,0 |
| Cd (mg kg ⁻¹) | 3,62 | 4,22 |
| Cr (mg kg ⁻¹) | 30,5 | 23,35 |
| Ni (mg kg ⁻¹) | 25,75 | 15,3 |
| Pb (mg kg ⁻¹) | 24,5 | 1,25 |

2.3. Delineamento experimental

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado e os tratamentos distribuídos em esquema fatorial 3x3 com 5 repetições; constituindo-se de 2 materiais orgânicos (Composto de cacau e Composto do R.U.) aplicados a uma

dose de 3 g de Carbono orgânico por kg de solo, equivalente a 6 t ha⁻¹, além da testemunha; de duas espécies de micorrizas com os respectivos controles, aplicados a uma dose de 6,5 esporos por kg de solo e do tratamento testemunha.

A colheita das plantas foi feita quando se atingiu o florescimento. Foram separadas raiz e parte aérea. A parte aérea foi lavada em água deionizada, seca em estufa (70°C) e depois pesada. As raízes foram cuidadosamente removidas dos vasos e posteriormente determinou-se a massa seca.

As amostras de tecido vegetal (parte aérea e raiz) foram digeridas em triplicata em bloco digestor, utilizando 5 mL de HNO₃, incluindo provas em branco. Finalmente, a amostra foi diluída em um volume conhecido e levada para as leituras de Cu, Ni, Pb, Fe, Mn e Zn por espectrometria de plasma de emissão atômica (ICP-OES).

As avaliações de presença de fungos micorrízicos arbusculares (FMA) foram feitas nas raízes. Para a determinação dos FMA, fez-se descoloração de raízes com KOH a 10%. Foi utilizado o peróxido de hidrogênio (100 ml l⁻¹) para uma adequada descoloração e visualização eficiente das estruturas fúngicas. Em seguida, as raízes passaram por um processo de acidificação (HCl 50 ml l⁻¹) e pigmentação com tinta de caneta (VIERLIGH, 1998). Finalmente, as raízes foram observadas ao microscópio para se contabilizar a colonização.

2.4. Análise estatística

Os dados foram submetidos a análise de variância, teste F e as médias entre tratamentos comparadas pelo teste de Skott-Knott a 95% de confiança. Da mesma forma foi comparada a colonização.

As análises estatísticas e gráficas foram feitos no programa estatístico R (R CORE TEAM, 2015)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Biomassa

Os resultados de produção de biomassa da parte aérea e raízes são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Para a parte aérea, não foi observada uma interação significativa ($p>0,05$), entre os resíduos utilizados e a espécie de micorriza avaliada, apresentando apenas efeito significativo para a aplicação de resíduos orgânicos. Observa-se que não houve diferenças significativas entre o composto de cacau e o controle. No entanto, os tratamentos aplicados com o composto do restaurante universitário (RU) foram significativamente inferiores ao controle, indicando que a aplicação deste composto não é apropriada na acumulação de biomassa por parte do feijão. De forma semelhante Estupiñan-Fernandez (2013), estudando os efeitos da aplicação de resíduos da produção de cana-de-açúcar não reportou diferenças significativas entre tratamentos de aplicação e o controle para a biomassa da parte aérea. No entanto, Santos et al., (2001) estudando os efeitos de três compostos orgânicos (Galinha, Bovino e Caprino) reportou diferenças significativas entre os três tratamentos, sendo o composto de galinha o que apresentou melhores resultados na produção de biomassa. Os autores indicaram que esse efeito foi devido a contribuição com a nutrição de P, aumento de saturação de bases e da CTC no solo.

Por outro lado, para a produção de matéria seca da raiz, foram observadas interações significativas ($p<0,05$) entre a aplicação de composto orgânico e as espécies de fungos micorrízicos arbusculares estudados (Figura 2). De todos os tratamentos, a interação entre *Rhizofagus clarus* e o composto de cacau foi significativamente ($p<0,05$) superior indicando que a aplicação conjunta produz uma maior quantidade de raízes o que além de proporcionar um efeito de diluição na acumulação de metais pesados.

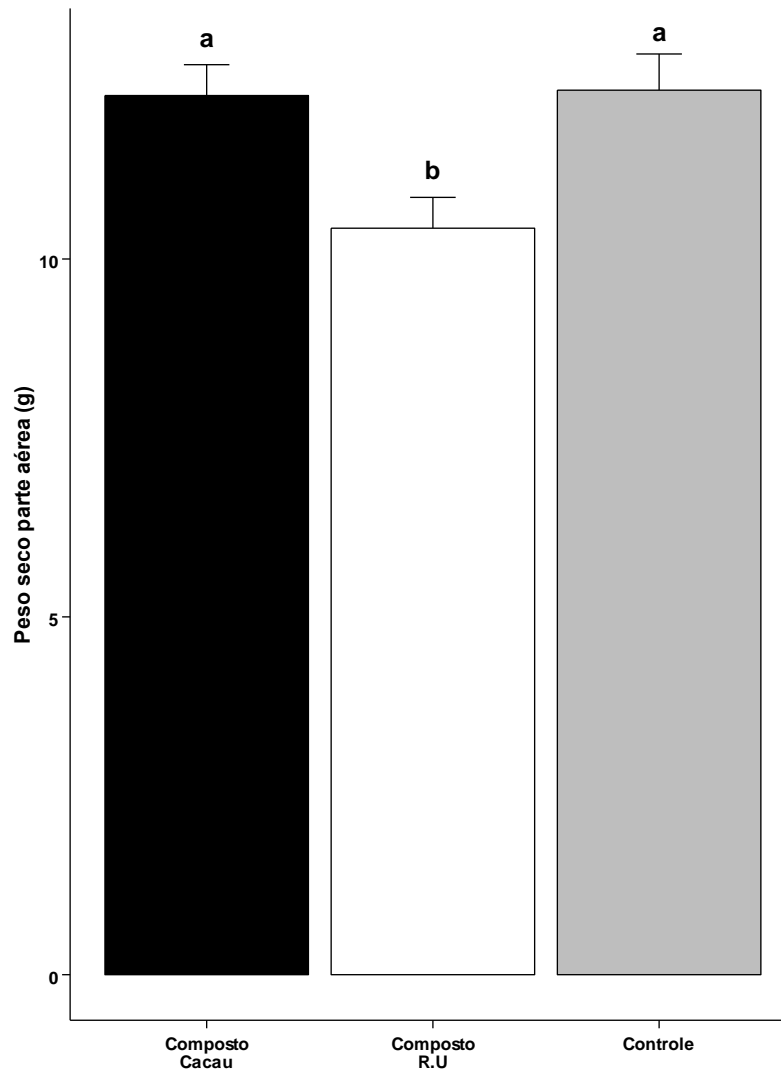


Figura 1. Peso seco da parte aérea de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) com aplicação de composto de cacau, composto do R.U. e o Controle. Barras de erro em colunas referem-se ao erro padrão. Barras com letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre Compostos aplicados.

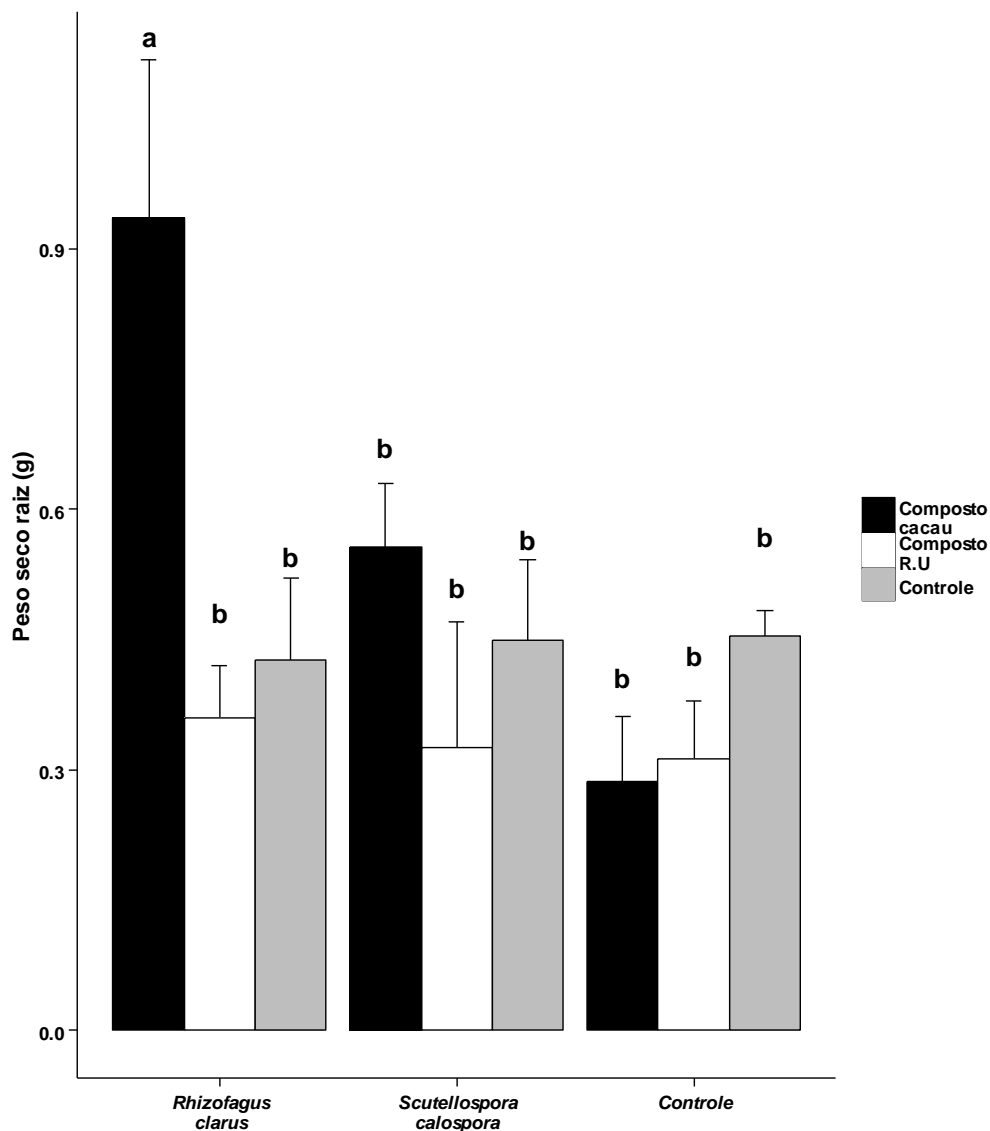


Figura 2. Peso seco da raiz de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) com aplicação conjunta de espécies de micorrizas (*Rhizofagus clarus* e *Scutellospora calospora*) e os Compostos (Composto de cacau e composto do R.U) com seus respectivos controles. Barras de erro em colunas referem-se ao erro padrão. Barras com letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tratamentos.

Também, de forma geral, os FMA são amplamente reconhecidos como agentes que ajudam as plantas a tolerar estresses de tipo abiótico como a falta de água ou metais pesados (Folli-Pereira et al., 2012). De forma geral, a associação tem efeitos positivos na produção e massa seca das plantas, Golliner et al. (2011), em um experimento de 40 anos testou a relação entre os FMA e diferentes tipos

de fertilização dentro dessas a orgânica, indicando que a adição de matéria orgânica e FMA em conjunto, aumentou as produtividades de grão de centeio (*Secale cereale*). Da mesma forma, Alguacil et al. (2008) aplicaram torta seca de oliveira em associação com FMA, espécie *Glomus mosseae* e observaram aumento da massa seca da mamona.

3.2. Colonização

Para a colonização não houve interação significativa ($p > 0,05$) entre o composto e a espécie de FMA utilizada, e apenas a aplicação de FMA se mostrou como significativa ($p < 0,05$), resultando em efeitos diferenciados por espécie de FMA.

Na Figura 3, observa-se que *Rhizofagus clarus* apresentou maiores valores de colonização em relação à *Scutellospora calospora*, indicando que é uma espécie com maior afinidade com a planta de feijão em comparação a outra espécie de FMA. Estas variações entre cepas também foram observadas por Orłowska et al. (2005) e Alguacil et al. (2011) quando avaliaram diferentes espécies de fungos micorrízicos arbusculares em solos contaminados por metais pesados, onde foram observadas diferenças significativas entre essas espécies quando variaram as condições ambientais e hospedeiros utilizados.

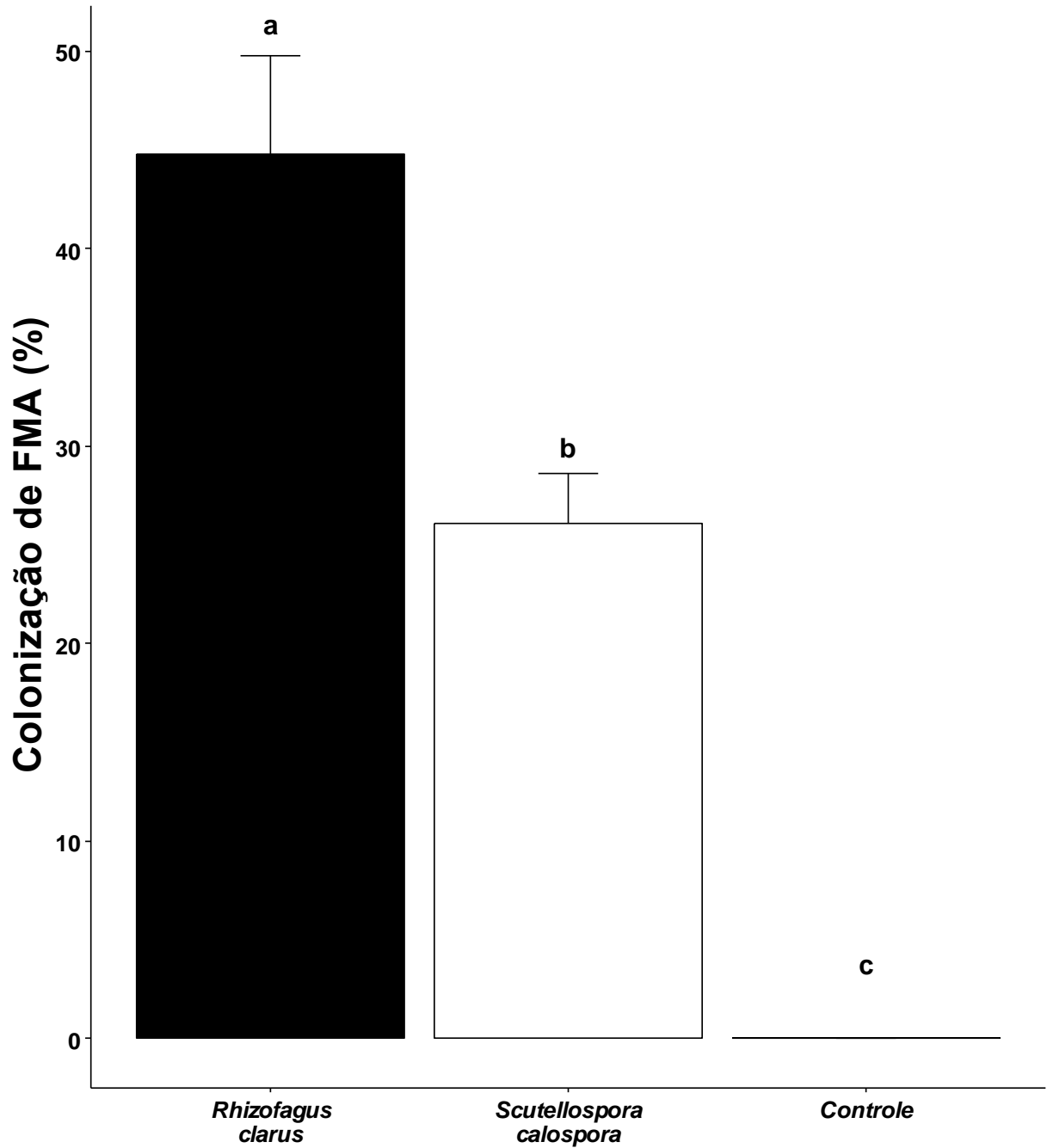


Figura 3. Colonização de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) com inoculação com *Rhizofagus clarus*, *Scutellospora calospora* e sem inoculação (Controle). Barras de erro em colunas referem-se ao erro padrão. Barras com letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as espécies de FMA.

3.3. Metais pesados na raiz e na parte aérea do feijoeiro

Os teores de Cu, Fe, Pb e Zn na raiz do feijoeiro, não apresentaram diferenças significativas ($p>0,05$) entre os tratamentos aplicados. No entanto, Mn e Ni apresentaram interação significativa entre a aplicação de composto e inoculação de FMA, indicando um efeito sinérgico (Tabela 2). Observa-se que, de forma geral, os tratamentos com inoculação de FMA tiveram menor absorção tanto de Mn quanto de Ni.

Dentre os tratamentos com *Rhizofagus clarus*, o menor teor de Mn ($122,7 \text{ mg kg}^{-1}$) foi observado no tratamento controle, sem aplicação de composto orgânico. Já para o Ni, os menores valores foram obtidos com o uso de composto de cacau, com $4,63 \text{ mg kg}^{-1}$.

Com a utilização do *Scutellospora calospora* não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos, tanto para Mn quanto para Ni.

Tabela 2. Teores de Mn e Ni nas raízes de plantas de feijão com aplicação de compostos orgânicos e fungos micorrízicos arbusculares

| Elemento | Compostos | <i>Rhizofagus clarus</i> | <i>Scutellospora calospora</i> | Controle |
|----------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------|
| Mn (mg kg^{-1}) | Composto R.U | 213,9 ^b | 165,9 ^c | 228,1 ^b |
| | Composto Cacau | 194,7 ^b | 109,1 ^c | 368,5 ^a |
| | Controle | 122,7 ^c | 137,3 ^c | 317,1 ^a |
| Ni (mg kg^{-1}) | Composto R.U | 7,32 ^a | 5,06 ^b | 6,20 ^b |
| | Composto Cacau | 4,63 ^c | 5,99 ^b | 6,24 ^b |
| | Controle | 5,18 ^b | 5,23 ^b | 7,11 ^a |

Não foi observada interação significativa ($p>0,05$) nos teores de metais pesados na parte aérea entre os compostos e as espécies de FMA estudadas para a maioria dos elementos, exceto para o Mn.

Os teores de Fe e Ni não apresentaram diferenças significativas ($p>0,05$) em nenhum dos tratamentos, por essa razão, não constam nas tabelas de dados.

Dentre os tratamentos aplicados com compostos orgânicos, as plantas com composto de casca de cacau, juntamente com o controle, apresentaram menores teores de Cu (1,89 e 1,76 mg kg⁻¹, respectivamente) e Zn (38,95 e 32,98 mg kg⁻¹, respectivamente) em relação ao composto do R.U. (2,41 mg kg⁻¹ de Cu e 45,72 mg kg⁻¹ de Zn).

Observa-se que os tratamentos aplicados com composto de cacau não apresentaram diferenças significativas em relação ao controle, indicando que este composto não proporcionou a menor absorção de Cu e Zn na parte aérea nas plantas de feijão. Em contrapartida, os tratamentos com a aplicação do composto de RU foram os tratamentos com maiores concentrações destes elementos na parte aérea. Estes resultados podem ser explicados pelos altos valores de Cu e Zn no Composto de RU em relação ao composto da casca de cacau (Tabela 1). Os compostos orgânicos têm uma tendência de diminuir o teor absorvido de metais pesados, devido à complexação desses elementos com os ácidos húmicos (ALLOWAY, 2013).

A inoculação de FMA foi eficiente na diminuição da absorção de Pb e Zn pela parte aérea do feijoeiro, já que os teores de Pb e Zn foram significativamente menores em relação ao controle, indicando que a aplicação destes fungos pode ser de grande ajuda na remediação e tolerância de metais pesados. Não obstante, os teores absorvidos de Cu, foram maiores quando inoculados com *Rhizofagus clarus* em comparação ao controle e ao *Scutellospora calospora*.

Tabela 3. Teor de Cu e Zn na parte aérea do feijoeiro com utilização de compostos orgânicos em solos naturalmente contaminados por metais pesados do Platô de Irecê, Bahia

| Elemento | Compostos | | |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Composto R.U. | Composto Cacau | Controle |
| Cu (mg kg ⁻¹) | 2,4 ^{a*} | 1,9 ^b | 1,8 ^b |
| Zn (mg kg ⁻¹) | 45,7 ^a | 39,0 ^b | 33,0 ^b |

*Letras diferentes nas linhas indicam diferenças significativas pelo teste de Scott Knott (p<0,05)

Tabela 4. Teor de Cu, Pb e Zn na parte aérea do feijoeiro com inoculação de FMA em solos naturalmente contaminados por metais pesados do Platô de Irecê, Bahia

| Elemento | Fungos micorrízicos arbusculares | | |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| | <i>Rhizofagus clarus</i> | <i>Scutellospora calospora</i> | Controle |
| Cu (mg kg ⁻¹) | 2,43 ^{a*} | 1,89 ^b | 1,79 ^b |
| Pb (mg kg ⁻¹) | 2,26 ^b | 2,48 ^b | 3,32 ^a |
| Zn (mg kg ⁻¹) | 37,03 ^b | 36,22 ^b | 44,45 ^a |

*Letras diferentes nas linhas indicam diferenças significativas pelo teste de Scott Knott (p<0,05)

Para Mn na parte aérea do feijoeiro, foi observada interação significativa (p<0,05) entre a aplicação de compostos orgânicos e inoculação de FMA. Os resultados dos teores médios deste elemento por tratamento aplicado são apresentados na Tabela 5. Observa-se a eficiência dos FMA na diminuição da absorção do Mn na parte aérea da planta em relação ao tratamento controle, não havendo diferenças significativas entre as espécies de FMA.

Tabela 5. Concentração de Mn na parte aérea do feijoeiro com aplicação de compostos orgânicos e inoculação de FMA em solos naturalmente contaminados por metais pesados do Platô de Irecê, Bahia

| Compostos/ FMA | <i>Rhizofagus clarus</i> | <i>Scutellospora calospora</i> | Controle |
|----------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------|
| Composto R.U | 79,02 ^c | 65,30 ^c | 154,90 ^a |
| Composto Cacau | 79,02 ^c | 52,68 ^c | 149,70 ^a |
| Controle | 68,36 ^c | 76,62 ^c | 98,26 ^b |

*Letras diferentes indicam diferenças significativas pelo teste de Scott Knott (p<0,05)

A partir dos resultados apresentados é possível inferir que os FMA, de forma geral, diminuem o teor absorvido de metais pesados em plantas, como foi demonstrado anteriormente por WEISSEHORN et al. (1995), em casa de vegetação com milho; ANDRADE et al., (2010), em café e GARG & AGGARWAL (2012), trabalhando com guandu. Os FMA têm diferentes mecanismos pelos quais reduzem a absorção de metais para as plantas como efeito barreira, acumulação nas vesículas e complexação de metais devido a produção de glomalina (GONZALES-CHAVES et al., 2004; KOLTAI & KAPULNIK, 2010), além da

capacidade do micélio extraradicular dos FMA de acumular até 20 vezes mais de metais pesados em comparação as raízes da planta, como foi demonstrado por Janouska et al. (2006) em plantas de tabaco.

4. CONCLUSÃO

Os FMA, em combinação com fontes orgânicas, têm potencial para reduzir a absorção de metais pesados.

Os FMA foram eficientes em reduzir a absorção de Pb, Zn e Mn na parte aérea do feijoeiro.

5. REFERÊNCIAS

ALGUACIL, M.M.; TORRECILLAS, E.; CARAVACA, F.; FERNÁNDEZ, D.A.; AZCÓN, R.; ROLDÁN, A. The application of an organic amendment modifies the arbuscular mycorrhizal fungal communities colonizing native seedlings grown in a heavy-metal-polluted soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 43:1498-1508, 2011.

ALLOWAY, B.J. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway BJ (Ed). *Heavy metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 3 ed. Springer. 2013. pp 11-50.

ANDRADE, S.A.L.; SILVEIRA, A.P.D.; MAZZAFERA, P. Arbuscular mycorrhiza alters metal uptake and the physiological response of *Coffea Arabica* seedlings to increasing Zn and Cu concentrations in soil. *Science of Total Environment* 408:5381-5391, 2010.

ATAPOUR, H.; AFTABI, A. The geochemistry of gossans associated with Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Rafsanjan, Kerman, Iran: Implications for exploration and environment. *Journal of Geochemical Exploration* 93:47-65, 2007.

BLANCHARD, R. Interpretation of leached outcrops: Nevada Bur Mines Bull 66. 1968. 196f.

BUSINELLI, D.; MASSACCESI, L.; SAID-PULLICINO, D.; GIGLIOTTI, G. Long-term distribution, mobility and plant availability of compost-derived heavy metals in a landfill covering soil. *Science of the Total Environment*, 407:1426-1435.

CLEMENTE, R.; HARTLEY, W.; RIBY, P.; DICKINSON, N.M.; LEPP, N.W. Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a green waste compost mulch. *Environmental Pollution*, 158:1644–1651, 2010.

EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2. ed. Rio de Janeiro. 2011.

ESTUPIÑAN-FERNANDEZ, C.E.; GARZÓN-AMAYA, G.M.; FORERO-ULLOA, F. Efecto de la aplicación de tres dosis de cachaza al cultivo de fríjol (*Phaseolus vulgaris* L.) en Tunja, Boyacá. *Ciencia y Agricultura*, 10:67-79, 2013.

FOLLI-PEREIRA, M.S.; MEIRA-HADDAD, L.S.; BAZZOLLI, D.M.S; KASUYA, M.C.M. Micorriza arbuscular e a tolerância das plantas ao estresse. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 36:1663-1679, 2012.

FUENTE, C.; CLEMENTE, R.; MARTÍNEZ-ALCALÁ, I.; TORTOSA, G.; BERNAL, M.P. Impact of fresh and composted solid olive husk and their water-soluble fractions on soil heavy metal fractionation; microbial biomass and plant uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 186:1283-1289, 2011.

GARG, N.; AGGARWARL, N. Effect of mycorrhizal inoculations on heavy metal uptake and stress alleviation of *Cajanus cajan* (L.) Millsp. genotypes grown in cadmium and lead contaminated soils. *Plant Growth Regul*, 66:9-26, 2012.

GOLLINER, M.J.; WAGENTRISTLYield and arbuscular mycorrhizal of winter rye in a 40-year fertilization trial. *Agronomy for Sustainable Development*, 31:373-378, 2011.

GONZALEZ-CHAVEZ, M.C.; CARRILLO-GONZALEZ, R.; WRIGHT, S.F.; NICHOLS, K.A. The role of glomalin, a protein produced by arbuscular mycorrhizal fungi, in sequestering potentially toxic elements. *Environmental Pollution* 130:317-323, 2004.

KHAN, W.; SARDAR, KHAN; KHAN, M.A.; QAMAR, Z.; WAQAS, M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants on plant nutrients, and associated health risk: a review. *Environmental Science Pollution*, 22:13772-13799, 2015.

KARALIĆ, K.; LONČARIĆ, Z.; POPOVIĆ, B.; ZEBEC, V.; KEROVEC, D. Liming effect on soil heavy metals availability. *POLJOPRIVREDA*, 19:59-64, 2013.

KOLTAI, H.; KAPULNIK, Y. *Arbuscular mycorrhizas: Physiology and Function*. 2nd edition. Springer. 2010.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42:421–428, 1978.

LU, H.; LI, Z.; FU, S.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J. Effect of biochar in cadmium availability and soil biological activity in an Anthrosol following acid rain deposition and aging. *Water Air and Soil Pollution*, doi: 10.1007/s11270-015-2401-y. 2015.

ORŁOWSKA, E.; RYSZKA, P.; JURKIEWICZ, A.; TURNAU, K. Effectiveness of arbuscular mycorrhizal fungal (AMF) cepas in colonisation of plants involved in phytostabilization of zinc wastes. *Geoderma* 129:92–98. 2005.

PAIVA, A. de Q. Ocorrência natural de metais pesados em solos anômalos desenvolvidos ao longo de um gossan no Platô de Irecê, BA. In: PAIVA, A.Q. Solos carbonático-fosfáticos do Platô de Irecê, BA: gênese, mineralogia e geoquímica. 2010. 184f., f.110-133. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>. 2015.

SMITH, S.E.; READ, D. *Mycorrhizal Symbiosis*. Academic Press, 3ª Ed, 2008. p. 80.

TAYLOR, T.N.; REMY, W.; HASS, H.; KERP, H. Fossil arbuscular mycorrhizae from the Early Devonian. *Mycologia*, 87:560-573, 1995.

USEPA -UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Fev 2007. 30p. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> acessado em 15 de julho de 2014.

VIERHEILIG, H., COUGHLAN, A.P., WYSS, U., PICHE, Y. Ink and vinegar, a simple staining technique for arbuscular-mycorrhizal fungi. *Applied and Environmental Microbiology* 64: 5004–5007. 1998.

WANG, F.Y.; SHI, Z.Y.; XU, X.F.; WANG, X.G.; LI, Y.J. Contribution of AM inoculation and cattle manure to lead and cadmium phytoremediation by tobacco plants. *Environmental Science Process Impacts*, 15:794-801, 2013.

WEAST, R.C. *Handbook of chemistry and physics*, 64ed. Boca Raton, CRC Press. 1984.

WEISSENHORN, I., LEYVAL, C. Cd tolerant arbuscular mycorrhizal (AM) fungi from heavy metal polluted soils. *Plant Soil* 157:247-256. 1993

WEISSENHORN, I., LEYVAL, C., BELGY, G., BERTHELIN, J. Arbuscular mycorrhizal contribution to heavy metal uptake by maize (*Zea mays* L.) in pot culture with contaminated soil. *Mycorrhiza* 5:245-251. 1995.

YOUNG, S.D. *Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils*. In: Alloway BJ (Ed). *Heavy metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 3 ed. Springer. 2013. pp 51-95.

ZACCHINI, M., PIETRINI, F., MUGNOZZA, G.S., IORI, V., PIETROSANTI, L., MASSACCI, A. Metal tolerance, accumulation and translocation in poplar and willow clones treated with cadmium in hydroponics. *Water Air Soil Pollut.* 197: 23–34. 2009.

ZHUANG, P., YANG, Q., WANG, H., SHU, W. Phytoextraction of heavy metals by eight plant species in the field. *Water Air Soil Pollut.* 184, 235–242. 2007.