SCAP
SOCIEDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DE PORTUGAL

Concentração de As, Cu, Hg e Zn em solos e produtos agrícolas (*Brassica oleracea* L., *Lycopersicon esculentum* Mill e *Zea mays* L.) numa área industrial no NW de Portugal

Concentration of As, Cu, Hg and Zn in soil and agricultural products (*Brassica oleracea* L., *Lycopersicon esculentum* Mill e *Zea mays* L.) in an industrial area in NW of Portugal

Manuela Inácio[1], Orquídia Neves[2], Virgínia Pereira[1] e Eduardo e Silva[1]

[1] *GEOBIOTEC, Departamento de Geociências, Univerdade de Aveiro, E-mail: minacio@ua.pt, author for correspondence*
[2] *CEPGIST/CERENA, InstitutoSuperior Técnico, Universidade Técnica Lisboa*

Recebido/Received: 2013.03.01
Aceitação/Accepted: 2013.04.12

RESUMO

São vários os estudos que envolvem alguns poluentes em solos da área envolvente ao Complexo Químico de Estarreja (CQE), mas é desconhecida a sua transferência para os produtos agrícolas consumidos/usados pela comunidade local, tornando-se pois indispensável a sua avaliação. Neste trabalho, determinou-se a concentração em As, Hg, Cu, e Zn (EPPs - Elementos Potencialmente Perigosos) nos solos e na parte comestível da couve, do tomate e do milho recolhidos em hortas particulares na envolvente do CQE. Verificou-se que 46 %, 15 % e 11,5 % dos solos apresentam, respectivamente para o As, Cu e Hg, concentrações superiores aos valores permitidos na legislação canadiana para solos agrícolas. Nos produtos agrícolas verificou-se a tendência para as folhas da couve concentrarem mais As, Hg e Zn e o tomate mais Cu. Locais com teores considerados preocupantes devem continuar a ser investigados, alargando o estudo a outras culturas e hábitos alimentares para se estimar potenciais riscos para a saúde pública.

Palavras-chave- Contaminação, industria química, produtos agrícolas, solos

ABSTRACT

There are several studies with soil pollutants in the Estarreja Chemical Complex (CQE) area, but their transfer to agricultural products used / consumed by the local community is unknown, despite the importance of such research. In this study the concentration of As, Cu, Hg and Zn (PHEs- Potential Harmful Elements) was determined in soil and edible parts of cabbage, tomato and corn collected in private kitchen gardens surrounding the CQE. It was found that 46%, 15% and 11.5% of the soils present, respectively, As, Hg and Cu concentrations that exceed the Canadian law levels set for agricultural soils. There was a trend for cabbage leaves to concentrate more As, Hg and Zn and tomato more Cu.
The more concerned sites should be further investigated and the study extended to other foodstuffs and local diet habits to assess potential risks to public health.

Keywords - Contamination, chemical industry, agricultural products, soil

Introdução

Localizado no litoral norte de Portugal, Distrito de Aveiro, o Complexo Químico de Estarreja (CQE) é um dos mais importantes centros da indústria química portuguesa em actividade, desde a II Guerra Mundial. Em termos de implicações ambientais, o principal problema está relacionado com processos de fabrico utilizados no passado, de onde se destaca a produção de ácido sulfúrico a partir da ustulação de pirites da faixa piritosa alentejana, ou a produção de cloro e soda caustica recorrendo ao processo de eletrólise usando células com cátodo de mercúrio.
O CQE é atualmente composto por várias unidades industriais: o grupo CUF, englobando as unidades fabris da ex-Quimigal e da ex-Uniteca; APQ (parti-

cipação da CUF e da Kemira Ibérica); Air Liquide (ex-Oxinorte), Cires, Dow (ex-Isopor).
Apesar das preocupações ambientais atuais serem bastante diferentes, uma vez que as várias unidades industriais sofreram sucessivas transformações tecnológicas tendo em atenção a qualidade do meio envolvente, as de maior impacto ambiental mantém-se em atividade desde a década de 50. Ao longo de anos, os resíduos sólidos foram acumulados em vários parques e alguns efluentes líquidos circularam durante muito tempo, sem tratamento adequado, por valas de drenagem que atravessam terrenos de cultivo. No perímetro do CQE, alguns trabalhos (WS Atkins, 1997 e Costa e Jesus-Rydin, 2001) referiram a existência 150 000 t de resíduos de pirite, 60 000 t de resíduos contendo Hg e 300 000 t de hidróxido de cálcio.
São várias as referências à contaminação, em Estarreja, diretamente relacionada com o CQE, entre as quais as mais antigas indicam concentração elevada de mercúrio em sedimentos (Hall *et al*., 1985; Hall *et al*., 1987; Lucas *et al*., 1986; Pereira e Duarte, 1994, 1997). Outros trabalhos, envolvendo o ar, solos, sedimentos de valas, águas subterrâneas e vegetação, também se revelaram de extrema importância para a caracterização ambiental que hoje se conhece (ex. Pio e Analecto, 1988; Barradas, 1992; Leitão *et al*., 1994; Inácio et al. 1998, 2010; Cachada et al., 2007).
Apesar da industrialização verificada nas últimas décadas, este concelho, com uma densidade populacional de 261 habitantes/km^2 manteve como actividades importantes para a sua economia local a agricultura e a pastorícia, que em tempos de crise económica, como o que atualmente se vive, poderão vir a intensificar-se.
Da contaminação destes solos agrícolas podem ocorrer várias consequências, entre as quais a absorção pelas plantas de poluentes até níveis que possam vir a ser prejudiciais para a saúde humana ou animal, através do seu consumo. A comunidade local cultiva ao longo do ano, nas suas hortas e quintais, vários produtos agrícolas que são usados frequentemente na sua dieta alimentar, como é o caso da alface, couve, batata, cenoura e tomate, entre outros, ou para servirem de alimento para os animais domésticos, como por exemplo o milho em grão, que por vezes é também usado para o fabrico de pão.
Apesar de serem já vários os estudos que envolvem poluentes em solos da área envolvente ao Complexo Químico de Estarreja (CQE), é pouco conhecida a sua transferência para os produtos agrícolas consumidos/usados pela comunidade local.
Por tal motivo, neste estudo determinou-se a concentração de As, Hg, Cu e Zn em solos e na parte comestível da couve (*Brassica oleracea* L.), do tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) e do milho (*Zea mays* L.), recolhidos em hortas particulares existentes nas proximidades do CQE, para avaliar se poderão constituir, para a comunidade local, uma fonte de transferência e um meio de exposição a elementos potencialmente perigosos.

Materiais e Métodos

A campanha de amostragem decorreu em Setembro de 2011, tendo sido colhidas 26 amostras de solos, em hortas particulares (Fig. 1), até à profundidade máxima de 15 cm. Os produtos agrícolas foram recolhidos nos mesmos locais e sempre que estavam disponíveis. Para solos e vegetais, recolheu-se uma amostra compósita representativa do local de amostragem (pelo menos 5 a 10 pontos/exemplares por local).
As amostras de solo foram secas a 40ºC e peneirados a <2 mm, e seguidamente submetidas a uma decomposição ácida com HCl-HNO_3 para determinação dos teores "totais" (para simplificação serão referidos ao longo deste texto apenas como totais). As amostras foram também submetidas a uma extracção química com acetato de amónio 1 M para determinação da fração disponível. Na fração terra fina das amostras de solos determinou-se, numa suspensão solo/ água na proporção de 1:2,5 (p/v), o pH e estimou-se, por incineração (perda ao rubro) a 430º C, durante 16 horas, o teor de matéria orgânica (MO).
As amostras dos produtos agrícolas foram cuidadosamente lavadas com água (inicialmente da rede pública e depois destilada) para remoção de partículas de solos ou resultantes de deposição atmosférica e secas (40ºC). As amostras foram posteriormente moídas e submetidas a decomposição ácida com HNO_3 e água-régia.
A análise química multielementar (36 elementos químicos) das amostras de solo e vegetais foi realizada por ICP/ES-MS em laboratório certificado (ACME laboratory, Vancouver, Canada) A qualidade analítica foi investigada recorrendo à análise de duplicados (de amostragem e análise) e a um padrão internacional. Os valores obtidos foram considerados satisfatórios para os elementos em análise (As, Hg, Cu e Zn).

Resultados e Discussão

Na área em estudo, os solos mais representados correspondem a Podzóis seguidos de Cambissolos (FAO, 2006). Informações sobre a geologia, geomor-

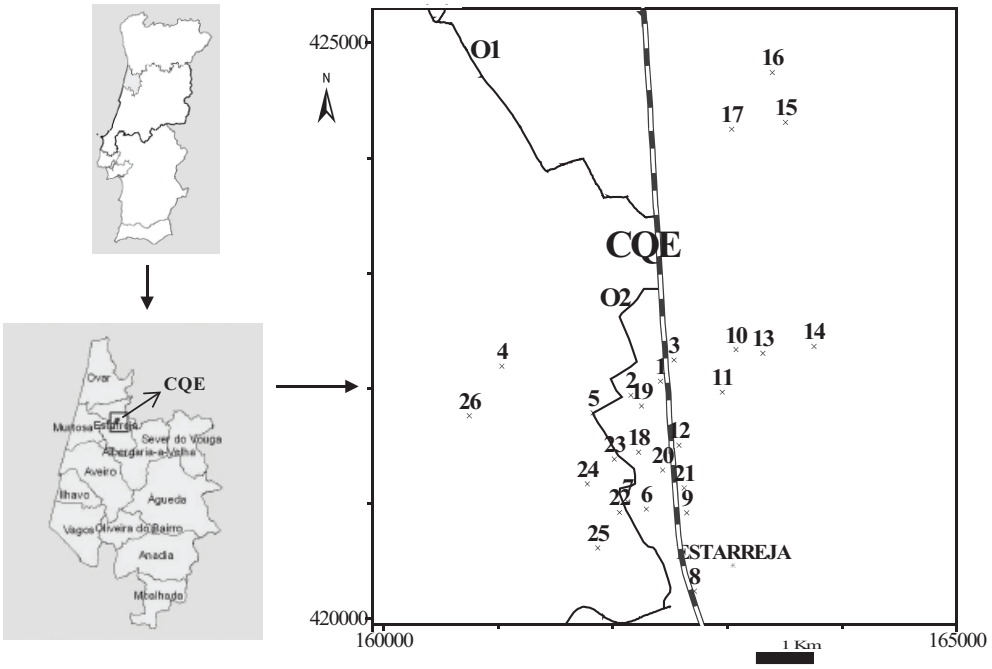


Figura 1 – Localização da área de estudo (aproximadamente 25 km²) e mapa de amostragem dos solos e produtos horticolas na envolvente do Complexo Químicode Estarreja (CQE). O1 e O2 correspondem, respetivamente, às valas de drenagemda Breja e São Filipe.

fologia e pedologia da zona em estudo encontram-se publicadas em Inácio (1993). Nos locais amostrados, os solos eram ácidos a neutros (pH entre 4,3 e 7,2) e apresentavam teor de matéria orgânica entre 2,3 e 8,1% (mediana de 3,6%).

Os resultados (mínimo, máximo e mediana) das concentrações em As, Cu, Hg e Zn, para os solos amostrados, são sumariamente expressos no Quadro 1. Neste quadro, apresentam-se igualmente outros dados com o objectivo de comparar os resultados obtidos no âmbito do presente trabalho. Indicam-se valores das concentrações dos elementos em estudo para solos da Europa (Salminen, 2005) e de Portugal, tanto valores de referência (Inácio *et al*., 2008) como específicos para Podzóis (Inácio Ferreira, 2004), obtidos em função dos teores de matéria orgânica e percentagem de argila características deste tipo de solo (4,8% e 6,4%, respectivamente). Na ausência de legislação portuguesa para avaliação de locais contaminados, recorreu-se aos valores de intervenção para solos agrícolas no Canadá (CCME, 2011). Na avaliação das concentrações na fração disponível recorreu-se à lei de proteção do solo da Alemanha, relativa à transferência do poluente do solo para a planta cultivada em áreas agrícolas, tendo por base a análise do solo no extracto obtido com acetato de amónio (BBODSCHV, 1999).

Na Figura 2 apresentam-se as concentrações totais de As, Hg e Cu detectadas nas amostras de solo, com indicação dos locais de amostragem onde são ultrapassados os limites estabelecidos na legislação canadiana, para solos agrícolas. Em nenhum local se excedeu o limite para o Zn. Na Figura 3, apresentam-se os «box-plots» das concentrações de As, Hg, Cu e Zn nos três produtos agrícolas estudados.

Arsénio

No solo, em condições normais, o As aparece naturalmente em baixas concentrações. Para a globalidade dos solos mundiais o teor médio é de 6,83 mg kg^{-1}; todavia, por Grupo de Solos, os Podzóis apresentam a média mais baixa (4,4 mg kg^{-1}) e uma variação entre 1 e 27 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2011). O valor de referência calculado para Pódzois Portugueses é de 7 mg kg^{-1} (Inácio Ferreira, 2004). No presente trabalho, verifica-se que 88% dos solos amostrados apresentam teores superiores a este valor. Considerando o limite de 12 mg kg^{-1}, referido na legislação canadiana (CCME, 2011), como o valor de intervenção para qualquer uso do solo, cerca de 46% dos locais amostrados apresentam concentrações superiores (Fig. 2). Quanto aos valores propostos na legislação holandesa, que para qualquer uso do solo propõe um valor de intervenção superior, 76 mg kg^{-1}, 15% dos solos agrícolas amostrados em Estarreja apresentam, também, concentrações que ultrapassam aquele limite.

Quadro 1 – Teores (mínimos, máximos e mediana) de As, Cu, Hg e Zn (mg kg^{-1}) nos solos amostrados na área em estudo e alguns dados comparativos.

	As	Cu	Hg	Zn
"Total"	2,9-532,3 (11,4)	2,9 - 102,6 (22,5)	0,03-13,65 (0,15)	16-199 (67)
Disponível	0,1 - 55,7 (0,5)	0,14 -7 (0,64)	<0,005 - 0,081	4-53,6 (15,8)
Disponível/Total (%)	1,5-12,1 (5,7)	2 – 8,2 (3,7)	<0,1-17,0 (2,3)	10,5-32,1 (21,1)
Dados comparativos				
VRPsolos [(1)]	<2-266 (11)	<1-245 (16)	<0,010-0,285	5-738 (55)
VRP-Podzóis [(1)]	7	13	-	28
VREsolos [(2)]	<5-220 (6)	1 – 239 (12)	0,005-1,35 (0,037)	4-2270 (48)
CSQG [(3)]	12	63	6,6	200
GFSPA [(4)]	0,4	1	-	2

[(1)] VRPsolos - Valores de Referencia para Solos Portugueses ; VRP-Podzóis - Valores de Referencia para Podóis Portugueses (Inácio Ferreira, 2004); [(2)] VREsoils – Valores de Referência para os Solos Europeus (Salminen, 2005); [(3)] CESQG – Valores de Intervenção para solos agrícolas no Canadá (Canadian Environmental Soil Quality Guidelines, CCME, 2011); [(4)] GFSPA - Valor alerta (para extração com acetato de amónio) para a transferência do poluente do solo para a planta em áreas agrícolas, no que respeita a prejuízos para o crescimento das plantas cultivadas (BBODSCHV, 1999).

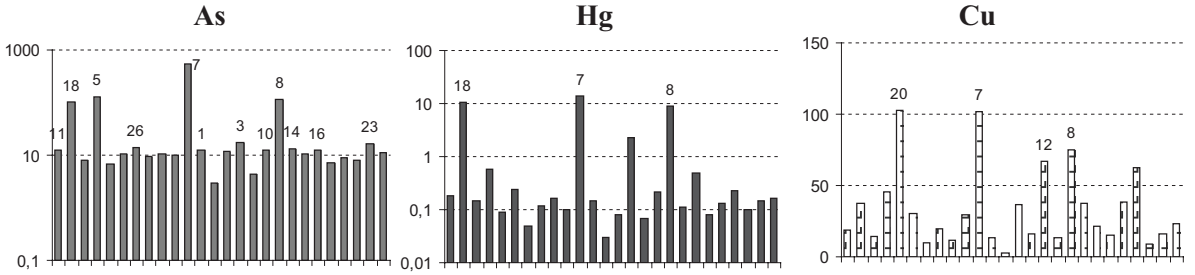


Figura 2 – Concentração de As, Hg e Cu (mg kg^{-1}) nos solos da área em estudo, com indicação dos locais de amostragem (referenciados na figura 1) que apresentam valores superiores aos estabelecidos na legislação Canadiana para solos agrícolas.

Em termos de teores disponíveis, e tendo por base a legislação alemã para a proteção do solo (BBODSCHV, 1999), que indica o teor de 0,4 mg kg^{-1} apenas 15% dos solos agrícolas estudados apresentam concentrações de As inferiores a este valor. Merecem particular atenção os pontos de amostragem 7 e 18 (Fig. 1), cujas concentrações de As na fracção disponível (56 mg kg^{-1}e 15 mg kg^{-1}, respectivamente) são superiores ao máximo estabelecido para teor total em solos agrícolas pela legislação do Canadá (CCME, 2011). Estatísticamente, verificou-se, também, a existência de uma forte correlação entre os teores totais e os disponíveis (r=0,99, coeficiente de correlação de Pearson, p<0,001).

As elevadas concentrações de As presentes nestes solos agrícolas causam alguma preocupação, principalmente porque as formas disponíveis podem migrar para as águas subterrâneas, sere absorvidas pela vegetação e, eventualmente, entrar na cadeia alimentar. O facto de os solos da região serem Podzóis, solos com baixa percentagem de argila e de matéria orgânica e, consequentemente, baixa capacidade de adsorção, indica que a fitotoxicidade ao As é mais provável de ocorrer neste tipo de solos do que em solos de textura fina. Estes resultados apontam para a necessidade de serem efetuados estudos mais detalhados para avaliação do risco químico e ponderar-se a necessidade de algumas medidas de intervenção.

Na vegetação terrestre, os teores em As são normalmente baixos (< 1 mg kg^{-1} peso seco), excepto em algumas espécies que crescem em solos com historial mineiro ou industrial. Para as culturas em estudo, Kabata Pendias, 2011 refere como normais as seguintes concentrações, que no presente estudo tomamos como referência: 0,02 a 0,07 mg kg^{-1} na couve (folhas); 0,009 a 0,12 mg kg^{-1} no tomate (fruto) e 1,85 mg kg^{-1} para o milho (grão). Madeira *et al*., 2012 referem também concentrações inferiores a 0,1 mg kg^{-1} em tomate (fruto) desenvolvido em terrenos não

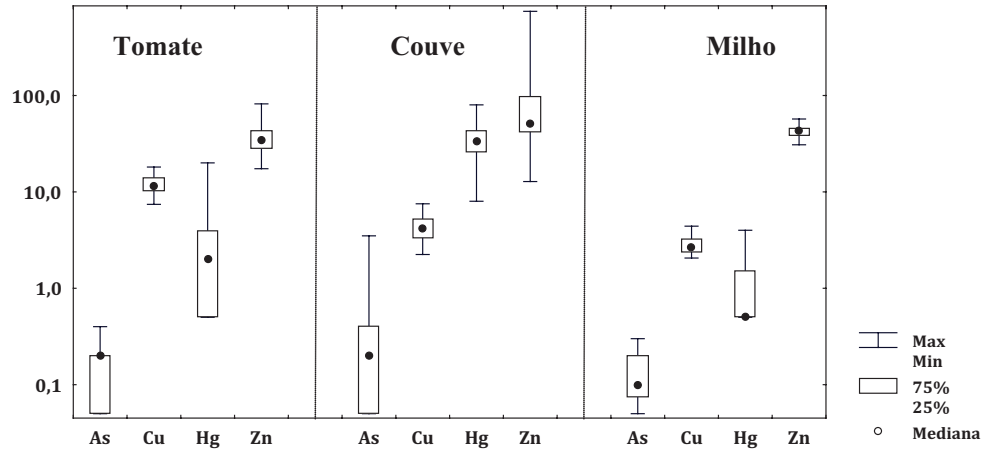


Figura 3 – Box-plots da distribuição das concentrações em As, Cu, Hg e Zn nos produtos agrícolas estudados (As, Cu e Zn em mg kg^{-1} e Hg em µg kg^{-1}).

contaminados. A concentração em As determinada nos produtos agrícolas do presente trabalho varia nas folhas de couve entre < 0,1 e 3,5 mg kg^{-1}, no tomate-fruto entre < 0,1 e 0,4 mg kg^{-1} e no milho-grão entre < 0,1 e 0,4 mg kg^{-1} , com valores de mediana de 0,2 mg kg^{-1} na couve e tomate, e de 0,1 mg kg^{-1} no milho (Fig. 2). Os teores de As mais elevados foram detectados nas folhas de couve colhidas nos locais de amostragem 7 (1,1 mg kg^{-1}) e 5 (3,5 mg kg^{-1}) onde se detectaram, também, concentrações elevadas do elemento na fracção disponível. Pela análise da Figura 1, pode-se observar que aqueles dois locais se situam nas proximidades da vala de S. Filipe, uma zona de intensa atividade agrícola. As correlações obtidas entre os teores no solo (total ou disponível) e nos diferentes produtos agrícolas não são contudo significativas, com exceção, ainda que baixa (r = 0,4, significativo p< 0,05) da correlação entre os teores totais no solo e nas folhas de couve. Qualquer destes produtos agrícolas, com excepção das folhas de couve colhidas no local 5, poderia servir, por exemplo, para alimentar animais, dado que apresentam teor de As inferior ao indicado como limite máximo tolerável de substâncias indesejáveis nos alimentos para animais, estabelecidas em diretivas da EU para este elemento (2 mg kg^{-1} peso seco; DL 236/2009).

Mercúrio

Em solos, os teores em Hg são baixos; a mediana das concentrações para a Europa é de 0,037 mg kg^{-1} e para Portugal Continental é de 0,050 mg kg^{-1}, concentrações bastante inferiores aos valores encontrados no presente trabalho (mediana de 0,15 mg kg^{-1}). A legislação Canadiana refere como valor de intervenção 6,6 mg kg^{-1}, indicando que 11,5 % dos solos amostrados se apresentam com teor superior aquele valor (Fig. 2). Outras legislações referem que, para solos agrícolas, as concentrações em Hg não devem exceder os 2 mg kg^{-1} (ex. DL 276/2009; transposição da Diretiva nº86/278/CEE).

Na fração disponível, os teores de Hg são baixos. Cerca de 77% das amostras de solos apresentam teor inferior ao limite de deteção do método analítico (0,005 mg kg^{-1}). Contudo, será de registar que o solo amostrado no local 7 (Fig. 1) apresenta o teor mais elevado na fração total (13,65 mg kg^{-1}) e na fração disponível (0,049 mg kg^{-1}), pelo que será um local que no futuro deverá ser alvo de investigação em termos de implicações ambientais, saúde humana e animal.

Em relação aos produtos agrícolas, as concentrações mais elevadas foram encontradas nas folhas de couve (de 0,008 a 0,080 mg kg^{-1}). Estes valores são superiores aos referidos por Gibičar *et al*., 2009, para a cultura desenvolvida em solos de uma zona de referência (média na couve de 0,012 mg kg^{-1}) ou em solos localizados próximo de uma fábrica de cloro e soda caustica (média na couve de 0,024 mg kg^{-1}), em tudo semelhante à que funcionou em Estarreja. Merecem também especial atenção os locais de amostragem 2 e 8 onde se detectaram, respectivamente, teores de Hg de 0,075 e 0,080 mg kg^{-1} em folhas de couve, sendo este último local o que se encontra mais afastado do CQE, mas próximo do Esteiro de Estarreja. Aqueles teores não reflectem o facto de nestes locais o Hg na fração disponível ser inferior a 0,005 mg kg^{-1} e de haver tendência para o elemento se acumular nas raízes das plantas, funcionando como barreira ao seu transporte para a parte aérea (Gracey e Stewart, 1974). No que respeita aos outros produtos estudados, as concentrações obtidas situam-se nos intervalos de variação referidos por Gibičar *et al*., 2009 para

o tomate-fruto (média de 0,004 mg kg^{-1}) o mesmo acontecendo com os grãos de milho (< 0,073 mg kg^{-1}; Kabatas Pendias, 2011). Também não se verificou qualquer correlação significativa entre o teor total de Hg determinado no solo e nos produtos agrícolas estudados. Tal como para o As, nestes produtos agrícolas não é excedido o limite máximo tolerável de Hg (0,1 mg kg^{-1}) estabelecido para substâncias indesejáveis na alimentação animal (DL 236/2009).

Cobre

O cobre é um dos sete micronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento da vegetação, podendo ocorrer toxicidade em solos ácidos devido à sua maior disponibilidade nestas condições.

A concentração média de Cu total nos diferentes grupos de solos mundiais situa-se entre 14 e 109 mg kg^{-1}, valores que contrastam com os níveis extremamente elevados que podem ocorrer em solos contaminados (Kabata Pendias, 2011). Para os Pódzois do nosso país o valor de referência calculado é de 22,5 mg kg^{-1} (Inácio Ferreira, 2004).

Nos solos em estudo, apenas 15,4% apresentam teor total superior ao permitido na legislação do Canadá para solos agrícolas (63 mg kg^{-1}, fig. 3). Em relação ao teor na fração disponível verifica-se que cerca de 40% dos solos apresentam concentrações superiores ao permitido na legislação alemã (1 mg kg^{-1}). Todavia, as concentrações na fração disponível são baixas, não representando mais que 8% do teor total, mas encontrando-se estes significativamente correlacionados (r = 0,95, $p<0,001$).

Concentrações em Cu variando entre 5 e 20 mg/kg são consideradas como toleráveis, para diversas culturas (Kabata Pendias, 2011). Em nenhum dos produtos agrícolas analisados se detectaram concentrações superiores ao valor máximo deste intervalo. Kabata Pendias (2011) refere, como normais, concentrações entre 3 e 4 mg kg^{-1} em couve, e entre 6 e 9 mg kg^{-1} em tomate. Observou-se que 54% e 77% das couves e tomates analisados apresentam concentrações superiores às concentrações máximas referidas como normais.

Nos produtos agrícolas, e contrariamente ao que acontece com os restantes elementos químicos estudados, registou-se uma maior concentração de Cu no tomate (fruto: 7,4 a 18,2 mg kg^{-1}), seguida da couve (folha: 2,2 a 7,5 mg kg^{-1}) e do milho (grão: 2 a 4,4 mg kg^{-1}) (fig. 2). Em zonas industriais, uma maior acumulação de Cu no tomate (fruto) face às couves (folhas) é também referido por Ahmad e Goni, 2010. As maiores concentrações encontraram-se nas amostras do tomate (fruto: 18,2 e 17,5 mg kg^{-1}) colhidas nos locais 9 e 11 e nas amostras de folhas de couve (7,5 e 7,2 mg kg^{-1}) colhidas nos locais 15 e 8. Apenas os teores na fração disponível apresentaram correlação com os teores obtidos nas folhas de couve (r = 0,4, $p<0,05$), não existindo qualquer outra correlação significativa entre o teor total ou disponível e os encontrados nestes produtos agrícolas.

Zinco

O zinco é, tal como o cobre, um micronutriente muito importante para o saudável desenvolvimento da vegetação, do ser humano e animais. Contudo, as concentrações no ambiente (solos, águas, vegetação, etc.) devem situar-se dentro de um intervalo de concentrações especifico.

A concentração em Zn (mediana de 67 mg kg^{-1}) nos solos estudados não é significativamente diferente das obtidas para os solos da Europa (mediana de 48 mg kg^{-1}) ou de Portugal Continental (mediana de 55 mg kg^{-1}), mas é bastante superior às referidas para os Podzóis nacionais (mediana de 28 mg kg^{-1}). Nenhum dos solos amostrados apresenta concentrações superiores ao valor de intervenção estabelecido na legislação Canadiana (200 mg kg^{-1}). Todavia, todos os solos estudados apresentam, na fracção disponível, teores superiores aos estabelecidos na legislação alemã (2 mg kg^{-1}), uma vez que os teores variam entre 4 e 53,6 mg kg^{-1}, podendo as percentagens de extração ser consideradas elevadas (máximo de 32%; mediana de 21%). Os solos amostrados nos locais 7, 8 e 12 apresentam teores em Zn, na fracção disponível, superiores a 40 mg kg^{-1}. Estatísticamente, obteve-se uma correlação significativa entre o teor total de Zn nos solos e o disponível (r = 0,94, p <0,01).

Em termos de hortícolas, foram as folhas de couve que acumularam mais Zn (Fig. 2) com teores que variaram entre 12,8 e 746 mg kg^{-1} (mediana de 50,7 mg kg^{-1}). Na maioria dos locais amostrados os teores na couve-folha situam-se no intervalo considerado como tolerável para as culturas (50 a 100 mg kg^{-1}, Kabata Pendias, 2011) e apenas 20% apresenta concentração superior ao considerado excessivo ou tóxico (100 a 400 mg kg^{-1}, Kabata Pendias, 2011). De salientar que nas folhas de couve amostradas no local 4 (746 mg kg^{-1}) a concentração quase duplica o máximo da considerada como tóxica. O pH do solo (4,3) e a e fracção de Zn disponível (29,5% do total) naquele local poderão contribuir para uma maior absorção do Zn por parte da cultura e a sua tranferência para a parte aérea. Entre o pH dos solos e os teores de Zn na folhas da couve verificou-se uma correlação significativa (r= -0,61, p <0,05). Nas folhas de couve recolhidas nos locais 3, 5 e 8 detectaram-

-se teores que variaram entre os 122 e 183 mg kg^{-1}, e que excedem também o limite tolerável para as culturas. Estes resultados são, igualmente, superiores aos referidos para esta cultura em zonas industriais (Ahmad e Goni, 2010) ou mineiras (Gonzalez-Fernandez, *et al*., 2011).

Os teores em Zn no tomate-fruto variaram entre 17,4 e 81,9 mg kg^{-1} e, apesar de menores que os detectados nas folhas de couve, são mais elevados que os referidos para outras zonas industriais. De assinalar, igualmente, os locais de amostragem 3 e 4 que apresentam, respectivamente, concentrações de 81,9 e 65,3 mg kg^{-1}. No grão de milho as concentrações variaram entre 31 e 57 mg kg^{-1} (mediana de 43 mg kg^{-1}) tendo a maior concentração sido registada no local de amostragem 13. Não se verificou correlação significativa entre as concentrações obtidas em qualquer um dos produtos agrícolas em estudo e os teores (totais ou disponíveis) no solo.

No Quadro 2 apresenta-se, com base nos resultados apresentados anteriormente, um resumo dos locais de amostragem que merecem uma avaliação mais aprofundada no futuro e o motivo de tal escolha. Esse estudo deverá incluir a análise de outros prâmetros físico-químicos no solo e a água utilizada na rega, assim como estender-se a outros produtos agrícolas e, eventualmente, outros poluentes. Comparando os dados do Quadro 2 com a localização apresentada na Figura 1, verifica-se que os locais mais problemáticos se situam próximo de valas de drenagem (atualmente canalizadas), mas que, no passado, transportaram efluentes de algumas industrias presentes no CQE.

Conclusões

Os solos agrícolas amostrados consideram-se em alguns locais contaminados, dado que os teores de As, Hg e Cu ultrapassam os valores estabelecidos na legislação canadiana para este uso. Esses locais encontram-se principalmente localizados nas proximidades de valas de drenagem de efluentes do CQE utilizadas, no passado e durante várias décadas, para descarga de efluentes sem tratamento prévio e a céu aberto, sendo o caso mais significativo a Vala de S. Filipe.

A fracção disponível apresenta em vários solos concentrações elevadas; todavia a razão entre os teores disponíveis e totais é geralmente baixa, exceto para o Zn (máximo de 32% do total). Em geral, o teor disponível dos vários elementos em estudo nos solos correlaciona-se significativamente com o teor total, mas não se encontram directamente relacionados com a concentração detectada nas folhas (couve), fruto (tomate) e grão (milho) dos produtos agrícolas amostrados.

Para os 3 produtos agrícolas estudados e em vários locais de amostragem, as folhas de couve concentram mais As, Hg e Zn enquanto que o tomate-fruto concentra mais o Cu. Na couve, as concentrações mais elevadas daqueles elementos poderão levantar preocupações em termos de consumo humano. Os grãos de milho mostraram-se seguros relativamente ao As e Hg para a alimentação animal, uma vez que apresentaram sempre concentrações menores que as estabelecidas em diretivas da EU, referente a substâncias indesejáveis nestes alimentos.

No futuro, este estudo deve ser continuado, devendo ser incluídas a análise de outros parâmetros físico-químicos do solo e a água utilizada na rega, assim como outros produtos agrícolas diretamente utilizados pela comunidade local na sua alimentação, por forma a compreender a transferência de poluentes no sistema solo-planta e avaliar se as concentrações nas partes comestíveis podem representar algum risco para a saúde humana.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do OHMI-Estarreja (Observatoire Homme-Milieu) apoiado pelo CNRS (Centre Nacional de la Recherce Scien-

Quadro 2 – Identificação dos locais de amostragem (referidos na figura 1) que merecem especial atenção pela concentração dos poluentes em estudo.

Local	Elevada concentração em:
3	Cu e Zn no tomate (fruto) e Zn na couve (folhas)
4	Zn no tomate (fruto) e na couve (folhas)
5	As e Zn na couve (folhas)
7	As, Cu, Hg e Zn total e disponível no solo; As na couve (folhas)
8	As, Cu e Hg total no solo; As, Cu e Zn disponível no solo; Cu, Hg e Zn na couve (folhas)
12	Zn disponível no solo
18	As e Hg total no solo e As na fração disponível

tifique) e à Mestre Natividade Veiga pelo apoio na colheita das amostras e preparação físico-química das mesmas.

Referências Bibliográficas

Ahmad, J.U. e Goni, Md.A. (2010). Heavy metal contamination in water, soil, and vegetables of the industrial areas in Dhaka, Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, 166, 1-4: 347-357.

Atkins, W.S. (1997). Validation of ERASE proposed solution for the rehabilitation of contaminated soil and groundwater. Final report.

Barradas, J.M. (1992). Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solo, sedimentos de vala e águas subterrâneas. Contribuição para a Caracterização ambiental da zona envolvente ao Complexo de Estarreja. Dissertação de doutoramento, Aveiro, Universidade de Aveiro, 203 p.

BBodSchV, (1999). Bundes-bodenschutz- und altlastenverordnung (German federal soil protection and contaminated sites ordinance); Action, Trigger and precaution Values - Anexo 2, 12 July 1999. Bundesgesetzblatt, I, 36: 1554-1582.

Cachada, A.; Rodrigues, S.M.; Pereira, E.; Ferreira da Silva, E. e Duarte, A.C. (2007). The origin and distribution of potentially toxic metals in soils from the town of Estarreja, Portugal. *In: VI Congresso Ibérico de Geoquímica, XV Semana de Geoquímica*, Vila Real, Portugal: 301-304 (CD-Rom)

CCME (2011). *Canadian Soil Quality Guidelines for the protection of environmental and human health*. Winnipeg, Canada Council of Ministers of the Environment (updated 1999, 2001, 2011).

Costa, C., e Jesus-Rydin, C. (2001) Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja-Portugal. *Engineering Geology*, 60:39–47.

DL 276/2009. DR n.º 192, Série I de 2009-10-02. Estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, de forma a evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, promovendo a sua correcta utilização, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de Junho. .

DL 236/2009. Substâncias indesejáveis nos alimentos para animais. DR n.º 179, Série I de 2009-09-15. Transpõe para a ordem jurídica interna as Directivas n.ºs 2008/76/CE, de 25 de Julho, e 2009/8/CE, de 10 de Fevereiro, ambas da Comissão, que alteram a Directiva n.º 2002/32/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 7 de Maio, relativa às substâncias indesejáveis nos alimentos para animais, alterando o Decreto-Lei n.º 193/2007, de 14 de Maio.

FAO; ISRIC e IUSS. (2006). *World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication*, Roma, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 128 p. (World Soil Resources Reports, 103).

Gibičar, D.; Horvat, M.; Logar, M.; Fajon, V.; Falnoga I.; Ferrara, R.; Lanzillotta, E.; Ceccarini, C.; Mazzolai, B.; Denby, B. e Pacyna, J., (2009). Human exposure to Hg in the vicinity of chlor-alkali plant. *Environmental Research*, 109, 4: 355-367.

Gonzalez-Fernandez, O.; Batista, M.J., Abreu, M.M. Queralt, I, e Carvalho, M.L. (2011). Elemental characterization of edible plants and soils in an abandoned mining region: assessment of environmental risk. *X-Ray Spectrometry*, 40, 5: 353-363.

Gracey, H.I. e Stewart, J.W.B. (1974). Distribution of mercury in Saskatchewan soils and crops. *Canadian Journal of Soil Science*, 54, 1: 105-108.

Hall, A.; Lucas, M.F.; Caldeira, M.T. e Duarte, A.C. (1985) - Presença de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro, Portugal. *In: Jornadas da Ria de Aveiro*. Aveiro, Câmara Municipal de Aveiro, vol. 1, p. 103-125.

Hall, A.; Duarte, A.C.; Caldeira, M.T.M. e Lucas M.F.B. (1987). Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal. *Science of the Total Environment*, 64, 1-2: 75-87.

Inácio, M.; Pereira, V. e Pinto, M. (2008). The soil geochemical atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98, 1-2: 22-33.

Inácio, M.M.; Pereira, V. e Pinto M.S. (1998). Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source. *Geoderma*, 85, 4: 325-339.

Inácio, M.M.; Ferreira-da-Silva, E. e Pereira, V. (2010). Heavy metals contamination in sandy soils, forage plants and groundwater surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal) In: *Proceedings 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Gdansk, Poland, Gdansk University of Technology, p. 856-859.

Inácio, M.M. (1993). *Mercúrio em solos da área do Complexo Químico de Estarreja*. Tese de Mestrado, Aveiro, Universidade de Aveiro, 139 p.

Inácio Ferreira, M.M. (2004). *Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando*

amostragem de baixa densidade. Dissertação de doutoramento, Aveiro, Universidade de Aveiro, vol. 1, 312 p.

Kabata-Pendias A. (2011) - *Trace elements in soils and plants* (4.ª ed.), Boca-Raton, Florida, CRC Press, 505 p.

Leitão, T.; Inácio Ferreira M. e Lobo Ferreira J.P. (1994) - *Metodologias para recuperação de águas e solos contaminados. Partes C, D, E e F. Relatório Final*. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil e Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente.

Lucas, M.F.; Caldeira, M.T.; Hall, A.; Duarte, A.C. e Lima, A.C. (1986) - Distribution of mercury in the sediments and fishes of the lagoon of Aveiro, Portugal. *Water Science and Technology*, 18, 4-5: 141-148.

Madeira, A.C.; Varennes, A.; Abreu, M.M.; Esteves, C. e Magalhães, M.C.F. (2012). Tomato and parsley growth, arsenic uptake and translocation in a contaminated amended soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, special issue: 114–121.

Pereira, M.E. e Duarte, A.C. (1994). Variabilidade das concentrações de mercúrio no Esteiro de Estarreja. *In*: Santana, F. *et al.* (Ed.) - *4.ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, vol.* 3, Lisboa, Universidade Nova de Lisboa, p. 239-243.

Pereira, M.E. e Duarte, A.C. (1997). Contaminação da Ria de Aveiro com Mercúrio. *Indústria da Água,* 24: 47-57.

Pio, C.A. e Anacleto, M.T. (1988). Deposição atmosférica na Zona Industrial de Estarreja. *In:* Borrego, C. (Ed.) - *1.ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 2, Aveiro, Universidade de Aveiro, p. 574-587.

Salminen, R. (Ed.) (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background information, methodology and maps*. Espoo, Finlândia, Geological Survey of Finland. http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas. (Acesso em Novembro 15, 2012).