

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA CIÊNCIA DO SOLO**

DISSERTAÇÃO

**Fatores de Transferência de Metais Pesados do Solo
para Plantas de Couve Manteiga (*Brassica oleracea*
var. acephala) Cultivadas na Microbacia do Rio
Jacó, Petrópolis –RJ**

Rafael Gomes da Mota Gonçalves

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA-
CIÊNCIA DO SOLO**

**FATORES DE TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS DO SOLO
PARA PLANTAS DE COUVE MANTEIGA (*Brassica oleracea* var.
acephala) CULTIVADAS NA MICROBACIA DO RIO JACÓ,
PETRÓPOLIS –RJ**

RAFAEL GOMES DA MOTA GONÇALVES

Sob a orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

a coorientação do Professor

Everaldo Zonta

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Agosto de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G635f
Gonçalves, Rafael Gomes da Mota, 1991-
Fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de couve manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) cultivadas na microbacia do rio Jacó, Petrópolis - RJ / Rafael Gomes da Mota Gonçalves. – Seropédica, 2019.
72 f. : il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.
Dissertação (Mestrado). – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2019.

1. Contaminação. 2. Adubação. 3. Manejo do solo e planta. 4. Hortaliças.
I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-, orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo III. Título.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

RAFAEL GOMES DA MOTA GONÇALVES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/08/2019.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Fabiana Soares dos Santos. Dr^a. UFF

Érica Souto Abreu Lima. Dr^a UFRRJ

“Há dias escuros, até mesmo dias quando falhamos, mesmo dias quando caímos. Mas sempre pense isto: não tenha medo de falhar, não tenha medo de cair”.

Papa Francisco

À minha mãe Juracy!

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da sabedoria e pela oportunidade de chegar onde cheguei, sem Ele nada disso seria possível.

Ao professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação, amizade e ensinamentos recebidos para a realização e conclusão do trabalho.

A todos da minha família que sempre me apoiaram e compreenderam. Abri mão de tantos momentos em família pra estar aqui, obrigado por entender minhas ausências. Obrigado aos meus pais! Minha mãe Juracy serei eternamente grato por todos os cuidados, atenção e todas as recomendações sobre a vida fora de casa. Aos melhores irmãos do mundo Adriana, Fabiano, Poliana e Roseany, obrigado por estarem sempre presente em casa, especialmente cuidando da nossa mãe quando eu não pude estar perto.

Aos meus amigos Agrícolinos/ruralinos.

Aos amigos que a Rural me deu. Aos companheiros de quarto do M5/532, obrigado pelo convívio, amizade e ensinamentos de vida em sociedade. Ao Tadeu, Luís e Dérique pela amizade. Um agradecimento especial ao Matheus, sua companhia tornou meus dias mais leves.

Ao professor Everaldo Zonta pela amizade, incentivo e confiança dados a mim durante todos estes anos.

À todos do LSP, mestrandos, doutorandos, pós-doutorandos, bolsistas de IC, estagiários, Beth e todos que contribuíram para realização desse trabalho.

Um agradecimento especial ao Carlos, o meu muito obrigado pela parceria, profissionalismo e apoio em todas as etapas deste trabalho.

Ao laboratório de química e poluição pela convivência e apoio nesse trabalho. À Camila, o meu muito obrigado.

Ao Jair e Adriana. Um agradecimento especial a vocês pela grande contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

À banca avaliadora, pela disponibilidade de tempo e atenção.

À Faperj pela concessão da bolsa nota dez e apoio financeiro;

Aos produtores e seus familiares que cederam suas propriedades para a avaliação.

Ao Departamento de Solos, pelo suporte laboratorial de extrema valia à execução da dissertação.

Aos funcionários da Secretaria da Pós-graduação, Marquinhos e Michele por todo o apoio dado ao longo desses dois anos.

No decorrer deste curso recebi muitas orientações e ajudas, mesmo aquelas que podem ser consideradas pequenas, entretanto foram fundamentais para meu crescimento profissional e para a conclusão do meu estudo.

E a todos aqueles que, no momento, possa ter esquecido. Muito obrigado!

BIOGRAFIA

Rafael Gomes da Mota Gonçalves, filho de João Batista e Juracy Gomes da Mota Gonçalves, nasceu em 01 de março de 1991, na cidade de Estreito, estado do Maranhão. De origem rural, teve contato com o campo logo cedo despertando assim a paixão pelo meio agrícola. Em 2009, concluiu curso técnico em Agropecuária integrado ao ensino médio pela Escola Agrotécnica Federal de Araguatins-TO. Em 2013, ingressou no curso de Agronomia da centenária Escola Nacional de Agronomia Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Durante o curso foi bolsista Petrobrás nos anos de 2014 e 2015. Em 2016, entrou como bolsista da Embrapa Solos permanecendo até final da graduação em 2017. Durante toda graduação trabalhou na área de fertilidade do solo e nutrição de plantas, com ênfase em manejo da fertilidade do solo, eficiência agrônômica de nutrientes na agricultura e tecnologias para desenvolvimento de novos fertilizantes. Em agosto de 2017, ingressou no curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo da UFRRJ. Em 2018, através de edital público foi selecionado em primeiro lugar como Bolsista Nota 10 pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

RESUMO

GONÇALVES, Rafael Gomes da Mota. **Fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de couve manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) cultivadas na microbacia do rio Jacó, Petrópolis -RJ.** 72f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

O aumento da demanda na produção de hortaliças tem exigido um uso excessivo de fertilizantes minerais e orgânicos, associado a baixa preocupação com a conservação do solo. O presente trabalho teve como objetivo avaliar solos de área de produção de couve manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) quanto à contaminação por metais pesados (Cd, Pb, Ni, Cr, Mn, Zn e Cu), identificando os fatores que mais contribuíram para o enriquecimento dos solos por estes elementos e na transferência para plantas de couve, além da qualidade das plantas com base nos limites máximos permitidos pela ANVISA. O estudo foi realizado em 24 áreas de produção de couve, localizadas na comunidade do Jacó, no Município de Petrópolis-RJ. Em cada propriedade, coletou-se, aleatoriamente, amostras de insumos agrícolas. Foram coletadas amostras de solo e de plantas, seguindo a proporção de uma amostra para cada 1000 indivíduos, totalizando 146 amostras. As amostras de solo foram digeridas conforme metodologia 3050B (USEPA, 1996) e as plantas e insumos pelo método 3050 (USEPA, 2008). Os extratos foram analisados em aparelho por Espectrometria de Absorção Atômica e a qualidade das análises de solo e de planta foram avaliadas através de amostras certificadas. Com os dados obtidos calcularam-se os índices de poluição (IP) para os metais pesados (Cd, Pb, Ni, Cr, Zn, Mn e Cu) utilizando o valor de referência para a Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. Verificou-se enriquecimento no solo para os elementos Zn, Pb, Cd e Ni. Os adubos minerais e orgânicos foram identificados como as principais fontes de incorporação de metais pesados, sendo a “cama de aviário” o que apresentou maior contribuição no aporte. De uma forma geral, os teores totais e biodisponíveis no solo e a concentração nas folhas e o total acumulado nas plantas de couve estiveram relacionados, inversamente, com a declividade e, diretamente, com os teores de P assimilável, K trocável e carbono orgânico. Das plantas analisadas nesses solos, 91,7% apresentaram contaminação por Pb, com valores de até 9,2 vezes acima do limite permitido pela ANVISA, assim como 97,2% das plantas apresentaram contaminação por Cd, com valores de até 3,8 vezes superiores aos aceitáveis. Os resultados obtidos sugerem que a acumulação de metais pesados no solo e em plantas de couve tiveram forte influência do relevo associada ao manejo do solo e do aporte dos adubos fosfatados e potássicos solúveis e da cama de aviário.

Palavras-chave: Contaminação. Adubação. Manejo do Solo e Planta. Hortaliças.

ABSTRACT

GONÇALVES, Rafael Gomes da Mota. **Transference of heavy metals from soil to crops of kale in the Jacó microbasin, Petrópolis-RJ.** 72p. Dissertation (Masters in Agronomy, Soils Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Increasing demand for vegetable production requires excessive use of mineral and organic fertilizers, usually allied with low concern for soil conservation. This work aimed to evaluate the contamination of soils by heavy metals (Cd, Pb, Ni, Cr, Mn, Zn, and Cu) in a kale production area; identify the factors which most contributed to the soil enrichment by these elements and the transfer to kale plants; and assess plant quality based on the maximum limits allowed by ANVISA. The study was carried out in 24 kale production areas, located in Jacó, in the municipality of Petrópolis-RJ. In each property, samples of soil amendments were randomly collected. Soil and plant samples were collected, following the proportion of one sample per 1000 individuals, totaling 146 samples. The soil samples were digested according to the 3050B methodology (USEPA, 1996) and the plants and inputs by the 3050 method (USEPA, 2008). The extracts were analyzed in an apparatus by Atomic Absorption Spectrometry and the quality of the soil and plant analyzes were evaluated through certified samples. The data obtained was used to calculate the pollution indices (IP) for heavy metals (Cd, Pb, Ni, Cr, Zn, Mn, and Cu) using the reference values for the Mountain Region of Rio de Janeiro. Soil enrichment was verified for Zn, Pb, Cd, and Ni elements. Mineral and organic fertilizers were identified as the primary sources of heavy metals inputs, being the “poultry litter” the major contributor of this input. In general, the contents in the soil (total and bioavailable), the concentration in the leaves and the total accumulated in kale plants were inversely related to the relief, but directly related to the assimilable P, exchangeable K, and organic carbon contents. These relationships suggest the influence of the relief, soil management, soluble phosphate, potassium fertilizers, and poultry litter on the heavy metals accumulation in soil and kale plants. From the plants analyzed, 91.7% presented Pb contamination, with values up to 9.2 times above the limit allowed by ANVISA. Also, 97.2% of the plants presented Cd contamination, with values up to 3.8 times higher than acceptable. The results obtained suggest that the accumulation of heavy metals in the soil and in cabbage plants had a strong influence of the relief associated with soil management and the contribution of soluble phosphate and potassium fertilizers and poultry litter.

Keywords: Contamination. Fertilizing. Soil and Plant Management. Vegetables.

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Valores orientadores de prevenção e intervenção a nível nacional segundo o CONAMA (2009)..... | 8 |
| Tabela 2. Comparação entre os valores de referência de qualidade de solo obtidos pela Cetesb (2005), Fadigas et al., (2006)..... | 8 |
| Tabela 3. Teores de metais pesados (mg kg^{-1}) nos solos da região serrana do Rio de Janeiro segundo LIMA et al. (2018). | 9 |
| Tabela 4. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg, Fe e Mn para formação de três grupos de observações. | 9 |
| Tabela 5. Níveis máximos de metais pesados em alimentos frescos*..... | 10 |
| Tabela 6. Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência SRM 2709a (<i>San Joaquin Soil</i>), obtido pelo método USEPA 3050B, referente as amostras de áreas produtoras de couve no município de Petrópolis -RJ..... | 18 |
| Tabela 7. Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - <i>Tomato Leaves</i> , obtido pelo método USEPA 3050, relativo as amostras de plantas coletadas nas áreas de produção de couve no município de Petrópolis, RJ..... | 18 |
| Tabela 8. Percentual referente a algumas práticas de manejo envolvidas na produção de couve na microbacia Jacó. | 20 |
| Tabela 9. Caracterização química dos insumos utilizados na adubação da cultura da couve no distrito de Itaipava, município de Petrópolis – RJ..... | 23 |
| Tabela 10. Médias gerais dos atributos relacionados a fertilidade do solo e relevo das áreas de produção na microbacia do Jacó..... | 26 |
| Tabela 11. Médias gerais dos teores totais (T), biodisponíveis (b) e índice de poluição (IP) no solo das áreas de produção na microbacia do Jacó..... | 29 |
| Tabela 12. Médias gerais de concentração dos elementos nas folhas e raízes das plantas de couve produzidas na microbacia do Jacó..... | 29 |
| Tabela 13. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward para as amostras de solo das áreas produtoras de couve no município de Petrópolis – RJ..... | 39 |
| Tabela 14. Parâmetros de posição e amplitude dos atributos químicos do solo (pH, Ca, Mg, Na, H+Al, Al, Soma de bases, T, V, Corg, P, K, Fe e Al total) das propriedades de couve no município de Petrópolis – RJ..... | 41 |
| Tabela 15. Parâmetros de posição e amplitude dos teores pseudototais e biodisponíveis dos metais no solo dos grupos G1, G2 e G3 das áreas de produção de couve no distrito de Itaipava, Petrópolis – RJ..... | 42 |
| Tabela 16. Parâmetros de posição (média) e amplitude (valores mínimos, máximos e desvio padrão) do Índice de Poluição (IP) divididos nos grupos G1, G2 e G3 das áreas produtoras de couve no município de Petrópolis – RJ. | 44 |
| Tabela 17. Análise descritiva da massa seca das folhas (MSF), massa seca da parte aérea (MSPA) e idade das plantas (ID) de couve dos grupos G1, G2 e G3..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Tabela 18. Parâmetros de posição e amplitude do teor dos elementos Pb, Cd, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Fe, Ni, Al, Mg, Ca, P e K em folha e raiz de plantas de couve dos grupos G1, G2 e G3. | 47 |
| Tabela 19. Análise descritiva dos parâmetros de posição (média) e amplitude (valores mínimos, máximos e desvio padrão) do teor acumulado dos elementos Pb, Cd, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Fe e Ni na folha e total (folha+caule+ raiz) das plantas de couve dos grupos G1, G2 e G3..... | 52 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Plantio de hortaliças na região da microbacia do Rio Jacó (A). Canteiros de alface e couve manteiga a favor da pendente (B)..... | 11 |
| Figura 2. Imagem da área de estudo em Petrópolis, RJ. Os pontos indicam o solos e plantas coletados dentro de cada propriedade. Fonte: Guimarães, 2018. | 12 |
| Figura 3. Imagem da área de estudo na microbacia do Jacó, Petrópolis-RJ. (A) Área com linha contínua em amarelo refere-se aos limites das propriedades dos 42 produtores; (B) Marcador em amarelo refere-se aos pontos amostrais. Fonte: Guimarães, 2018. | 13 |
| Figura 4. Percentagem de produtores em função das técnicas de preparo e manejo da fertilidade do solo avaliadas em áreas de produção de couve na Associação de Produtores do Jacó. | 22 |
| Figura 5. Estimativa do aporte dos metais pesados Mn, Cu e Zn (A) e Pb, Ni, Cd e Cr (B) (expresso em $g\ ha^{-1}$) oriundos de adubação orgânica e mineral nas áreas produtoras de couve da microbacia do rio do Jacó, distrito de Itaipava no município de Petrópolis – RJ.24 | |
| Figura 6. Estimativa de aporte dos macronutrientes P, K e Ca (expresso em $kg\ ha^{-1}$) oriundos de adubação orgânica e mineral das áreas de produção de couve. | 25 |
| Figura 7. Análise de componentes principais entre os índices de poluição (IP) dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo. | 31 |
| Figura 8. Análise de componentes principais entre os teores biodisponíveis (bio) dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo. . | 35 |
| Figura 9. Análise de componentes principais entre os teores acumulados dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo. | 36 |
| Figura 10. Análise de componentes principais entre os teores nas folhas dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo. | 37 |
| Figura 11. Dendograma obtido pela análise de agrupamento das amostras de solo das propriedades produtoras de couve, pelo método de Ward e distância euclidiana em função dos atributos químicos do solo Ca, Mg, K, H+Al, Al, CTC, MO, pH, P, FeT e AlT. | 38 |
| Figura 12. Médias padronizadas para atributos relacionados a fertilidade do solo e relevo (A); teores totais de metais no solo (B); índice de poluição (C); e teores biodisponíveis no solo (D); considerando os 3 grupos (G1, G2 e G3) formados a partir da análise de agrupamento das amostras coletadas em áreas de produção de couve. Legendas: *pH: em água; H+Al: acidez potencial; V%: saturação por bases; MO: matéria orgânica; MDE: modelo digital de elevação; Decl: declividade; TWI: índice de fluxo de drenagem..... | 43 |
| Figura 13. Médias padronizadas das concentrações dos metais na folha (F), caule (C) e raiz (R) dos grupos G1, G2 e G3. | 48 |
| Figura 14. Médias padronizadas da massa seca das folhas (MSF), massa seca da parte aérea (MSPA), idade da planta (ID) e dos elementos Pb, Cd, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Fe, Ni, Al, K, P, Mg e Ca acumulados nas plantas (folha+caule+raiz) de couve referentes aos grupos G1, G2 e G3. | 49 |
| Figura 15. Porcentagem de plantas nas diferentes classes de contaminação por Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas de couve..... | 56 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 3 |
| 2.1. Produção e Consumo de Hortaliças no Brasil..... | 3 |
| 2.2. Produção Agrícola da Região Serrana | 3 |
| 2.3. A Cultura da Couve Manteiga | 4 |
| 2.4. Metais Pesados..... | 5 |
| 2.5. Dinâmica dos Metais Pesados no Solo | 6 |
| 2.6. Valores Orientadores de Metais Pesados | 7 |
| 2.7. Metais Pesados em Hortaliças | 9 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS..... | 11 |
| 3.1. Área de Estudo..... | 11 |
| 3.2. Caracterização das Práticas Agrícolas | 14 |
| 3.3. Coleta e Preparo de Amostra de Solo | 14 |
| 3.4. Análise Química do Solo | 14 |
| 3.5. Coleta e Análise das Plantas de Couve | 15 |
| 3.5.1. Qualidade das plantas para consumo | 16 |
| 3.6. Caracterização dos Insumos..... | 16 |
| 3.6.1. Estimativa de aporte..... | 17 |
| 3.7. Índice de Poluição..... | 17 |
| 3.8. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Solo e Planta | 17 |
| 3.9. Análise Estatística..... | 19 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 20 |
| 4.1. Caracterização das Práticas Agrícolas nas Áreas de Produção de Couve | 20 |
| 4.1.1. Composição química dos insumos usados na cultura da couve..... | 23 |
| 4.1.2. Aporte de metais pesados em áreas de cultivo de couve | 24 |
| 4.2. Caracterização Geral dos Atributos de Solo e Planta | 26 |
| 4.3. Análise de Componentes Principais (ACP) entre Índice de Poluição e os Atributos do Solo | 30 |
| 4.3.1. ACP entre teores biodisponíveis, concentração na folha, acumulado na planta e os Atributos do Solo | 33 |
| 4.4. Caracterização dos Grupos Obtidos pela Análise de Agrupamento | 38 |
| 4.5. Atributos Químicos do Solo nos Grupos G1, G2 e G3..... | 39 |
| 4.5.1 Teores pseudototais e biodisponíveis de metais pesados no solo | 40 |

| | |
|--|----|
| 4.6. Índice de Poluição dos Metais Pesados nos Grupos G1, G2 e G3 em Áreas Cultivadas com Couve..... | 43 |
| 4.7. Massa Seca das Folhas e Parte Aérea, Teor de Nutrientes e Metais Pesados em Plantas de Couve | 44 |
| 4.8. Teor Acumulado de Nutrientes e Metais Pesados nas Plantas de Couve..... | 51 |
| 4.9. Relação entre Atributos Químicos do Solo, Teores Biodisponíveis, Concentração nas Folhas e Total Acumulado de Metais Pesados em Plantas de Couve para os Grupos G1, G2 e G3 | 53 |
| 4.9.1. Chumbo..... | 53 |
| 4.9.2. Cádmio..... | 53 |
| 4.9.3. Cromo..... | 54 |
| 4.9.4. Níquel..... | 54 |
| 4.9.5. Manganês | 54 |
| 4.9.6. Zinco | 55 |
| 4.9.7. Cobre..... | 55 |
| 4.10. Qualidade das Plantas de Couve para Consumo..... | 55 |
| 5. CONCLUSÕES | 58 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 59 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 60 |
| 8. ANEXOS | 70 |

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca por elevadas produtividades tem levado a intensificação das práticas agrícolas e o uso massivo de agroquímicos, e como consequência o aumento da contaminação dos agroecossistemas, principalmente, nas áreas que apresentam um manejo inadequado do solo.

A degradação química do solo é ocasionada por diversos tipos de contaminantes, dentre eles tem-se os metais pesados. São elementos de elevada densidade atômica ($>6\text{g cm}^{-3}$), e tem a origem tanto de fontes naturais, relacionadas ao material de origem sobre o qual o solo se formou (ZHONGMIN et al., 2018; ISLAM et al., 2016), quanto por fontes antropogênicas (LUO et al., 2012). Dentre as principais fontes antropogênicas de contaminação estão: aplicação de defensivos e fertilizantes, resíduos da produção animal, resíduos da agroindústria, aterros sanitários, rejeitos urbanos e industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuárias, resíduos de indústrias de beneficiamento químico, processos industriais como siderurgia, metalurgia, galvanoplastia, petroquímicas, entre outros (OLIVEIRA et al., 2007). A contaminação antropogênica resulta em relevantes alterações dos teores de metais pesados, tornando os efeitos da contaminação uma preocupação dentro da produção agrícola e segurança alimentar (FAO, 2018; KONG et al., 2017).

É a partir desse contexto que o Estado do Rio de Janeiro, segundo maior produtor de hortaliças do país (IBGE, 2006), requer cuidado especial no manejo das suas áreas de produção de hortaliças. A região serrana é o maior pólo de produção hortícola do estado, sendo responsável por abastecer, principalmente, a zona metropolitana da cidade do Rio de Janeiro. Dentre as cidades que compõem a região, o município de Petrópolis se destaca por ser um dos maiores produtores de hortaliças, principalmente, de brócolis, couve, salsa, coentro e agrião (EMATER, 2017).

O clima da região serrana configura-se como a sua principal vantagem, permitindo o cultivo das espécies hortícolas durante todo o ano, sendo propício para o cultivo de espécies exigentes em frio no inverno e de espécies exigentes em temperaturas amenas no verão. Esta região caracteriza-se pelo predomínio de agricultura familiar, realizada na grande maioria em áreas de topografia acidentada e grande susceptibilidade natural. Porém, diversos entraves vem sendo observados. A diminuição da fertilidade natural dos solos ao longo dos anos criou um modelo de produção onde os produtores utilizam cada vez mais fertilizantes minerais e orgânicos (principalmente adubos nitrogenados, fosfatados, potássicos e cama de aviário), a fim de restabelecer os níveis fertilidade do solo (GRISEL & ASSIS, 2012). O preparo do solo para o plantio é outro fator importante, realizado, predominantemente, através de aração profunda no sentido do declive (“morro abaixo”), em áreas de alta declividade, favorecendo os processos erosivos (GRISEL e ASSIS, 2012). Estes desequilíbrios tem causado o aumento da incidência de doenças e pragas nas principais hortaliças cultivadas na região e como consequencia a redução da produtividade (MATOS, 2016). Para corrigir a redução de produtividade nessas áreas, são aplicadas de forma mais frequente e em maiores quantidades fertilizantes e agrotóxicos (RIBEIRO, 2019). Porém, esse emprego de forma desordenada tem aumentado os riscos de contaminação por metais pesados do solo, águas superficiais e subsuperficiais e das hortaliças cultivadas (RAMALHO et al., 2000; ARAÚJO et al., 2015; MATOS, 2016; SOUSA, 2017; BALDANTONI, et al., 2016).

Todo esse cenário, aliado a práticas inadequadas de manejo das culturas e do solo em regiões de montanha, tem causado diversos problemas relacionados com a contaminação por metais pesados desse agroecossistema.

A partir deste contexto, formulou-se a hipótese de que a contaminação por metais pesados do solo é devido ao uso indiscriminado de insumos agrícolas (agroquímicos e resíduos orgânicos) associado ao manejo inadequado das áreas agrícolas, sendo que esses fatores contribuem para a transferência desses elementos tóxicos para as hortaliças.

O objetivo geral do estudo é avaliar as relações existentes entre as práticas adotadas (manejo de solo e das culturas) e a qualidade do solo e das hortaliças produzidas no que diz respeito à contaminação por metais pesados.

Os principais objetivos específicos são:

(i) Caracterizar as áreas de produção quanto ao manejo do solo e da cultura da couve manteiga.

(ii) Avaliar os principais fatores responsáveis pela alteração nos teores de metais pesados no solo e nas plantas de couve.

(iii) Avaliar a relação entre os atributos do solo e a disponibilidade de metais pesados para plantas de couve.

(iv) Caracterizar a qualidade das hortaliças produzidas na microbacia do Jacó de acordo com legislação quanto à contaminação por metais pesados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Produção e Consumo de Hortaliças no Brasil

A produção hortícola está inserida no segmento econômico de grande importância para o país, sendo responsável pela garantia da manutenção de grande parte do produto interno bruto (PIB). Participa com o valor de produção de dez bilhões de reais, numa área plantada de aproximadamente 946 mil hectares, resultando em cinco milhões de empregos diretos e indiretos e uma produção de 19,4 milhões de toneladas de alimentos (IBGE, 2006). O Sudeste é a região brasileira que concentra a maior parte da produção de hortaliças, com destaque para os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro (CARVALHO et al., 2014).

A produção de hortaliças no Brasil é realizada, na sua grande maioria, por agricultores familiares, que segundo a lei 11.326 de 2006, os define como agricultor que utiliza necessariamente mão de obra familiar nos trabalhos da propriedade rural, e que a área de cultivo não ultrapasse a quatro módulos fiscais, quantificados segundo a legislação em vigor (BRASIL, 2006).

O cenário hortícola no país vem passando por uma série de mudanças nos últimos anos. Os altos custos de produção da maioria das hortaliças causados, principalmente, pelo aumento do preço de fertilizantes, que são importados, tem levado a uma busca por um manejo alternativo da fertilidade do solo. Outra mudança está ligada a forma dos produtores enfrentar períodos de margens estreitas de lucro, onde a adoção do cultivo diversificado em multiculturas permite que tenham mais de uma safra durante o ano, diluindo o lucro e reduzindo riscos de se produzir somente uma cultura (CEPEA, 2019).

Entretanto, os sucessivos ciclos de cultivo de hortaliças durante o ano, podem limitar a sustentabilidade dos sistemas agrícolas. Uma vez que, pode levar a contaminação do solo, água e das culturas pelo uso contínuo do solo e as altas taxas de aplicação de agrotóxicos e fertilizantes, tanto minerais quanto orgânicos, a fim de garantir a fertilidade e o controle de pragas e doenças.

O clima é fator de grande importância no cultivo de hortaliças no Brasil, estando, diretamente, ligado ao desempenho agrônomo e econômico. Motivo este que justifica a baixa rentabilidade obtida nas últimas safras, onde as condições climáticas não têm sido favoráveis ao aumento de produtividade e limitando a oferta de hortaliças (CEPEA, 2019).

De uma maneira geral, as hortaliças constituem um grupo de plantas com elevada importância econômica, social e principalmente nutricional, já que apresenta elevado valor nutricional imprescindível à regulação do metabolismo (CENTEC, 2004), porém, assim como na maioria dos países em desenvolvimento, o consumo dessas espécies é ainda baixo, sendo realizado por apenas 38% da população de forma regular (CANELLA, 2017).

2.2. Produção Agrícola da Região Serrana

O cultivo de hortaliças está presente em quase todo o território do Estado do Rio de Janeiro, sendo o segundo maior produtor do País. Entretanto, a região serrana é a principal produtora do estado, sendo composta pelos municípios de Cordeiro, Cantagalo, Macuco, Carmo, Duas Barras, Guapimirim, Cachoeira de Macacu, Bom Jardim, Petrópolis, Teresópolis, Nova Friburgo, São José do Rio Preto, São Sebastião do Alto, Santa Maria Madalena, Trajano de Moraes e Sumidouro (IBGE, 2006). Mesmo com toda esta dimensão, a produção se concentra, principalmente, nos municípios de Nova Friburgo, Teresópolis e

Petrópolis, que juntos produzem, economicamente, cerca de quarenta espécies hortícolas, como: abobrinha; berinjela; pimenta; pimentão; tomate; vagem; alface; agrião; brócolis; chicória; coentro; couve; espinafre; repolho; rúcula; salsa, entre outras (EMATER, 2017).

A importância da região serrana no cenário agrícola do Estado deve-se, em grande parte, ao seu clima que é propício para o cultivo de várias espécies de hortaliças exigentes em diferentes faixas de temperatura. O clima é classificado como subtropical de altitude com grandes amplitudes pluviométricas durante o ano. Observa-se nessa região, o predomínio de temperaturas amenas a baixas (16 a 27° C) e precipitação de 1300 a 1800 mm por ano concentradas no período de primavera e verão (INMET, 2019). Tal condição de clima torna propícia ao cultivo de espécies hortícolas exigentes em frio no inverno e de espécies exigentes em temperaturas amenas no verão.

Grande parte da produção é realizada em propriedades de agricultores familiares, com áreas que não ultrapassam a dez hectares, com declividades moderadas a extremamente elevadas, sendo que muitas não possuem aptidão agrícola para o cultivo de hortaliças. Mesmo com esse cenário, contrariando a capacidade agrícola destas áreas, prevalecem práticas de cultivo intensivo com preparo convencional do solo, e muitas vezes, acompanhando a declividade do terreno (“morro abaixo”), realizado de forma mecanizada, majoritariamente, por tratores acoplados com arados e grades e enxadas rotativas (GRISEL & ASSIS, 2012).

Dentre os municípios que compõe esta região, Petrópolis apresenta papel de destaque na produção de hortaliças, sendo composto por cinco distritos (Petrópolis, Cascatinha, Itaipava, Pedro do Rio e Posse), abrangendo a escarpa da Serra do Mar e também se integrando a parques nacionais e reservas biológicas (GONÇALVES, 1998).

No distrito de Itaipava está localizada a comunidade Jacó, formada principalmente por funcionários da antiga Fazenda Santo Antônio, que ali permaneceram desenvolvendo atividades agrícolas, após a legalização de parte das terras, estando inseridos em importante processo histórico. É constituída majoritariamente por pequenos produtores de hortaliças, que realizam práticas intensivas de manejo (principalmente fertilizantes minerais de alta solubilidade e orgânicos) e preparo convencional do solo (MATOS, 2016; SOUSA, 2017).

2.3. A Cultura da Couve Manteiga

Pertencente à família Brassicaceae, a couve de folha (*Brassica oleracea* var. *acephala*) também conhecida como couve-comum e couve-manteiga, tem sua origem no continente Europeu. Pelo seu centro de origem, é uma cultura típica de outono-inverno, com boa adaptação ao frio, se desenvolvendo bem em regiões serranas com altitudes elevadas. Segundo TRANI et al., (2014) as melhores produtividades são obtidas em regiões com temperaturas médias mensais entre 16 e 22 °C, tolerando temperaturas máximas de 28 °C. O cultivo dessa hortaliça em eventuais temperaturas acima dessa faixa poderá provocar danos no desenvolvimento das plantas e na produtividade.

No Brasil, o consumo dessa hortaliça vem crescendo gradativamente devido às novas formas de uso na culinária e às descobertas de suas propriedades nutricionais pela ciência. Em 2006 a couve manteiga concentrou mais de 60% da produção nacional em quatro Estados (São Paulo, Rio de Janeiro, Alagoas e Minas Gerais), sendo a região sudeste responsável por mais de 42% (SILVA et al., 2014). De acordo com CAMARGO & CAMARGO (2011), o cultivo dessa hortaliça em São Paulo é realizado numa área de, aproximadamente, 1.929 ha, onde produzem cerca de 55.941 toneladas, e alcançam uma produtividade média de 29 toneladas por hectare. Já no Rio de Janeiro o volume de produção alcança uma média de 18,3 toneladas (MELO et al., 2017).

Em comparação a outras hortaliças de folha, a couve tem se destacado pelo maior teor de proteínas, vitaminas A e C, fibras e carboidratos, podendo variar conforme as variedades.

As principais são: manteiga de Ribeirão Pires; Manteiga I-1811; Gigante I-915; Manteiga I-916; Crespa I-918; Crespa de Capão Bonito; Manteiga de Tupi; Manteiga de Jundiá; Serrilhada (TRANI et al., 2014).

Com relação ao manejo da couve, pode ser propagada por sementes ou por mudas, variando conforme a cultivar. Geralmente no Brasil, a propagação vegetativa é o meio preferido pelos agricultores, porém as híbridas são produzidas via sementes por não produzirem brotos. A principal doença da cultura é a podridão-negra, provocada pela bactéria *Xanthomonas campestris* pv. *campestris* e a podridão-mole, causada pela bactéria *Erwinia carotovora* var. *carotovora*, porém a cultura está sujeita a diversas outras doenças como, mancha-de-alternaria, míldio e oídio (TRANI et al., 2014).

2.4. Metais Pesados

Metais pesados englobam diversos elementos que vão desde metais de transição, semi-metais até não metais. Não há uma definição única na comunidade científica, porém, o termo é utilizado para designar um grupo de elementos químicos com densidade atômica maior que 6 g cm^{-3} e número atômico maior que vinte. Outras denominações são utilizadas na literatura para se referir a esses elementos, como “elementos-traço” ou “metais-traço”, porém de forma inapropriada visto que o quantitativo “traço” é reservado para designar concentrações de elementos que não podem ser detectados por um determinado método analítico devido à baixa concentração (MALAVOLTA, 1994).

Os metais pesados, geralmente, apresentam efeito acumulativo no ambiente por não serem biodegradáveis e conseqüentemente podem ser introduzidos na cadeia trófica (MALAVOLTA, 1994; SPOSITO, 2016). Alguns desempenham importante papel na nutrição de plantas, como por exemplo, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni e Zn, sendo requeridos em pequenas quantidades pelas plantas e denominados de micronutrientes, outros podendo ser tóxicos às plantas e até mesmo exercer efeitos deletérios sobre vários elementos da biosfera, como Cd, Pb, As e Se (ALLOWAY, 1995; SILVA et al., 2015; MENG et al., 2016).

A origem desses metais no solo pode ser de fontes naturais (litogênica) (FADIGAS et al., 2002) ou por via antropogênica (ALLOWAY, 1995). Quando provenientes do material de origem e, posteriormente, liberados pelo intemperismo, as concentrações desses elementos, geralmente, são baixas não causando efeitos tóxicos para as plantas ou outros organismos vivos. Dependendo da rocha matriz é possível encontrar diferentes concentrações de metais pesados, sendo que as rochas básicas apresentam, normalmente, concentrações mais elevadas (ALLOWAY, 1995). Podem estar sob a forma de óxidos, hidróxidos, brometos, sulfatos, sulfetos, cloretos, iodeto e silicatos (BORKERT & LANTMANN, 1988). Quando a origem é através da atividade humana (antropogênica), há uma intensificação nos problemas, visto que, os teores, geralmente, são mais elevados, podendo expressar o potencial tóxico nos organismos do solo e também serem absorvidos pelas plantas e transferidos para cadeia alimentar, causando assim relevantes alterações na qualidade do solo e dos alimentos produzidos.

O uso de diversos agroquímicos, principalmente no cultivo de hortaliças, vem se destacando pelo elevado potencial de contaminação (MATOS, 2016; SOUSA, 2017). A aplicação de vários insumos agrícolas para o suprimento de nutrientes (fertilizantes minerais e orgânicos), correção de pH (calcário) e controle de pragas (inseticidas) e doenças (fungicidas, bactericidas e outros) tornou-se uma prática rotineira. Tudo isso é agravado quando os fertilizantes utilizados no meio agrícola contêm grande concentração de impurezas como metais pesados, ocasionados pela insuficiente purificação no processo de manufatura (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

2.5. Dinâmica dos Metais Pesados no Solo

O acúmulo de metais pesados em solos de produção agrícola é uma questão de grande preocupação quanto à qualidade ambiental. A mobilidade e biodisponibilidade desses elementos irá variar em função da sua distribuição nas diferentes formas químicas ou geoquímicas nas quais são encontrados no solo.

Tanto por origem litogênica quanto por atividades antropogênicas, os metais pesados se acumulam em diversas formas geoquímicas por meio de reações de complexação, adsorção, precipitação e co-precipitação, sendo encontrados no solo nas seguintes formas químicas: (i) solúvel na solução do solo, na forma de íons livres ou formando complexos solúveis; (ii) adsorvidos eletrostaticamente a sítios de troca em superfícies inorgânicas e orgânicas (iii) incorporados na superfície e na estrutura da fase inorgânica, como caulinita, óxidos de alumínio, ferro e manganês através de adsorção específica; (iv) participando de reações de precipitação e dissolução; (v) associados a estrutura da matéria orgânica e (vi) oclusos na estrutura dos óxidos de Fe, Al e Mn (ALLOWAY, 1995; SPOSITO, 2016).

De maneira geral, a mobilidade no solo e biodisponibilidade dos metais pesados para as plantas e outros organismos está relacionada com sua alta reatividade no solo, principalmente intemperizados, interagindo com os constituintes orgânicos, inorgânicos (mineralógicos) e biológicos. Em solos desenvolvidos sob condições de clima tropical, há um elevado potencial na adsorção específica de íons metálicos devido ao predomínio dos minerais secundários: caulinita; óxidos; oxihidróxidos, e hidróxidos (Fe, Al e Mn) na fração argila, enquanto que nos solos de regiões de clima temperado apresentam grande capacidade de adsorção não específica desses metais devido ao predomínio de argilas silicatadas do tipo 2:1 (MCBRIDE, 1994).

Diversos fatores interferem na biodisponibilidade de metais pesados no solo, como: teor e composição da matéria orgânica; teor e mineralogia da fração argila do solo; pH; potencial redox, e atividade microbiana (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999). Além desses, alguns fenômenos de troca podem ocorrer na região da rizosfera. Algumas espécies de plantas apresentam mecanismos de proteção que permitem o bloqueio do metal através de exsudados da própria raiz, formando assim complexos (TAIZ et al., 2017), dessa forma íons metálicos quelatados com ligantes orgânicos na solução do solo não podem ser absorvidos, diretamente, pelas plantas (BELL et al., 1991; TAIZ et al., 2017).

Com relação à matéria orgânica do solo (MOS), apresenta uma constituição bastante complexa e heterogênea, sendo formada por diversas frações húmicas, como ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (HUM) que formam complexos muito estáveis com esses elementos.

Os AF são considerados a fração humificada de maior solubilidade e mobilidade no solo e de menor massa molecular, enquanto os AH são formados por macromoléculas de massa molecular relativamente elevada (STEVENSON, 1994). Ambos apresentam elevada reatividade, principalmente pela presença de diversos grupos funcionais, como carboxilas e hidroxilas fenólicas entre outros. Já a HUM possui composição variada e grande hidrofobicidade, justificando assim a baixa capacidade de reação no solo (CANELLAS & FAÇANHA, 2004; RICE, 2001).

Especificamente nos solos brasileiros, o conhecimento da dinâmica da matéria orgânica tem elevada importância, visto que, estes possuem características ácidas, bastante intemperizados e ricos em óxidos de ferro e alumínio (EMBRAPA, 2013; SILVA et al., 2012). Diante dessas características, o uso de resíduos orgânicos se torna uma alternativa promissora para sua manutenção da fertilidade do solo e fornecimento de nutrientes às plantas. Entretanto, quando manejados inadequadamente, podem comprometer este recurso.

Todo esse aproveitamento de resíduos agrícolas pode ser realizado através da compostagem, processo aeróbio realizado por grande população de microrganismos. Em etapas iniciais ocorrem reações de predominância termofílicas, seguida pela maturação e humificação (PEREIRA NETO, 1996). A mineralização desse material depende da sua relação C/N, do pH e da granulometria (URRA et al., 2019). Durante as transformações iniciais, há o aumento na produção de ácidos fúlvicos e outros ácidos de menor peso molecular, capazes de formar complexos estáveis e solúveis (FIALHO et al. 2006; SOUZA et al. 2019).

2.6. Valores Orientadores de Metais Pesados

Analisar a concentração de metais pesados potencialmente tóxicos em determinada área é ferramenta importante no gerenciamento de áreas contaminadas de um determinado agroecossistema. O conhecimento dos teores de ocorrência natural é necessário para avaliação do nível de contaminação. O primeiro país a regulamentar programa nacional de avaliação da contaminação do solo foi a Holanda. Baseado na multifuncionalidade que o solo pode desempenhar, como agricultura, ecologia, foi divulgada em 1983 a “Lista Holandesa ou Lista ABC”, documento que serviu de base para a promulgação da Lei de proteção do solo em 1987 pelo governo Federal Holandês (CETESB, 2001). Posteriormente, em 1991 os Estados Unidos começaram estudar os processos de remediação de áreas contaminadas, sendo formulado pela agência de proteção ambiental americana (USEPA), em 1996, relatório com a lista completa de valores genéricos para 110 substâncias químicas, potencialmente, poluentes do solo.

No Brasil, em estudos iniciais foram utilizados os valores orientadores estabelecidos pela Holanda ou Estados Unidos. Alguns levantamentos foram realizados para estabelecer os teores naturais destes elementos no solo em algumas regiões, como o relatório de valores orientadores de qualidade para solos e águas subterrânea em São Paulo (CETESB, 2005) e as concentrações naturais dos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) para os principais solos brasileiros proposto por FADIGAS et al., (2002). Porém, estabelecer teores no solo torna-se bastante laborioso, visto que, a distribuição dos metais ocorre de forma aleatória e heterogênea, sendo observadas variações nas concentrações em função das características geomorfológicas de cada região de estudo.

No Brasil, a normatização quanto à presença de substâncias químicas no solo é estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sob a Resolução nº 420/2009 que estabelece as normas e critérios para o estabelecimento dos valores orientadores de qualidade do solo (Tabela 1) e do gerenciamento de áreas com presença de contaminantes ocasionados por atividades antrópicas. Define ainda valores orientadores como concentrações preestabelecidas de substâncias químicas (orgânicas e inorgânicas) que permitem determinar a ausência de contaminação ou conhecer o nível desta em um solo, a fim de fornecer orientações sobre as alterações da qualidade do solo e água subterrânea, sendo utilizados em estudos ambientais para prevenir, controlar e gerenciar a contaminação. Estabelece três valores orientadores; Valores de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI) (Tabela 1).

Estes valores são definidos como: i) Valor de Referência de Qualidade (VRQ) – é a concentração de determinada substância presente no solo ou água subterrânea que define a qualidade natural do solo, sendo estabelecido com base em dados estatísticos de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos; ii) Valor de Prevenção (VP) – definido como a concentração de valor limite de determinada substância no solo em que ele seja capaz de desempenhar as suas funções principais iii) Valor de Investigação (VI) – definido como a

concentração de determinada substância no solo ou em água subterrânea acima da qual existem riscos diretos ou indiretos à saúde humana considerando um cenário de exposição.

Tabela 1. Valores orientadores de prevenção e intervenção a nível nacional segundo o CONAMA (2009).

| Elemento | Investigação | | | Prevenção |
|--------------------------------|--------------|-------------|------------|-----------|
| | Agrícola* | Residencial | Industrial | |
| -----mg Kg ⁻¹ ----- | | | | |
| Alumínio | - | - | - | - |
| Cádmio | 1,3 | 3 | 8 | 20 |
| Chumbo | 72 | 180 | 300 | 900 |
| Cobalto | 25 | 35 | 65 | 90 |
| Cobre | 60 | 200 | 400 | 600 |
| Cromo | 75 | 150 | 300 | 400 |
| Ferro | - | - | - | - |
| Manganês | - | - | - | - |
| Níquel | 30 | 70 | 100 | 130 |
| Zinco | 300 | 450 | 1000 | 2000 |

*Área proteção máxima.

A nível nacional ficou estabelecido através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na sua resolução nº 420/2009 e art. 8º, que os VRQ's deverão ser definidos pelos órgãos ambientais competentes de cada Estado brasileiro e o Distrito Federal em até 04 anos após a publicação desta resolução (Tabela 2). A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os Valores de Referência de Qualidade de Solo obtidos pela CETESB (2005) para o estado de São Paulo, e propostos por FADIGAS et al., (2006) para solos brasileiros.

Tabela 2. Comparação entre os valores de referência de qualidade de solo obtidos pela Cetesb (2005), Fadigas et al., (2006).

| Elemento | CETESB (2005) * | Fadigas et.al (2006) * |
|----------|-----------------|------------------------|
| Cádmio | <0,5 | 0,8 |
| Chumbo | 17 | 20 |
| Cobalto | 13 | 8 |
| Cobre | 35 | 25 |
| Cromo | 40 | 41 |
| Níquel | 13 | 17 |
| Zinco | 60 | 30 |

*Valores expressos em mg Kg⁻¹.

Os Valores de Referência de Qualidade empregados para solos da Região Serrana-RJ foram estabelecidos por LIMA et al., (2018). Para o estabelecimento desses valores, foi realizada uma análise de agrupamento, subdividindo-se as amostras em três grupos: Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3. Posteriormente, foi submetido à validação cruzada. A seguir, elaborou-se uma análise discriminante com o objetivo de criar modelos de classificação, em função dos atributos de solo responsáveis pela maior variabilidade dos teores de metais, obtendo-se 1 equação para cada grupo: o enquadramento no grupo onde a observação pertencerá é definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3. Teores de metais pesados (mg kg⁻¹) nos solos da região serrana do Rio de Janeiro segundo LIMA et al. (2018).

| Metais | Total | | | G1 | | | G2 | | | G3 | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Média | P75 | P90 | Média | P75 | P90 | Média | P75 | P90 | Média | P75 | P90 |
| Al | 48,01 | 59,23 | 74,27 | 49,12 | 58,31 | 67,20 | 33,40 | 44,67 | 46,09 | 49,68 | 61,46 | 83,33 |
| Cd | 0,04 | 0,047 | 0,11 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,28 | 0,27 | 0,35 | 0,03 | 0,04 | 0,07 |
| Co | 7 | 11 | 18 | 11 | 17 | 22 | 11 | 11 | 19 | 3 | 4 | 7 |
| Cr | 30 | 43 | 59 | 46 | 59 | 65 | 26 | 40 | 41 | 17 | 26 | 32 |
| Cu | 16 | 18 | 34 | 26 | 32 | 42 | 21 | 27 | 29 | 7 | 9 | 14 |
| Fe | 31,43 | 38,18 | 45,47 | 38,04 | 43,23 | 47,82 | 21,87 | 26,02 | 27,06 | 27,68 | 33,78 | 39,01 |
| Mn | 339 | 454 | 795 | 477 | 736 | 912 | 531 | 526 | 1155 | 191 | 256 | 371 |
| Ni | 13 | 17 | 30 | 22 | 30 | 33 | 15 | 22 | 27 | 6 | 8 | 11 |
| Pb | 23 | 29 | 34 | 23 | 29 | 32 | 27 | 31 | 40 | 22 | 27 | 34 |
| Zn | 39 | 51 | 67 | 52 | 63 | 82 | 45 | 64 | 67 | 28 | 32 | 46 |

Tabela 4. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg, Fe e Mn para formação de três grupos de observações.

| Grupo | Função Discriminante |
|-------|--|
| 1 | $-149,04014 + 53,00289 \cdot \text{pH} - 18,24880 \cdot \text{Mg} + 0,00099 \cdot \text{Fe} - 0,01518 \cdot \text{Mn}$ |
| 2 | $-122,88525 + 49,42420 \cdot \text{pH} - 19,29724 \cdot \text{Mg} + 0,00072 \cdot \text{Fe} - 0,01407 \cdot \text{Mn}$ |
| 3 | $-146,53477 + 54,25185 \cdot \text{pH} - 20,44122 \cdot \text{Mg} + 0,00080 \cdot \text{Fe} - 0,02014 \cdot \text{Mn}$ |

Fonte: LIMA et al. (2018).

2.7. Metais Pesados em Hortaliças

O consumo de hortaliças é uma das vias importantes de entrada de metais pesados na cadeia alimentar. Por serem, comumente, consumidos de forma *in natura*, as espécies hortícolas se tornam um importante veículo de contaminação por esses metais tóxicos, já que além da absorção e acumulação nas partes comestíveis, essas partes também estão em contato direto com os defensivos agrícolas, água de irrigação, fertilizantes foliares, importantes veículos de contaminação.

Por constituir um grupo de plantas alimentares com elevado valor nutritivo, imprescindível à regulação do metabolismo (CENTEC, 2004), nas últimas décadas, houve um aumento no consumo de hortaliças na dieta humana, aumentando assim a preocupação com a sua qualidade, especificamente, com as concentrações de metais pesados nesses produtos.

Alguns tipos de hortaliças são consideradas acumuladoras de metais, ou seja, podem conter grandes quantidades intracelulares de metais pesados, o que para outros organismos são tóxicos mesmo em quantidades muito inferiores. Estas plantas em sua maioria possuem pequena taxa de crescimento e produção de biomassa, além de ter grande translocação de

metais das raízes para a parte aérea e, assim, favorecendo a acumulação de metais pesados nas partes comestíveis (MARKOVSKA et al., 2009).

Diversos estudos têm mostrado a relação entre as concentrações de contaminantes no solo e a sua acumulação em hortaliças. RIBEIRO (2019) avaliando a contaminação por metais pesados em solos cultivados com alface, verificou que aproximadamente 25% das plantas cultivadas nesses solos apresentaram contaminação por Pb, alcançando valores superiores de até 2 vezes o limite máximo tolerável. Resultados semelhantes foram encontrados também por SAMPAIO et al., (2009), onde os teores de Pb na parte aérea de alface adubadas com compostos de lixo urbano estavam acima dos limites recomendados para consumo humano.

Frente a essa problemática, no Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, estabeleceu os princípios gerais para a determinação dos níveis máximos de contaminantes químicos permitidos em alimentos frescos, i.e, consumidos *in natura*. Esses níveis foram determinados com base nas diretrizes da Comissão do Codex Alimentarius da União Europeia. A agência estabeleceu apenas valores de limites máximos de contaminantes inorgânicos para alguns metais pesados, como pode ser visto na tabela 5 (ANVISA, 2013).

Tabela 5. Níveis máximos de metais pesados em alimentos frescos*.

| Categoria | Limites máximos (mg kg ⁻¹ de peso fresco) | | |
|--|--|--------|--------|
| | Arsênio | Chumbo | Cádmio |
| Hortaliças do gênero <i>Brassica</i> excluídas as de folhas soltas | 0,30 | 0,30 | 0,05 |
| Hortaliças de folha (incluídas as <i>Brassicac</i> s de folhas soltas) | 0,30 | 0,30 | 0,20 |
| Hortaliças Frutos com folhas em bainha | 0,10 | 0,10 | 0,05 |
| Hortaliças Frutos da família Curcubitáceas | 0,10 | 0,10 | 0,05 |
| Hortaliças de fruto, distintas da família Cucurbitáceas | 0,10 | 0,10 | 0,05 |
| Hortaliças leguminosas | - | 0,10 | 0,10 |

*ANVISA (2013).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de Estudo

O estudo foi realizado no município de Petrópolis-RJ, distrito de Itaipava, na Microbacia do Rio Jacó em área pertencente a Associação dos Produtores do Jacó, coordenadas 22° 30' 17" Sul, 43° 10' 56" Oeste, no período de janeiro a agosto de 2017, durante a safra da couve-manteiga. A área de estudo possui clima classificado como subtropical de altitude, com uma pluviosidade média anual de 1.929 mm, temperatura média de 18.4 °C e de acordo com Köppen-Geiger o clima da região é classificado como Cfb.

As áreas da Associação dos Produtores do Jacó vêm sendo utilizadas para a produção de hortaliças há aproximadamente 60 anos, com práticas de manejo impróprias às condições de relevo altamente declivosos, com preparo do solo com aração profunda a favor da pendente (“morro abaixo”) e uso massivo de agroquímicos (Figuras 1A e B).



Figura 1. Plantio de hortaliças na região da microbacia do Rio Jacó (A). Canteiros de alface e couve manteiga a favor da pendente (B).

A seleção da cultura da couve manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) justifica-se pela carência de informações sobre essa hortaliça no estado. Apresenta uma grande representatividade na produção da região serrana, alcançando somente na unidade central do CEASA-RJ, 11,8 toneladas comercializadas em 2018, além de ser a sétima hortaliça mais produzida no estado com base no censo agropecuário do IBGE (2011).

Como critério de escolha das áreas, foram selecionadas 12 propriedades familiares (em média 2 glebas por propriedade, totalizando-se 24 áreas), com cultivo de couve em pleno período de produção, com histórico e manejo diferenciados (Figura 2).

ÁREA DE ESTUDO

(Sistema de Coordenadas Geográficas: WGS 1984. Projeção: UTM Zona 23S, Escala: 1)

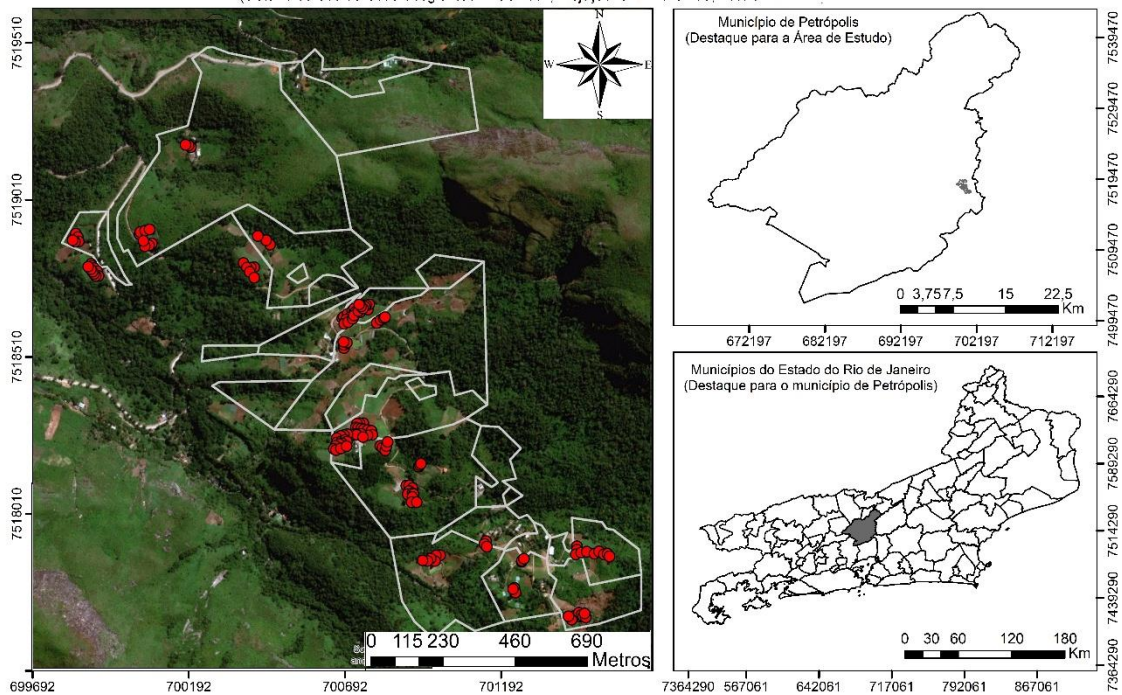


Figura 2. Imagem da área de estudo em Petrópolis, RJ. Os pontos indicam o solos e plantas coletados dentro de cada propriedade. Fonte: Guimarães, 2018.

Os pontos de coleta foram georreferenciados com a utilização de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650. As coordenadas foram medidas em UTM (Universal Transversa de Mercator), o Datum usado foi o World Geodetic System WGS 84 (Figura 3A e B).

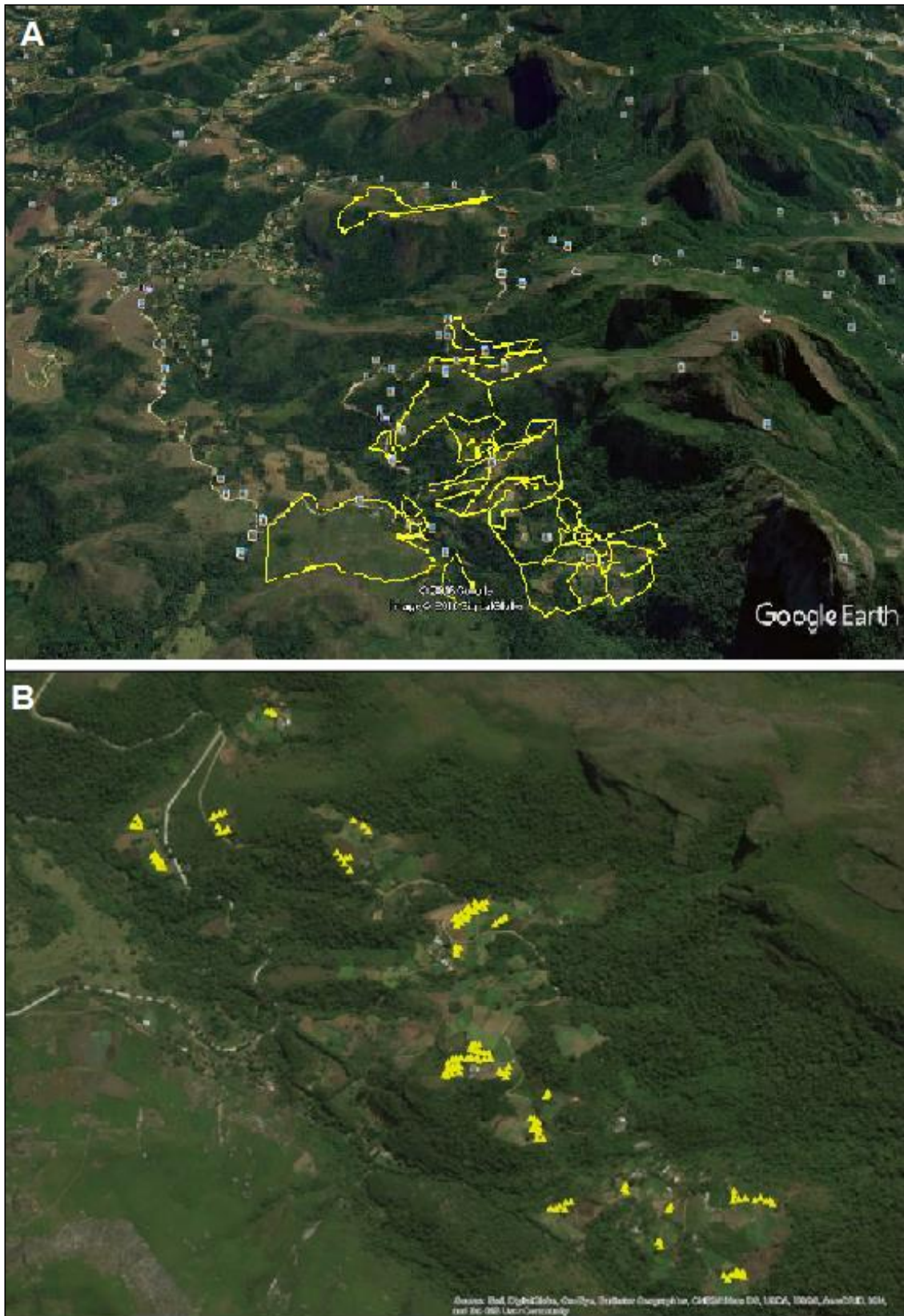


Figura 3. Imagem da área de estudo na microbacia do Jacó, Petrópolis-RJ. (A) Área com linha contínua em amarelo refere-se aos limites das propriedades dos 42 produtores; (B) Marcador em amarelo refere-se aos pontos amostrais. Fonte: Guimarães, 2018.

3.2. Caracterização das Práticas Agrícolas

Para obtenção das informações referentes ao sistema de produção de couve adotado pelos produtores na microbacia do rio Jacó foram realizadas entrevistas com produtores, observações diretas e aplicação de questionários. A elaboração das perguntas e a metodologia adotada foram realizadas, previamente, em parceria entre professores, técnicos e alunos da UFRRJ. Inicialmente, foi realizado um levantamento sobre o histórico de uso e de manejo de cada uma das 24 áreas. Foram coletadas informações sobre os cultivos anteriores, tipo de preparo de solo, manejo da fertilidade (análise de solo, calagem e adubação), controle de pragas e doenças, práticas de manejo de conservação do solo, assistência técnica e formas de comercialização. Posteriormente, os dados obtidos foram tabulados e convertidos em porcentagem das áreas e colocados em tabelas e plotados em gráficos.

3.3. Coleta e Preparo de Amostra de Solo

Foram coletadas amostras de solo, seguindo a proporção de uma amostra para cada 1000 indivíduos de planta, totalizando 146 amostras localizadas em 12 propriedades produtoras de couve com uma média de 2 glebas por propriedade, totalizando-se 24 áreas (Figura 3 B). As amostras de terra foram coletadas na profundidade de 0-20 cm representando a região da rizosfera das plantas.

As amostras de terra foram secas ao ar, destorroadas, tamizadas com peneira de malha de 2 mm (nº10 ABNT) e homogeneizadas (TFSA) para a determinação de seus atributos químicos. Posteriormente, foram maceradas em almofariz de ágata e peneiradas em tamiz de malha de 0,150 mm para determinação dos teores de metais pesados.

3.4. Análise Química do Solo

As análises químicas foram realizadas nas 146 amostras coletadas. A determinação do pH em água, cátions trocáveis (Ca, Mg, K e Na), fósforo assimilável (P), alumínio trocável (Al), acidez potencial (H+Al), carbono orgânico total (CO), matéria orgânica (MO), soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC) foram realizadas conforme o Manual de Análise de Solo Embrapa (TEIXEIRA et al., 2017).

Para determinação da fração biodisponível dos elementos Fe, Cd, Cu, Pb, Cr, Zn, Ni e Mn, 10g de TFSA foram colocadas em erlenmeyer para extração com o extrator Mehlich I (H₂SO₄ 0,025N+HCl 0,05N), na proporção de 1:10. De forma padrão, todas as amostras de terra peneiradas e maceradas para análises químicas foram pesadas em triplicata totalizando 438 amostras.

Para determinação dos teores pseudototais dos elementos Ca, Mg, Na, K e P, Mn, Ni, Fe, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Al as amostras foram digeridas conforme metodologia 3050B, postulado pela USEPA (1996). Como procedimento inicial, foram pesados, aproximadamente, 1,0 g de amostra em balança analítica digital, sendo acondicionadas em tubo de digestão com funil de vidro sobre, a fim de evitar perda de gases, sendo estes tubos levados ao bloco digestor a uma temperatura de 95 ± 5 °C onde adicionou-se 5 ml de HNO₃ (65%), ficando por aproximadamente 15 minutos. Em seguida, adicionou-se mais 10 ml de HNO₃ (65%) lavando-se as paredes do tubo de digestão, deixando-as por 2 horas no bloco digestor a 95 ± 5 °C. Posteriormente, as amostras foram retiradas do bloco digestor e após resfriadas, adicionou-se 2 ml de água destilada e deionizada, e 8 ml de H₂O₂ (30%), retornando as amostras para o bloco digestor por 2 horas a 95 ± 5 °C. Em seguida, adicionou-se 10 ml de HCl (37%), deixando-se por, aproximadamente, 30 minutos no bloco digestor à mesma temperatura (95 ± 5 °C). Após, as amostras foram retiradas do bloco digestor e avolumadas a

50 ml com água destilada, filtradas em papel de filtro e acondicionadas em frascos de polietileno com capacidade de 70 ml.

A qualidade das análises foi realizado com o controle das amostras, também chamados de “Branco”, onde havia todas as soluções utilizadas com exceção da massa de solo. A cada bloco de digestão com capacidade de 40 amostras digeridas foi adicionado um “tubo controle” para que pudesse quantificar a presença de alguma contaminação nos reagentes utilizados.

Para avaliação da qualidade das análises de solo, foram digeridas amostras do material certificado SRM 2709^a *San Joaquin Soil, EUA* (NIST, 2003), certificado pelo *National Institute of Standards and Technology*, sendo utilizada, posteriormente, a média das mesmas na avaliação da taxa de recuperação.

O teor de fósforo foi determinado a partir dos extratos pelo método colorimétrico com metavanadato e leituras em espectrofotômetro de luz visível. Para obtenção dos valores de leitura de P, soluções de metavanadato de amônio a 0,25% e de molibdato de amônio a 5,0% foram preparadas, onde foram misturadas em partes iguais e homogeneizadas para posterior adição de 2 ml deste reativo em 2 ml de cada extrato digerido, juntamente, com 4 ml de água destilada e colocadas em cubetas de vidro borosilicato e lidas absorbância no espectrofotômetro em comprimento de onda ajustado à 420 nm.

Os teores de sódio e potássio nos extratos foram determinados por espectrofotometria de chama. Para o K, pipetou-se uma alíquota de 1 ml do extrato de digestão, completando o volume até 10 ml com água destilada. Em seguida, foi realizada a leitura da solução no fotômetro de chama. Para o Na, o teor do elemento já foi obtido a leitura de forma direta.

Os teores de cálcio, magnésio e metais pesados nos extratos foram quantificados por espectrometria de absorção atômica.

3.5. Coleta e Análise das Plantas de Couve

Nas 12 propriedade produtoras de couve, as plantas foram amostradas aleatoriamente, sendo coletadas na proporção de uma planta para cada 1000 cultivadas, totalizando-se 146 amostras, tomando como base a idade e desenvolvimento das plantas. As amostras foram acondicionadas em sacos de papel kraft com capacidade para 5 kg, onde foram devidamente identificadas e transportadas para a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro onde ficaram armazenadas em câmara fria. As amostras seccionadas em folhas, caule e raízes, posteriormente, foram pesadas, obtendo-se a massa fresca, sendo em seguida, levadas a estufa de circulação forçada para secagem a 65°C até atingirem peso constante, e assim obtendo-se a massa seca.

Foram obtidos os seguintes parâmetros morfológicos: massa fresca do caule, massa fresca de folhas, massa fresca total de folhas, massa seca de folhas, massa seca total de folhas, massa seca de caule, massa seca de raiz, massa seca de parte aérea (folhas + caule), massa seca de planta inteira (parte aérea + raízes) e número de meses de cultivo. A massa seca de folhas produzida desde o plantio à coleta foi estimada a partir do produto entre massa seca média das folhas e número de cicatrizes foliares contabilizadas no caule das plantas durante a coleta.

Após a pesagem, as amostras foram trituradas em moinho analítico modelo IKA A11 e acondicionadas em sacos de papel kraft para posterior realização de análise química.

A determinação dos teores totais dos elementos Ca, Mg, Na, K, P, Mn, Ni, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, do tecido vegetal da couve foi obtido a partir da digestão pelo método 3050 postulados pela USEPA (2008). Para isso, pesou-se aproximadamente 1g de cada amostra, sendo as mesmas colocadas em tubo de digestão tipo pyrex, com funil de vidro na parte superior para reduzir perda dos gases, sendo levados posteriormente ao bloco digestor à temperatura de 95 ± 5 °C, juntamente, com 5 ml de HNO₃ (65%) por 15 minutos. Após esse

tempo, foram adicionados mais 10 ml de HNO₃ (65%), deixando no bloco ainda por 2 horas a 95 ± 5 °C. Ao término do tempo, as amostras foram retiradas do bloco digestor e após resfriadas adicionou-se 8 ml de H₂O₂ (30%), avolumando com água destilada para 50 ml após o término da efervescência promovida pelo H₂O₂, e foi finalizada com a filtração do extrato com papel filtro e acondicionados em frascos com capacidade para 70 ml.

A cada 40 amostras colocadas no bloco digestor foi utilizada um controle (amostra branco) a fim de determinar a contaminação oriunda dos reagentes utilizados.

Para avaliar a qualidade das análises de planta, digeriu-se amostra do material certificado SRM 1573a, *Tomato Leaves* certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 1993).

Nos extratos obtidos da digestão, o P foi determinado por colorimetria e o Na e K por espectrofotometria de chamas. Os teores de Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica.

A quantidade de cada metal pesado acumulada nas folhas e raízes foi determinada com base nas concentrações e quantidade de massa seca.

3.5.1. Qualidade das plantas para consumo

As concentrações de cádmio, chumbo e cobre nas folhas de couve frescas (“*in natura*”) foram calculadas a partir dos teores desses metais na massa seca e o teor de umidade das folhas. Posteriormente, foram comparadas aos limites máximos estabelecidos pela ANVISA (1998 e 2013) e a União Europeia (Resolução CE nº 1881/2006 - UE). Nesse estudo, foram estabelecidas quatro classes de contaminação (em mg kg⁻¹), sendo para o cobre: baixa (0,0 - 2,5); média (2,6 - 4,9); alta (5,0 - 10,0), e muito alta (acima de 10); para o cádmio: baixa (0,00 - 0,05); média (0,06 - 0,09); alta (0,10 - 0,20) e muito alta (acima de 0,20) e para chumbo: baixa (0,00 - 0,075); média (0,076 - 0,14); alta (0,15 - 0,30) e muito alta (acima de 0,30). Após a classificação das folhas, calculou-se a porcentagem dentro de cada faixa de contaminação da população e por grupo.

3.6. Caracterização dos Insumos

Amostras compostas (5 amostras simples) de cama de aviário e dos adubos nitrogenados, fosfatados e potássicos foram coletadas, aleatoriamente, das áreas de produção de couve amostradas. As amostras foram secas em estufas de circulação forçada a 65^o, posteriormente, moídas e maceradas. Pesou-se em triplicata cada amostra. Para determinação dos teores pseudototais dos elementos Ca, Mg, Na, K, P, Mn, Ni, Fe, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn foi utilizada a digestão pelo método 3050 postulado pela USEPA (2008). Pesou-se, aproximadamente, 0,50g de cada amostra, sendo as mesmas colocadas em tubo de digestão tipo pyrex com funil de vidro na parte superior para reduzir perda dos vapores, sendo levados, posteriormente, ao bloco digestor à temperatura de 95 ± 5 °C, juntamente, com 5 ml de HNO₃ por 15 minutos. Após esse tempo, foram adicionados mais 10 ml de HNO₃ (65%), deixando no bloco ainda por 2 horas a 95 ± 5 °C.

Ao término do tempo, as amostras foram retiradas do bloco digestor e após frias adicionou-se 8 ml de H₂O₂, avolumando-os com água destilada para 50 ml após o término da fervura causada pelo H₂O₂, e finalizou-se com a filtração do extrato com papel filtro e acondicionados em frascos com capacidade para 70 ml. A cada 40 amostras colocadas no bloco digestor foi utilizado o controle por meio de amostras com todas as soluções utilizadas com exceção dos insumos (amostras “branco”). O fósforo, sódio e potássio foram determinados a partir dos extratos obtidos na digestão. O P por colorimetria e o Na e K por

espectrofotometria de chama. Os teores de Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Fe e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica.

3.6.1. Estimativa de aporte

Para fins de se estimar a quantidade de cama de aviário aplicada por hectare, considerou-se uma população de 28000 plantas por hectare, calculada a partir do espaçamento adotado pelos produtores (em fileiras duplas, 1,4m x 0,5m x 0,5m) e a quantidade média aplicada, que foi de 1kg por planta de “cama fresca” com aproximadamente 50% de umidade.

O aporte de fertilizantes minerais foi estimado (calculado) a partir da concentração de cada elemento nos adubos e na quantidade média aplicada por hectare durante um ciclo da cultura da couve.

Posteriormente, estimou-se o aporte médio de metais pesados e macronutrientes (P, K e Ca) via adubos minerais e orgânicos.

3.7. Índice de Poluição

O índice de poluição foi calculado por meio da razão entre a concentração do metal na amostra de solo coletada na área de estudo e a concentração de referência do metal pesado estabelecido para a região (Equação 1).

Equação 1: Índice de Poluição (IP)

$$IP = \frac{C \text{ solo (Amostras)}}{C \text{ referência (Referência)}} \quad (\text{KHAN et al., 2008});$$

Onde, C solo é a concentração do metal na amostra de solo analisada na área de estudo e, C referência é a concentração do metal de referência estabelecido para região serrana de acordo com o grupo (Tabela 3).

Neste trabalho, os índices de poluição (IP) dos metais pesados Cu, Mn, Ni, Cd, Pb, Zn e Cr foram calculados com base nos Valores de Referência de Qualidade estabelecidos por LIMA et al., (2018) para a Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro (Tabela 3). Para o estabelecimento do grupo em que melhor se enquadraria as amostras, foram utilizadas funções discriminantes estabelecidas por LIMA et al., (2018) que empregam as variáveis pH, Mg, Fe e Mn. O enquadramento no grupo onde a observação pertencerá é definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes (Tabela 4).

A partir da obtenção dos dados, os resultados foram classificados nas seguintes categorias: $IP \leq 1$ (não contaminado); $1 < IP \leq 3$ (baixa contaminação); $3 < IP \leq 5$ (moderada contaminação); e $IP > 5$ (severa contaminação) (WU, et al., 2015).

3.8. Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas de Solo e Planta

Nas tabelas 6 e 7 são apresentadas as taxas de recuperação dos metais pesados em amostras certificadas de solo (SRM 2709a - *San Joaquin Soil*) e planta (SRM 1573a - *Tomato Leaves*) pelo National Institute of Standards and Technology, utilizando-se os métodos de abertura USEPA 3050B (solo) e USEPA 3050 (planta).

Para fins de comparação, a recuperação dos metais analisados Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Cd, e Mn no solo baseou-se nos valores médios obtidos para o lixiviado. Este cálculo de recuperação baseada nos valores médios obtidos para o lixiviado é recomendado, uma vez

que, o valor certificado é obtido por digestão contendo ácido fluorídrico ou mediante utilização de fluorescência de raios-X (BIONDI et al., 2011).

Para a amostra certificada de solo (SRM 2709a - *San Joaquin Soil*), de um modo geral, foram observadas recuperações superiores a 65% para todos os elementos, indicando assim uma boa eficiência do método analítico (Tabela 6).

Tabela 6. Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no solo de referência SRM 2709a (*San Joaquin Soil*), obtido pelo método USEPA 3050B, referente as amostras de áreas produtoras de couve no município de Petrópolis -RJ.

| Elemento | Valor Determinado | Valor Certificado ¹ Total | Taxa de Recuperação ^{2(%)} | | LD ⁵ | |
|----------|-------------------|---|-------------------------------------|--|-----------------|-------|
| | | | Lixiviado | Total ³ Lixiviado ⁴ | | |
| | | -----mg kg ⁻¹ ----- | -- %-- | | | |
| Zn | 81,14 | 103,0 ± 4,0 | 79,0 | 78,8 | 102,8 | 0,06 |
| Ni | 44,32 | 85,0 ± 2,0 | 66,0 | 52,1 | 67,1 | 0,11 |
| Cu | 22,87 | 33,9 ± 0,5 | 27,0 | 67,5 | 84,7 | 0,01 |
| Cr | 43,19 | 130,0 ± 9,0 | 53,0 | 33,2 | 81,5 | 0,01 |
| Pb | 7,90 | 18,9 ± 0,5 | 9,2 | 41,8 | 85,9 | 0,08 |
| Cd | 0,40 | 0,37 ± 0,0002 | 0,40 | 107,8 | 100 | 0,003 |
| Mn | 338 | 529,0 ± 18,0 | 420,0 | 63,9 | 80,5 | 0,02 |

¹ Teores totais e lixiviados certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Tecnology*. ² Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor certificado. ³ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor total certificado ((valor determinado/valor certificado total) x 100). ⁴ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor lixiviado certificado ((valor determinado/valor certificado lixiviado) x 100). ⁵ Limite de detecção (LD).

Para amostra certificada de planta (SRM 1573a - *Tomato Leaves*), para todos os elementos analisados foram obtidas recuperações superiores a 70%, indicando uma boa eficiência do método analítico (Tabela 7).

Tabela 7. Taxa de recuperação de nutrientes e metais pesados no material vegetal de referência padrão SRM 1573a - *Tomato Leaves*, obtido pelo método USEPA 3050, relativo as amostras de plantas coletadas nas áreas de produção de couve no município de Petrópolis, RJ.

| Elemento | Valor Determinado | Valor Certificado ¹ Total | Taxa de Recuperação ² | LD ⁴ |
|-----------|-------------------|---|----------------------------------|--------------------|
| | | | Total ³ | |
| | | ----- mg kg ⁻¹ ----- | ----- % ----- | mg.L ⁻¹ |
| Cu | 4,63 | 4,7 ± 0,14 | 99 | 0,02 |
| Ni | 1,56 | 1,59 ± 0,07 | 98 | 0,02 |
| Cd | 1,45 | 1,52 ± 0,04 | 95 | 0,004 |
| Pb | 4,82 | 6,3 ± 0,3 | 76 | 0,10 |
| Zn | 31,11 | 30,09 ± 0,7 | 103 | 0,02 |
| Mn | 173,01 | 246 ± 8 | 71 | 0,004 |
| K | 19669,33 | 27000 ± 500 | 73 | 0,27 |
| Ca | 5230,49 | 5050 ± 900 | 104 | 0,99 |
| Mg | 94137,86 | ND ⁵ | - | 0,22 |

¹ Teores totais certificados pelo NIST - *National Institute of Standards and Tecnology*. ² Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor certificado. ³ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao valor total certificado ((valor determinado/valor certificado total) x 100). ⁴ Limite de detecção (LD). ⁵ Não determinado (ND).

3.9. Análise Estatística

A análise estatística descritiva dos dados morfológicos de planta, fertilidade do solo e metais pesados foi realizada através de parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão) por meio de cálculo do Microsoft® Office Excel (2007).

A análise de agrupamento foi realizada com base nos atributos químicos do solo (Ca, Mg, K, H+Al, Al, CTC, MO, pH, P, FeT e AlT). Foi utilizada a distância Euclidiana como medida de similaridade e o método Ward para a ligação das observações, com o objetivo de promover uma maior homogeneidade das observações dentro do grupo e heterogeneidade entre os grupos. Para a escolha do número adequado de grupos, a taxa de erro de classificação foi testada pela validação cruzada na análise discriminante.

Para a elaboração do mapa digital de elevação (MDE) foi utilizado o programa ArcMap 10.1 do pacote do sistema de informação ArcGis, tomando como base o mapa de curva de nível da região de estudo, derivando a partir dele as covariáveis índice de fluxo de umidade (TWI) e declividade, para posterior uso no programa SAGA 2.5. Tais variáveis são importantes no estudo pois permite o entendimento da dinâmica dos metais pesados no solo, estando diretamente associadas ao relevo, a intensidade da enxurrada da área de estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das Práticas Agrícolas nas Áreas de Produção de Couve

As informações referentes a algumas características do sistema produtivo utilizado na área estudada (formas de uso da terra, assistência técnica, controle fitossanitário, controle de ervas daninhas, preparo do solo, práticas de manejo e formas de comercialização) envolvidas na produção de couve estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Percentual referente a algumas práticas de manejo envolvidas na produção de couve na microbacia Jacó.

| Práticas Envolvidas na Produção | Percentual (%) |
|--|-----------------------|
| Formas de Uso da Terra | |
| Monocultivo | 4,0 |
| Duas ou mais culturas | 96 |
| Assistência Técnica | |
| Sim | 42 |
| Não | 58 |
| Controle Fitossanitário | |
| Químico | 98 |
| Mecânico | 1,0 |
| Integrado | 1,0 |
| Controle de Ervas Daninhas | |
| Herbicidas | 5,0 |
| Enxada | 95 |
| Preparo do Solo | |
| Arado | 80 |
| Grade | 13 |
| Enxada rotativa | 7,0 |
| Formas de Comercialização | |
| Ceasa | 5,0 |
| Via direta/feiras | 20 |
| Intermediários | 75 |

Com relação a forma de uso da terra, verifica-se que aproximadamente 96% das propriedades produzem duas ou mais hortaliças, simultaneamente. Esse resultado é satisfatório para a agricultura familiar, pois proporciona uma maior segurança aos produtores rurais, principalmente, pela menor dependência das variações de preço de uma única cultura que pode ser influenciado por diversos fatores externos. Além disso, o aumento da eficiência do uso da terra e a obtenção de maiores produtividades são outros aspectos que justificam essa escolha (ALTIERI, 2012).

A produção é exercida na grande maioria por mão de obra, estritamente, familiar e as propriedades não excedem a quatro módulos fiscais, apresentando um histórico de cultivo com couve de mais de 20 anos.

De acordo com a EMATER (2017), outras espécies de hortaliças são produzidas nesse polo agrícola como: a abobrinha; berinjela; ervilha; jiló; pepino; pimenta; pimentão; quiabo;

tomate; vagem; alface; agrião; brócolis; cebolinha; chicória; coentro; couve; couve-flor; espinafre; repolho; rúcula, e salsa.

Do total de propriedades, 58% não tiveram assistência técnica e 42% possuem de forma esporádica, sendo um dos entraves para o fortalecimento da produção de hortaliças nessa região. Uma das formas de garantir a qualidade da produção e boa produtividade é através do acompanhamento das atividades por meio de profissionais, porém esse cenário não é comumente observado na região de estudo, favorecendo assim as perdas de produtividade.

No que diz respeito ao manejo adotado pelos produtores de couve para o controle fitossanitário (químico, mecânico e integrado), cerca de 98% das áreas de cultivo utilizam agrotóxicos no controle de pragas e doenças, sendo os seguintes ingredientes ativos mais encontrados: deltametrina; methomyl; indoxacarb; imidacloprida; beta-ciflutrina, e Chlorantraniliprole. Entretanto, para o controle de plantas invasoras, aproximadamente, 95% das áreas produtoras de couve utilizam enxadas ou outros meios mecânicos de controle. Os ingredientes ativos dos herbicidas mais utilizados nos restantes 4% das áreas foram: dicloreto de paraquate e glifosato.

Quanto aos implementos agrícolas mais utilizados no preparo do solo (arado, grade e enxada rotativa) das áreas de produção, verifica-se que 80% das áreas utilizam arado e 13% gradagem. Esses resultados indicam que um dos fatores responsáveis pelos processos erosivos, em períodos de precipitações mais elevadas, está associado ao uso de tratores acoplados com arados e grades, realizando aração profunda no sentido da declividade (“morro abaixo”).

Com relação aos principais canais de comercialização que são utilizados para escoamento da produção na região serrana, especificamente, no distrito de Itaipava, aproximadamente 75% dos produtores comercializam por meio de intermediários, fato este desfavorável à quem produz, visto que o preço muitas vezes é baixo e sua produção é encaminhada a outros comerciantes, que via de regra, são desconhecidos pelos produtores. Uma parcela menor, cerca de 20%, comercializam de forma direta através de feiras livres.

As estratégias de manejo da fertilidade do solo mais utilizadas pelos produtores estão apresentadas na figura 3. Cerca de 50% das propriedades realizaram análise de solo nos últimos quatro anos. Entretanto, a definição das quantidades e a forma de aplicação dos fertilizantes e corretivos é realizada de forma empírica, considerando apenas a experiência do produtor. Este fato é justificado pela carência de assistência técnica na região de estudo, já que apenas 58% dos produtores informaram que foram assistidos por um técnico (Tabela 8). Por ser uma técnica indispensável para a definição de quantidades adequadas de fertilizantes e corretivos, quando não realizada pode comprometer a produtividade, rentabilidade e levar a contaminação do solo e das hortaliças (CARDOSO et al., 2009).

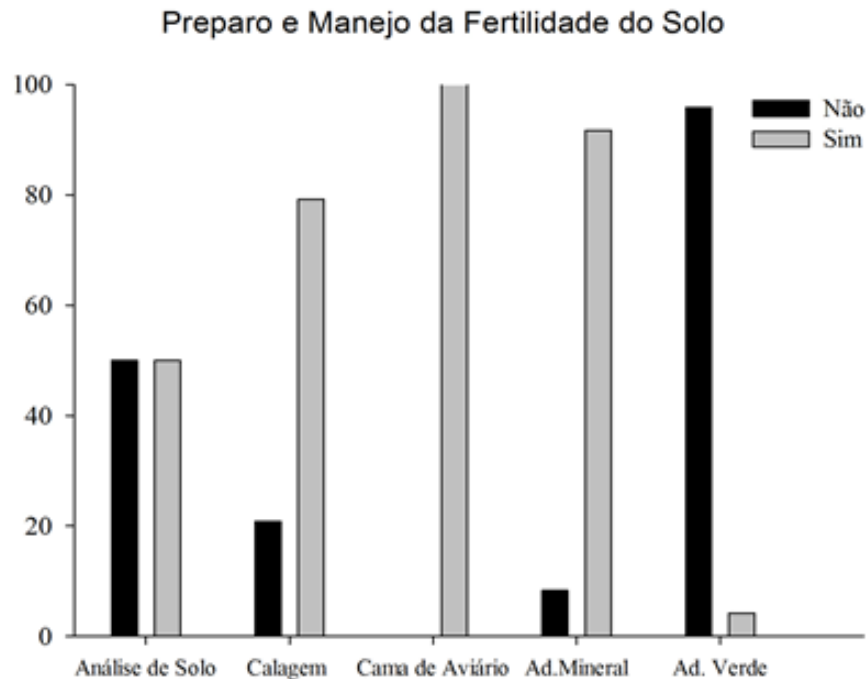


Figura 4. Percentagem de produtores em função das técnicas de preparo e manejo da fertilidade do solo avaliadas em áreas de produção de couve na Associação de Produtores do Jacó.

Verifica-se que 80% das áreas realizam calagem, prática de menor custo que garante resultados satisfatórios, principalmente em solos ácidos, condições estas comuns na região de estudo (Figura 3). Tem como objetivo principal neutralizar o alumínio tóxico, elevação do pH e fornecimento de cálcio e magnésio para as culturas. Com relação a contaminação das plantas de couve por metais pesados, essa prática é importante visto que o aumento do pH reduz a disponibilidade e mobilidade desses elementos por meio de reações de precipitação, de adsorção e de complexação pela matéria orgânica, reduzindo os riscos de contaminação das hortaliças produzidas na área de estudo (CAIRES et al., 2004; ALLOWAY, 1995). Entretanto, a quantidade aplicada não segue um critério técnico.

A região da microbacia do Jacó vem sendo explorada para produção de hortaliças por aproximadamente 50 anos. A perda da fertilidade natural do solo levou a necessidade de grandes quantidades de adubos orgânicos e fertilizantes minerais (GRISEL e ASSIS, 2012). Acredita-se que esses insumos sejam fontes de entrada de metais pesados nas áreas agrícolas.

Verifica-se que 100% dos produtores utilizam “cama de aviário” (Figura 3), fato este justificado pela proximidade do principal polo avícola do estado localizado no município de São José do Vale do Rio Preto, determinando a um menor preço desse insumo quando comparado a fertilizantes minerais, geralmente, importados. Quando aplicado de forma adequada, promove melhorias nas características físicas, químicas e biológicas do solo. Entretanto, esse insumo é aplicado ao solo, pela maioria dos produtores, de forma “fresca”, i.e, não compostada, podendo reduzir, temporariamente, a disponibilidade de nitrogênio e fósforo para as hortaliças durante a sua transformação e favorecer a biodisponibilidade de metais pesados presentes em sua composição (BALDANTONI, et al., 2016, SOUZA et al., 2019). Em contrapartida, somente 4% dos produtores utilizam adubação verde no manejo da fertilidade do solo.

De uma maneira geral, 91% das propriedades avaliadas utilizam grandes quantidades de fertilizantes minerais aplicados tanto no plantio quanto em cobertura, principalmente,

nitrogenados, fosfatados e potássicos. O nitrogênio, fósforo e potássio são elementos essenciais para bom desenvolvimento das hortaliças, juntos são responsáveis por diversos processos fisiológicos e sua aplicação se torna necessário para o alcance de boas produtividades na cultura da couve. Porém, uma consequência dessa prática é causada pela baixa purificação dos adubos durante o processo de manufatura, levando assim em sua composição diversas impurezas contendo metais pesados como: Cd, Cr, Pb, Hg, Fe, Cu, Mn entre outros (AMARAL SOBRINHO et al., 1992).

4.1.1. Composição química dos insumos usados na cultura da couve

Em função da importância do fornecimento de nutrientes e do uso de grandes quantidades dos fertilizantes minerais e orgânico, procedeu-se a caracterização da composição desses insumos a fim de analisar as possíveis contribuições na contaminação da área de estudo por metais pesados (Tabela 9).

Tabela 9. Caracterização química dos insumos utilizados na adubação da cultura da couve no distrito de Itaipava, município de Petrópolis – RJ.

| Insumo | Pb | Cd | Zn | Cu | Mn | Fe | Cr | Ni | Ca | Mg | Na | P | K |
|--------|--------------------------------|------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------------------------------|------|------|------|-------|
| | -----mg Kg ⁻¹ ----- | | | | | | | | -----g Kg ⁻¹ ----- | | | | |
| CA | 18,12 | 2,31 | 157,28 | 175,18 | 203,72 | 5427,6 | 1,93 | 2,78 | 41,24 | 3,15 | 4,33 | 5,72 | 17,75 |
| FP | 38,76 | 2,88 | 66,16 | 48,34 | 362,16 | 5322,1 | 10,86 | 12,62 | 204,63 | 1,55 | 1,23 | 90,0 | 0,64 |
| FK | 7,79 | 2,48 | 4,94 | 0,36 | 5,25 | 455,87 | 4,23 | 5,05 | 29,06 | 0,75 | 6,02 | 2,76 | 498,0 |

Legenda: CA=cama de aviário; FP=fertilizante fosfatado; FK=fertilizante potássico.

Na cama de aviário, os teores totais (mg Kg⁻¹) dos metais pesados Pb, Cd, Zn, Cu, Mn, Ni, e Cr foram de: 18,12; 2,31; 157,28; 175,18; 203,72; 2,78 e 1,93, respectivamente, enquanto que os teores dos macronutrientes (g Kg⁻¹) Ca, Mg, P e K, foram de: 41,24; 3,15; 5,72 e 17,75, respectivamente.

Nos fertilizantes fosfatados, os teores (mg Kg⁻¹) dos metais pesados Pb, Cd, Zn, Cu, Mn, Ni e Cr foram de: 38,76; 2,88; 66,16; 48,34; 362,16; 12,62, e 10,86 respectivamente, enquanto que o teor (g Kg⁻¹) dos macronutrientes Ca, Mg, P e K, foram de: 204,63; 1,55; 32,18 e 0,64, respectivamente. E nos fertilizantes potássicos, os teores (mg Kg⁻¹) dos metais pesados Pb, Cd, Zn, Cu, Mn, Ni e Cr foram de: 7,79; 2,48; 4,94; 0,36; 5,25; 5,05 e 4,23, respectivamente, e os macronutrientes Ca, Mg, P e K, os teores (g Kg⁻¹) foram 29,06; 0,75; 2,76 e 98,30, respectivamente.

De um modo geral, verifica-se que a cama de aviário apresentou as maiores concentrações de Zn, Cu, Fe e Mg, enquanto os fertilizantes fosfatados de Pb, Cd, Mn, Ni, Ca e P; e os potássicos de Na e K. Os fertilizantes nitrogenados apresentaram teores muito baixos para esses metais.

Estudando a dinâmica de metais pesados de resíduos avícolas provenientes do mesmo local de origem deste estudo, SOUZA et al. (2019) encontraram teores (mg kg⁻¹) de Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Cr e Pb de: 8350,22; 360,45; 272,93; 254,70; 6,21; 5,80 e 3,75 respectivamente, corroborando assim com as concentrações obtidas neste trabalho.

4.1.2. Aporte de metais pesados em áreas de cultivo de couve

Na Figura 4, são apresentados os aportes estimados, em gramas por hectare, de metais pesados provenientes da adubação orgânica, mineral e total (orgânica + mineral) utilizadas nas áreas produtoras de couve da microbacia do rio do Jacó, distrito de Itaipava no município de Petrópolis - Rio de Janeiro.

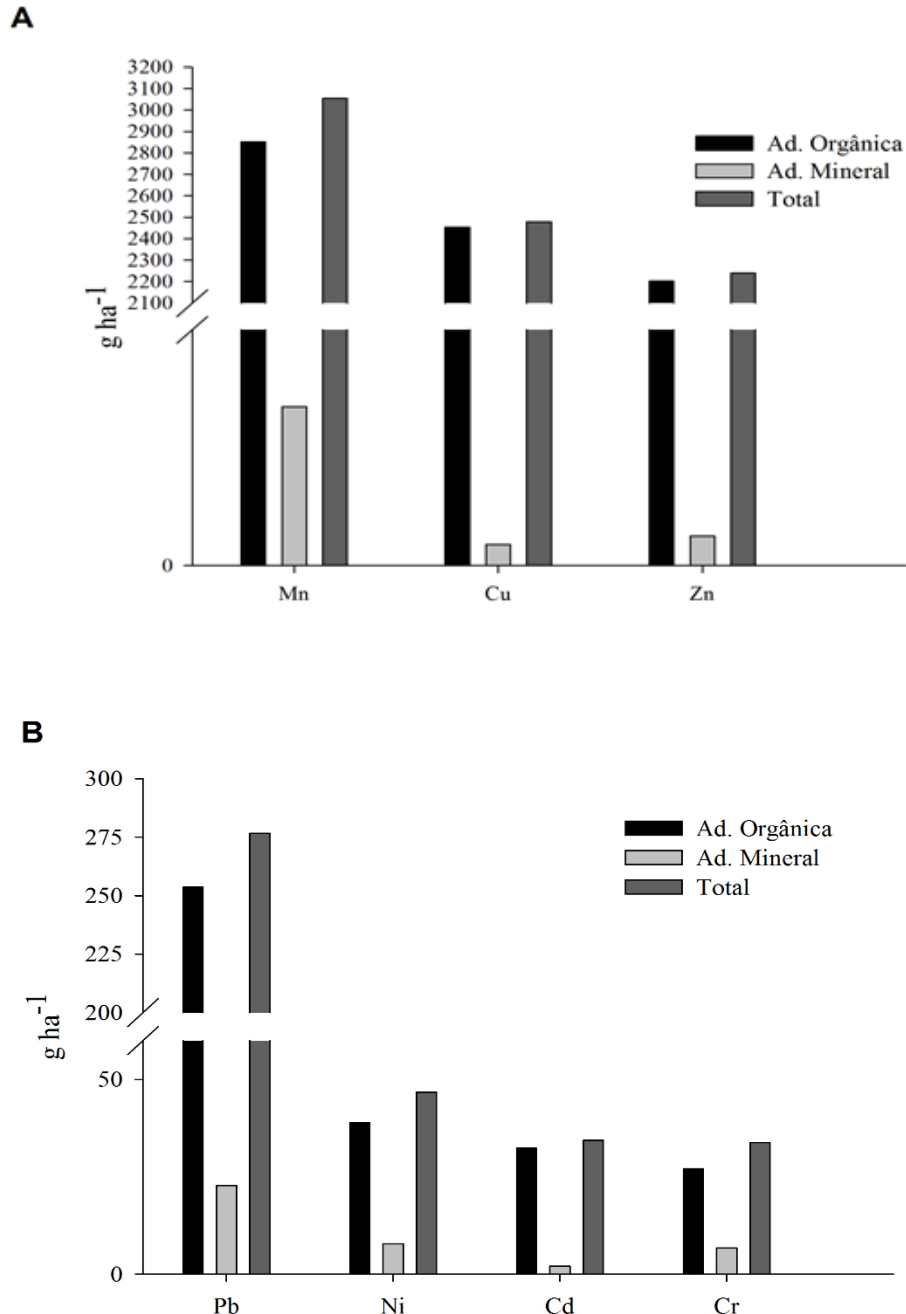


Figura 5. Estimativa do aporte dos metais pesados Mn, Cu e Zn (A) e Pb, Ni, Cd e Cr (B) (expresso em g ha⁻¹) oriundos de adubação orgânica e mineral nas áreas produtoras de couve da microbacia do rio do Jacó, distrito de Itaipava no município de Petrópolis – RJ.

Com base no levantamento (anexo 1), a quantidade (Kg ha⁻¹) média aplicada (de matéria seca) dos insumos cama de frango, adubos fosfatados e adubos potássicos foi de:

14000; 500,0 e 166,0 Kg ha⁻¹, respectivamente. O aporte foi calculado pelo produto desta quantidade média multiplicado pela concentração dos elementos no insumo (Tabela 9).

De uma maneira geral, verifica-se que a adubação orgânica (cama de aviário) apresentou uma maior contribuição (g ha⁻¹) para todos os metais pesados na seguinte ordem decrescente: Mn (2852,08) > Cu (2452,52) > Zn (2201,92) > Pb (253,68) > Ni (38,92) > Cd (32,34) > Cr (27,02). Quando se compara ao aporte total, a contribuição para os metais Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cd e Cr foi na proporção de: 93%; 99%; 98%; 92%; 83%; 94% e 80%, respectivamente.

O uso desse resíduo da produção avícola é muito frequente nas áreas produtoras de hortaliças da região serrana do Estado do Rio de Janeiro (MATOS, 2016). Com a redução da fertilidade natural do solo decorrente do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, os agricultores têm utilizado cada vez mais a cama de aviário na forma “fresca” e aplicada em cobertura e, esse uso contínuo, tem provocado alguns problemas ambientais (RIBEIRO, 2019).

Verifica-se que a principal forma de fornecimento dos macronutrientes P, K e Ca nas áreas de produção de couve é através da cama de aviário, aportando (kg ha⁻¹) 80,08 de P, 248,50 de K e 577,3 de Ca, enquanto que os adubos minerais contribuem com 45,0 de P; 83,0 de K e 107,1 de Ca (Figura 5).

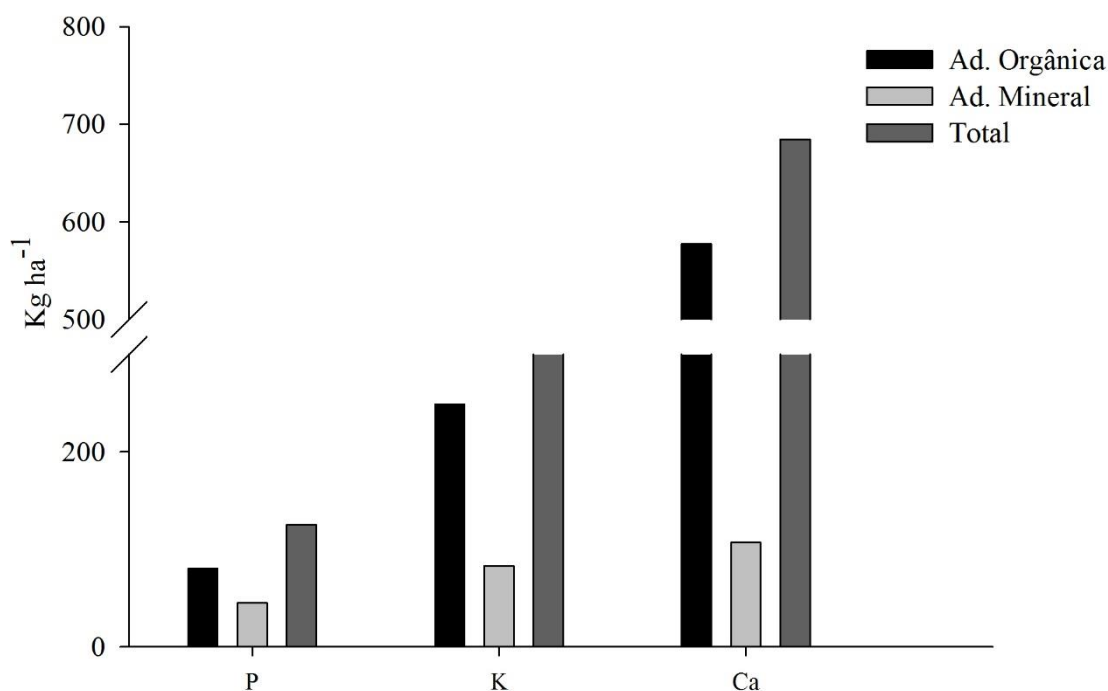


Figura 6. Estimativa de aporte dos macronutrientes P, K e Ca (expresso em kg ha⁻¹) oriundos de adubação orgânica e mineral das áreas de produção de couve.

Verifica-se na Figura 4, que o aporte estimado (g ha⁻¹) proveniente da adubação mineral é inferior ao da adubação orgânica, apresentando teores menores e na ordem decrescente, tem-se: Mn (202,06) > Zn (37,58) > Cu (26,91) > Pb (22,83) > Ni (7,85) > Cr (6,74) > Cd (2,01).

Avaliando o teor de metais pesados (Cd, Cu, Cr, Pb, Ni e Zn) em fosfatos de rochas e termofosfatos nacionais e importados, CAMPOS et al., (2005) verificaram que todos os

termofosfatos apresentaram concentrações superiores de Cr, Cu, Ni e Zn. Resultados semelhantes foram encontrados por AZZI et al., (2017) e HATTAB et al., (2019).

4.2. Caracterização Geral dos Atributos de Solo e Planta

As médias gerais dos atributos relacionados a fertilidade e relevo do solo da área de produção de couve encontram-se apresentadas na tabela 10.

Verifica-se nos atributos relacionados a fertilidade do solo grande variação entre as médias. Os valores de pH se apresentaram na maioria ácido, com média geral de 5,1, sendo que aproximadamente 47,9% do total de amostras analisadas demonstraram risco ao manejo das plantas (< 5,3). As médias para Ca, Mg, Na, acidez potencial, soma de bases e valor T os teores ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) foram de: 3,43; 2,47; 0,11; 9,47 e 7,51; 16,98 respectivamente. O Al trocável obtido com extração com KCl teve média geral de $0,21 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$, valor abaixo do considerado prejudicial às plantas (< $0,30 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$) sendo que apenas 13% das amostras encontram-se acima deste valor. A média de carbono orgânico total foi de 1,47%, sendo que, aproximadamente, 38% das amostras apresentavam teores abaixo de 1%, 21% com valores entre 1 e 2% e 34% com teores entre 2 e 3% (Tabela 10). A média geral de saturação por bases foi 45,1%, sendo que, 46,5% das amostras se classificam como eutróficos ($V \geq 50\%$).

Tabela 10. Médias gerais dos atributos relacionados a fertilidade do solo e relevo das áreas de produção na microbacia do Jacó.

| Atributos | pH | Ca | Mg | Na | Al | H+Al | SB | CTC | V | CO | P | K | TWI | Decl. | MDE |
|---------------|-----|--|-----|-----|-----|------|------|-------------|-------------------------------|-----|-------|--------|------|-------|--------|
| | | ----- $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ ----- | | | | | | -----%----- | ---- mg Kg^{-1} ---- | -%- | --m-- | | | | |
| Média | 5,2 | 3,4 | 2,5 | 0,1 | 0,2 | 9,5 | 7,5 | 17,0 | 45,1 | 1,5 | 52,7 | 553,1 | 5,9 | 16,8 | 1242,4 |
| Desvio Padrão | 0,3 | 1,3 | 0,9 | 0,1 | 0,1 | 2,6 | 1,8 | 2,6 | 10,5 | 0,9 | 49,2 | 196,7 | 1,1 | 5,2 | 72,8 |
| Mínimo | 4,4 | 1,2 | 0,7 | 0,1 | 0,1 | 4,6 | 3,9 | 11,8 | 25,8 | 0,4 | 2,0 | 283,6 | 3,9 | 3,1 | 1064,9 |
| Máximo | 5,8 | 6,6 | 5,1 | 0,3 | 0,5 | 15,0 | 11,8 | 22,5 | 71,2 | 3,8 | 244,3 | 1044,0 | 10,5 | 28,3 | 1358,8 |

Legendas: *pH: em água; Ca: cálcio trocável; Mg: magnésio trocável; P: fósforo assimilável; K: potássio trocável; Al: alumínio trocável; H+Al: acidez potencial; SB: Soma de bases; CTC: capacidade de troca catiônica; V%: saturação por bases; CO: carbono orgânico total; TWI: índice de fluxo de drenagem; Decl: Declividade; MDE: Mapa Digital de Elevação.

Os teores de P e K obtidos a partir da extração com Mehlich se mostraram elevados com médias de 52,73 e 553,1 mg Kg^{-1} , respectivamente. De uma maneira geral, 70,5% do total de amostras estão incluídas na classe muito alta (>30 mg Kg^{-1}) para P; para o K, 70% estão na classe alta (de 91 mg Kg^{-1} a 135 mg Kg^{-1}) e muito alta (> 135 mg Kg^{-1}) de acordo com o manual de adubação para o Estado do Rio de Janeiro (FREIRE et al., 2013). Esses valores elevados de P e K podem estar diretamente associados ao uso excessivo de fertilizantes minerais e orgânico durante a produção de couve, sendo uma das possíveis fontes de contaminação do solo por metais pesados (Tabela 10).

Os valores de índice de poluição, teor biodisponível e concentração total de metais pesados no solo na área estudada estão apresentados na Tabela 11.

Verifica-se que os valores médios do Índice de Poluição (IP) para metais pesados das amostras foram: MnIP= 0,22; CrIP= 0,20; CuIP= 0,56; ZnIP= 0,92; NiIP= 0,40; PbIP= 0,73 e CdIP= 8,25. Dentre estes elementos, o Zn, Pb e Cd foram os que apresentaram maiores índices. Entretanto, quando avaliamos apenas os valores máximos, verifica-se outro panorama. Os CrIP e MnIP foram classificados como não contaminado ($\text{IP} \leq 1$); CuIP, e PbIP indicam baixa contaminação ($1 < \text{IP} \leq 3$); ZnIP e NiIP moderada contaminação ($3 < \text{IP} \leq 5$), e

CdIP com severa contaminação em 53,4% das amostras ($IP \geq 5$). Resultados semelhantes para CdIP foram obtidos por (RIBEIRO, 2019), em área de produção de hortaliças em Nova Friburgo-RJ, onde verificou-se que 34% das amostras foram classificadas com severa contaminação (Tabela 11).

Diversos estudos vêm utilizando o IP para demonstrar a tendência de acumulação de metais pesados em solos agrícolas. LIU et al., (2005) avaliando a concentração de Cd, Cr, Cu, Zn e Pb em áreas com histórico de irrigação com água provenientes de esgoto, verificaram um enriquecimento de 1,8; 1,7; 2,3; 2,0 e 1,9, respectivamente. KHAN et al., (2008) estudando os potenciais riscos de ingestão de diversas hortaliças dentre elas *Brassica oleracea* L., obtiveram em média os IP para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn de 84,0; 3,0; 3,9; 10,9; 18,4; e 2,1, respectivamente. AHMAD et al., (2014) estudando o efeito da utilização de águas residuais urbanas na contaminação de metais pesados (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd e Pb) e na produção de *Brassica rapa* L., na cidade de Khushab, Paquistão, verificaram-se que os IP seguiram a seguinte sequência $Cd > Ni > Se > Zn > Mn > Co > Cr > Pb > Mo > Fe > Cu > As$, tais concentrações de metais foram provenientes da utilização de água residuais no manejo da irrigação.

Na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ, em área de produção de alface, foi obtido IP médio por RIBEIRO, (2019) para os elementos Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Co e Cr de: 3,22; 0,95; 3,61; 0,96; 1,51; 0,83 e 0,26, respectivamente. Esses valores foram superiores aos encontrados neste estudo. Além deste, outro trabalho de SOUSA (2017) encontrou para Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Co os valores médios de: 0,4; 2,6; 2,7; 1,6; 1,7; 6,8 e 1,0, respectivamente, sendo esses resultados superiores aos obtidos, para a maioria dos elementos, neste trabalho.

Quando se compara o teor de Cd com o valor de referência estabelecido por LIMA et al., (2018) para a região serrana, verifica-se que a média está 8,9 vezes superior e o valor máximo está 23,2 vezes superior ao estabelecido. Resultados semelhantes foram observados por SOUSA (2017), onde o Cd apresentava uma concentração aproximadamente 19,24 vezes superior ao valor de referência.

Para os teores totais e biodisponíveis, verificam-se que os valores médios também apresentam grande variação. Para os teores ($mg\ Kg^{-1}$) pseudototais tem-se para Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni, Cd os seguintes valores: 15,16; 49,37; 23,98; 134,9; 13,03; 7,20 e 0,38, respectivamente. Enquanto que os teores biodisponíveis ($mg\ kg^{-1}$) para Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni e Cd, foram de: 0,026; 9,23; 0,54; 35,73; 1,94; 0,59 e 0,027, respectivamente. A percentagem do total biodisponível para os metais foram: 0,17% Cu; 18,1% Zn; 2,2% Pb; 26,4% Mn; 14,8% Cr; 8,1% Ni, e 7,0% Cd.

Avaliando diferentes métodos de extração de metais pesados em solos do Rio de Janeiro, TAVARES & OLIVEIRA (2017), afirmam que a metodologia Mehlich se apresenta como a mais recomendada para a determinação da fração assimilável do solo, principalmente por detectar maiores valores em praticamente todos os metais de interesse. A determinação dos teores biodisponíveis de metais pesados no solo é uma forma importante de monitoramento dos riscos de contaminação no ambiente (ALVARENGA et al., 2009), podendo vários fatores influenciar na sua mobilidade e biodisponibilidade destes elementos no solo, destacando-se o teor de matéria orgânica, teor e mineralogia da fração argila, pH e capacidade de troca catiônica do solo.

Os teores pseudototais no solo de Zn, Cu e Pb mostraram-se baixos quando comparado aos níveis máximos permitidos pela Comunidade Econômica Européia (CHAUDRI et al., 1993), que são: de $150\ mg\ kg^{-1}$, para Zn; $140\ mg\ kg^{-1}$ para Cu; e $50\ mg\ kg^{-1}$, para Pb. Comparando com os valores orientadores de qualidade para solos segundo o CONAMA (2009), verifica-se que todos elementos estão abaixo do valor de Investigação considerando um cenário agrícola, o que está de acordo com os baixos valores de IP encontrados nas

amostras, em contrapartida com os valores médios estabelecidos por LIMA et al., (2018) para Região Serrana foi verificado enriquecimento para os elementos Zn, Pb, Ni, Cd (Tabela 11).

As concentrações médias de metais pesados nas folhas e raízes de plantas de couve na área de estudo estão apresentadas na Tabela 12.

As concentrações médias nas folhas para os elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn, Ni e Cr em mg Kg^{-1} foram de: 15,5; 3,06; 2,32; 54,5; 8,74 e 32,45, respectivamente. Enquanto para os macronutrientes Mg, Ca, P e K (mg Kg^{-1}) foram de: 7931,4; 57159,0; 8876,0 e 45924,0, respectivamente. Os valores médios nas raízes para Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn, Ni e Cr (mg Kg^{-1}) foram de: 10,76; 0,17; 23,25; 42,46; 11,46; 54,98, enquanto para Mg, Ca, P e K os valores (mg Kg^{-1}) foram: 2635,5; 27571,0; 3936,90 e 10147,0.

Os teores médios nas folhas para os macronutrientes P (8876,0 mg Kg^{-1}), K (45924,0 mg Kg^{-1}), Ca (57159,0 mg Kg^{-1}) e Mg (7931,0 mg Kg^{-1}) encontram-se muito acima dos considerados adequados para couve (P = 3000 à 7000 mg Kg^{-1} ; K= 20000 à 40000 mg Kg^{-1} ; Ca = 15000 à 25000 mg Kg^{-1} ; Mg = 3000 à 7000 mg Kg^{-1}) estabelecido por TRANI et al. (2014). Esses resultados demonstram, claramente, que está havendo uma aplicação excessiva de adubos no sistema produtivo em estudo.

Os teores encontrados para os metais cádmio (3,3 mg Kg^{-1}), níquel (5,1 mg Kg^{-1}) e chumbo (15,6 mg Kg^{-1}) estão acima dos limites máximos estabelecidos. De acordo com a literatura, os valores normais de Cd, Ni e Pb em plantas estão na faixa de 0,2 - 0,8; 0,02 - 5,0 e 0,1 -10 mg Kg^{-1} , respectivamente, e valores entre 5 - 30; 10 - 100 e 30 - 300 mg Kg^{-1} , respectivamente, são aceitos como tóxicos (ROSS, 1994).

De uma maneira geral, as concentrações encontradas de nutrientes e metais pesados em amostras de solo e planta apresentaram grande variação. Estes resultados demonstram a necessidade de se dividir esse conjunto de amostras em subpopulações mais homogêneas, conforme será apresentado mais adiante.

Tabela 11. Médias gerais dos teores totais (T), biodisponíveis (b) e índice de poluição (IP) no solo das áreas de produção na microbacia do Jacó.

| Atributo | CuT | ZnT | PbT | MnT | CrT | NiT | CdT | Cu b | Zn b | Pb b | Mn b | Cr b | Ni b | Cd b | Cr IP | Cu IP | Zn IP | Ni IP | Pb IP | Cd IP |
|---------------|--------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|------|------|-------|------|--------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | -----mg Kg ⁻¹ ----- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 15,16 | 49,37 | 23,99 | 134,86 | 13,03 | 7,20 | 0,38 | 0,03 | 9,23 | 0,54 | 35,73 | 1,94 | 0,59 | 0,03 | 0,20 | 0,56 | 0,92 | 0,40 | 0,73 | 8,25 |
| Desvio Padrão | 7,19 | 30,64 | 11,32 | 93,09 | 4,78 | 7,95 | 0,28 | 1,50 | 7,19 | 0,49 | 25,05 | 1,59 | 0,29 | 0,04 | 0,13 | 0,34 | 0,46 | 0,36 | 0,30 | 5,39 |
| Mínimo | 5,26 | 5,93 | 0,30 | 31,44 | 3,91 | 0,02 | 0,00 | 0,21 | 3,83 | ND | 9,50 | ND | 0,02 | ND | 0,06 | 0,27 | 0,26 | 0,06 | 0,36 | 0,63 |
| Máximo | 49,83 | 181,94 | 47,07 | 458,64 | 22,81 | 32,42 | 0,93 | 9,63 | 53,05 | 2,45 | 140,08 | 6,47 | 1,15 | 0,42 | 0,56 | 1,79 | 2,60 | 1,86 | 1,42 | 20,69 |

Tabela 12. Médias gerais de concentração dos elementos nas folhas e raízes das plantas de couve produzidas na microbacia do Jacó.

| Atributos | Cd | Cu | Zn | Pb | Mn | Cr | Ni | Al | Mg | Ca | P | K |
|---|-----|--|------|------|-------|------|------|---------|---------|----------|---------|---------|
| | | -----Teor na Folha (mg Kg ⁻¹)----- | | | | | | | | | | |
| Média | 3,3 | 8,7 | 54,5 | 15,6 | 32,4 | 2,3 | 5,1 | 174,0 | 7931,3 | 57159,3 | 8875,9 | 45924,0 |
| Desvio Padrão | 1,0 | 58,0 | 13,5 | 11,5 | 19,2 | 4,7 | 4,3 | 188,8 | 2874,0 | 25647,7 | 1859,0 | 11980,0 |
| Mínimo | 0,1 | 1,5 | 24,8 | 1,2 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3611,2 | 15366,2 | 4462,9 | 23600,0 |
| Máximo | 4,7 | 401,0 | 99,0 | 41,9 | 126,8 | 12,3 | 12,6 | 1233,9 | 16600,4 | 127380,0 | 13935,2 | 87767,0 |
| -----Teor na Raiz (mg Kg ⁻¹)----- | | | | | | | | | | | | |
| Média | 0,2 | 11,5 | 42,4 | 10,8 | 54,9 | 23,2 | 2,4 | 10178,8 | 2635,5 | 27571,1 | 3936,9 | 10147,0 |
| Desvio Padrão | 0,4 | 5,4 | 12,1 | 5,5 | 35,1 | 11,4 | 2,2 | 6626,9 | 1058,8 | 13240,3 | 1181,9 | 5623,0 |
| Mínimo | 0,0 | 2,8 | 19,5 | 0,4 | 4,4 | 3,0 | 0,0 | 537,4 | 1163,8 | 7943,5 | 2157,4 | 1200,0 |
| Máximo | 2,3 | 26,1 | 83,8 | 25,4 | 179,8 | 94,8 | 10,3 | 28210,9 | 7324,9 | 77837,9 | 10833,3 | 39453,0 |

4.3. Análise de Componentes Principais (ACP) entre Índice de Poluição e os Atributos do Solo

Na Figura 6, estão apresentadas as ACPs entre índice de poluição para os elementos Cd, Zn, Pb, Cu, Mn, Ni e Cr e os atributos do solo. Os atributos de solo e do relevo selecionados para compor a ACP foram: Ca e K trocáveis; P assimilável; Al-total; Fe-total; H+Al; pH; carbono orgânico, e declividade.

Verifica-se que o CdIP (Figura 6A) está associado, na CP1, de forma positiva com o Ca trocável, pH e P assimilável, e na CP2 apresenta uma relação direta e muito estreita com K trocável e Al-total e uma relação inversa com o carbono orgânico e a declividade, sugerindo que a presença do Cd nos solos avaliados está relacionada com as adubações fosfatada e potássica e com o tipo de relevo associado ao manejo do solo típico da área de estudo. Não podemos descartar uma contribuição litogênica para esse elemento, pois verificou-se também uma relação estreita com o Al-total.

Resultados semelhantes também foram encontrados para ZnIP, CuIP, MnIP e NiIP que apresentaram também na CP1 uma relação direta com P assimilável, Ca trocável e pH e inversa com a declividade (Figuras 6G, C, E e F). Na CP2. Observa-se uma relação estreita e positiva para ZnIP, NiIP e MnIP com o carbono orgânico. Esses resultados sugerem que os fatores responsáveis pela acumulação desses metais no solo estão associados, possivelmente, a adubação fosfatada, adubação orgânica (exceto Cu), ao relevo e manejo do solo.

Entretanto, o PbIP e CrIP tiveram na CP1 uma relação estreita e positiva com K trocável e Al-total e na CP2 inversa com a declividade e carbono orgânico, indicando que as áreas com menor declividade apresentam maiores valores de IP para esses dois metais. A relação muito estreita e positiva com K-trocável sugere uma contribuição antropogênica relacionada com a adubação potássica (Figuras 6B e D). Entretanto, a relação também estreita e positiva com Al-total, demonstra uma possível contribuição litogênica associada, a presença de Pb e Cr ligados a caulinita e aos óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de alumínio presentes na fração argila, que são produtos do intemperismo do material de origem. Os solos da região em estudo são bastante intemperizados, ácidos e a mineralogia da fração argila é caracterizada, predominantemente, pelos minerais secundários silicatados do tipo 1:1 (cauliita) e aos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Al (SOUZA, 2015).

A declividade exerce influência direta no arraste de partículas de solo (argila), insumos e nutrientes (GUERRA, et al., 2015). Essa dinâmica tem o relevo como fator relevante de enriquecimento das áreas de menor declividade, ao favorecer o transporte de solo, resíduos de agroquímicos e adubos orgânicos, sendo que esse processo é potencializado pelas práticas de preparo de solo adotadas na área de estudo com aração e gradagem no sentido da declividade (“morro abaixo”) (Figuras 1A e B), levando a uma maior acumulação desses metais nas áreas de menor declividade.

Outro aspecto importante é a alta relação com Ca e P, provenientes das principais fontes minerais de fósforo utilizadas (superfosfato simples com 16 a 18% de P_2O_5 e 18 a 20% de Ca e superfosfato triplo com 41% de P_2O_5 e 7 a 12% de Ca).

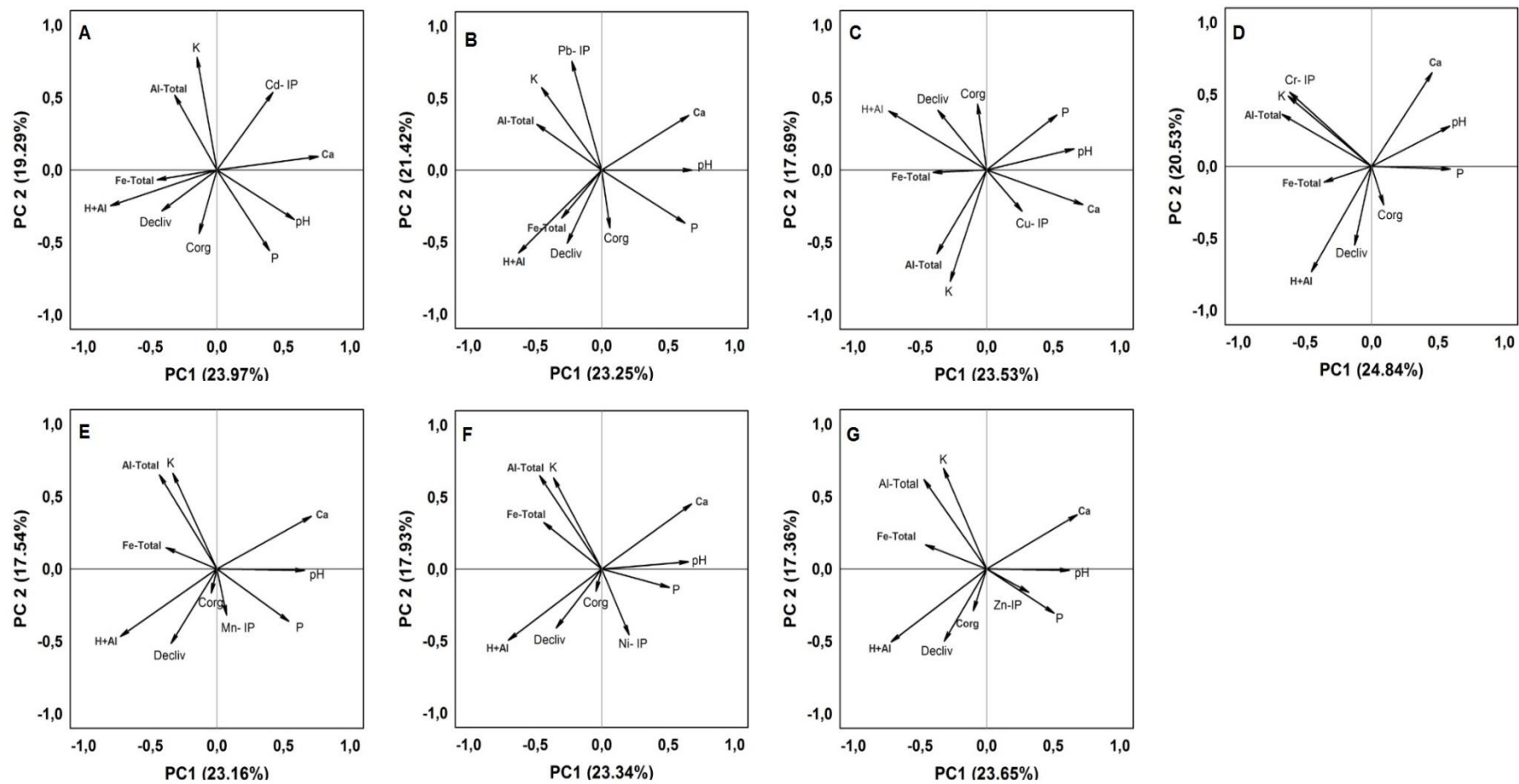


Figura 7. Análise de componentes principais entre os índices de poluição (IP) dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo.

Neste estudo, os índices de poluição para os elementos Cd, Zn, Cu, Mn e Ni estão relacionados, principalmente, às características de manejo da fertilidade do solo. De uma maneira geral, há uma relação estreita com os atributos químicos do solo Ca, K trocáveis, P assimilável, pH e carbono orgânico. Vários fertilizantes são utilizados na produção de couve na área de estudo visando corrigir a acidez e fornecer nutrientes às plantas, principalmente, os fertilizantes solúveis potássicos e fosfatados e a cama de aviário (Tabela 9 e Figura 3), que possivelmente, tiveram uma contribuição relevante para o enriquecimento desses metais no solo conforme discutido anteriormente (Tabela 11). Os teores muito altos de K trocável e P assimilável observados na maioria das amostras de terra ratificam essa hipótese (Tabela 10). As concentrações de K e P nas folhas (tabela 12), muito além da faixa considerada ótima para couve, também explicam esses resultados.

Vários trabalhos realizados em diversas partes do mundo têm demonstrado que a aplicação de fertilizantes minerais de forma contínua tem causado o aumento da concentração de metais pesados em solos agrícolas (LIU et al., 2005; WANG et al., 2018; Wong et al., 1999). No Brasil, diversos estudos (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; GIMENO-GARCIA, 1996; SANTOS et al., 2003; ZOFFOLI et al., 2013) também confirmam estes resultados, principalmente, pelo uso de adubos fosfatados solúveis ou em formulações NPK aplicados durante o plantio e cobertura. A preocupação de contaminação em áreas agrícolas por metais pesados oriundos de fertilizantes minerais de alta solubilidade se deve à maior possibilidade de introdução desses elementos na cadeia trófica (CAMPOS et al., 2005).

Em contrapartida, CAMARGO et al., (2000) estudando a absorção de metais pesados presentes nos adubos fosfatados na cultura de arroz em latossolos, não verificaram contribuição significativa no aumento da concentração destes metais no solo e nas plantas de arroz.

A aplicação de cama de ave para melhorar a fertilidade do solo é, comumente, usada na agricultura (OYEWUMI & SCHREIBER, 2017). Quando manejado de forma correta, através da compostagem, promove melhorias tanto nos aspectos físicos quanto químicos e biológicos, porém quando não compostada pode acarretar dano ambiental (DALÓLIO et al., 2017, SOUZA et al. 2019), aumentando a biodisponibilidade dos metais pesados presentes em sua composição e a absorção pelas plantas.

Diversos estudos têm avaliado o impacto potencial do uso contínuo da cama de aviário nas propriedades químicas do solo e na contaminação por metais pesados. PARENTE et al., (2019), estudando a variação, ao longo do tempo, na fração disponível de metais pesados (Cu, Cr, Zn, Pb, Cd e Mn) em solos tropicais adubados com cama de ave, observaram que o resíduo apresentava as maiores concentrações para Mn, Zn e Cu (525 mg kg^{-1} ; 146 mg kg^{-1} e $94,4 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente). Verificaram também aumentos significativos das concentrações no solo de Pb, Cu, Cr e Zn e Mn após 4 aplicações. Resultados semelhantes foram observados por DELGADO et al., (2014) avaliando a concentração dos metais pesados Zn, Cd, Pb e Cu em solos e plantas de áreas agrícolas que aplicam cama de ave de diversas origens. Ao compararem com solos sem aplicação, verificaram que o solo que recebeu cama de ave teve aumento expressivo na concentração de zinco, cádmio e cobre e nas plantas cultivadas nesse solo. Diversos trabalhos encontraram concentrações elevadas de Cu e Zn em horizontes superficiais de solos que receberam aplicações de cama de aviário pelo menos uma vez ao ano (KINGERY et al., 1994; HAN et al., 2000).

4.3.1. ACP entre teores biodisponíveis, concentração na folha, acumulado na planta e os Atributos do Solo

Diversos fatores influenciam na dinâmica dos metais no solo, fazendo com que dependendo do metal e das características dos solos poderá haver uma interação mais ou menos estável, refletindo na mobilidade no solo e na biodisponibilidade para as plantas. Em função disso, será apresentada uma ACP entre os atributos de solo e o teor biodisponível, teor na folha e o total acumulado em plantas a fim de elucidar os principais fatores de transferência desses metais para as plantas de couve.

As análises de componentes principais entre o teor biodisponível, concentração na folha e total acumulado dos metais Cd, Zn, Pb, Cu, Mn, Ni e Cr nas plantas de couve com os atributos do solo (P, pH, H+Al, Ca, K, COrg e declividade) estão apresentadas nas figuras 7, 8 e 9.

Para o Cd, o teor biodisponível (Cd-bio) e a concentração nas folhas (Cd-folha) apresentaram, na CP1, uma relação estreita e positiva com pH, P assimilável e carbono orgânico e uma relação negativa com H+Al e declividade (Figuras 7A e 9A). De forma análoga ao observado para CdIP, o Cd-bio também apresenta uma relação inversa com a declividade. Entretanto, para o total acumulado na planta (Cd-planta), o Cd teve uma relação com o P assimilável na CP2 (Figura 8A) e uma relação mais fraca com o K trocável na CP1. Esses resultados, sugerem, de forma diferente ao que foi observado no CdIP, uma contribuição antropogênica também da adubação fosfatada e da matéria orgânica (cama de aviário) na biodisponibilidade e na concentração foliar desse elemento enquanto o total acumulado total na planta está mais relacionado, com as adubações fosfatada e potássica. Não podemos descartar a contribuição da cama de aviário no aporte de potássio (Figura 4) e, possivelmente, na acumulação de Cd nas plantas de couve.

Verifica-se para o Zn, que o teor biodisponível (Zn-bio) (Figura 7G) demonstra também uma relação positiva e estreita com P assimilável, Corg, pH e Ca, enquanto a concentração na folha (Zn-folha) (Figura 9G) se relaciona, positivamente, com carbono orgânico. O Zn acumulado (Zn-planta) (Figura 8G) está relacionado, na CP2, de forma positiva com carbono e P assimilável. Esses resultados demonstram, possivelmente, que a biodisponibilidade e acumulação de Zn nas plantas de couve estão relacionadas a fontes antropogênicas, sugerindo a contribuição dos adubos fosfatados solúveis e da cama de aviário.

Observa-se para o Pb que tanto o teor biodisponível (Pb-bio) (Figura 7B) quanto a concentração (Pb-folha) (Figura 9B) e o acumulado (Pb-planta) (Figura 8B) estão relacionados de maneira positiva com carbono orgânico e P assimilável na CP2. Esses resultados contrastam dos obtidos para PbIP, onde as relações mais estreitas foram observadas com K trocável e Al-total. De forma análoga ao discutido para Cd e Zn, as relações obtidas também sugerem que a biodisponibilidade e acumulação nas plantas de couve estão associadas a adubação fosfatada e aplicação de cama de aviário.

Os teores de Cu e Mn biodisponíveis (Cu-bio e Mn-bio) (Figuras 7C e E), nas folhas (Cu-folha e Mn-folha) (Figuras 9C e E) e acumulados nas plantas de couve (Cu-planta e Mn-planta) (Figuras 8C e E), apresentaram uma relação positiva com o P assimilável, indicando, possivelmente, uma contribuição dos adubos fosfatados solúveis.

Para o Ni, o teor biodisponível (Ni-bio) (Figura 7F), a concentração nas folhas (Ni-folha) (Figura 9F) e o total acumulado nas plantas de couve (Ni-planta) (Figura 8F) apresentaram uma relação positiva e estreita com o K trocável, indicando um comportamento diferente ao observado para o IPNi que demonstrava uma relação positiva e estreita com o P assimilável. Esses resultados indicam, possivelmente, uma contribuição antropogênica pelos adubos potássicos e cama de aviário, que são fontes relevantes de potássio.

Para o Cr, verificou-se uma relação do biodisponível (Cr_{bio}) positiva e muito estreita (Figura 7D) com o K trocável. Entretanto, a concentração na folha (Cr-folha) e o total acumulado nas plantas de couve (Cr-planta) apresentaram, na CPI uma relação estreita e positiva com o carbono orgânico (Figuras 9D e 8D). Esses resultados sugerem que aplicação de cama de aviário e dos adubos solúveis potássicos e fosfatados tiveram uma contribuição relevante no Cr acumulado pelas plantas de couve.

Verifica-se para quase todos os metais analisados (Cd, Zn, Pb, Cu, e Mn) uma relação direta e estreita com o carbono orgânico e P assimilável, indicando que os adubos fosfatados solúveis e aplicação de cama de ave não compostada contribuem para o aumento da biodisponibilidade, da concentração nas folhas e acumulação nas plantas de couve nesse agroecossistema. Entretanto, para Ni e Cr verificou-se uma relação mais estreita entre Ni e Cr biodisponível, Ni e Cr nas folhas e Ni e Cr acumulado nas folhas de couve com as fontes de potássio utilizadas no sistema produtivo (adubos minerais potássicos e cama de aviário).

Esses resultados podem ser explicados pelas características dos adubos fosfatados solúveis em água e da cama de ave não compostada (“fresca”), juntamente, com a forma e época de aplicação. Os adubos fosfatados solúveis apresentam um resíduo ácido causado pela solubilização da rocha fosfatada com ácidos fortes e, geralmente, são aplicados de forma localizada. Esse adubo quando aplicado ao solo reduz o pH, em torno dos grânulos, para valores muito próximos a 2,0. Nessas condições, os metais pesados, presentes como impurezas, são solubilizados e se tornam biodisponíveis para as plantas (AMARAL SOBRINHO et al., 1992). Durante o processo de transformação da cama de ave aplicada de forma não compostada (“fresca”) e em cobertura, há um aumento na produção de ácidos fúlvicos e outros ácidos de menor peso molecular, que formam complexos estáveis e solúveis causando o aumento da biodisponibilidade e absorção pelas plantas (FIALHO et al., 2006; SOUZA et al., 2019). Ácidos orgânicos de baixo peso molecular são considerados importantes agentes mobilizadores dos metais pesados Cu, Cr, Ni e Zn (PIRES & MATTIAZZO, 2007). Ácidos como oxálico e láctico são efetivos na solubilização de metais pesados ligados a frações sólidas do solo formando complexos solúveis (MARSCHNER, 1995).

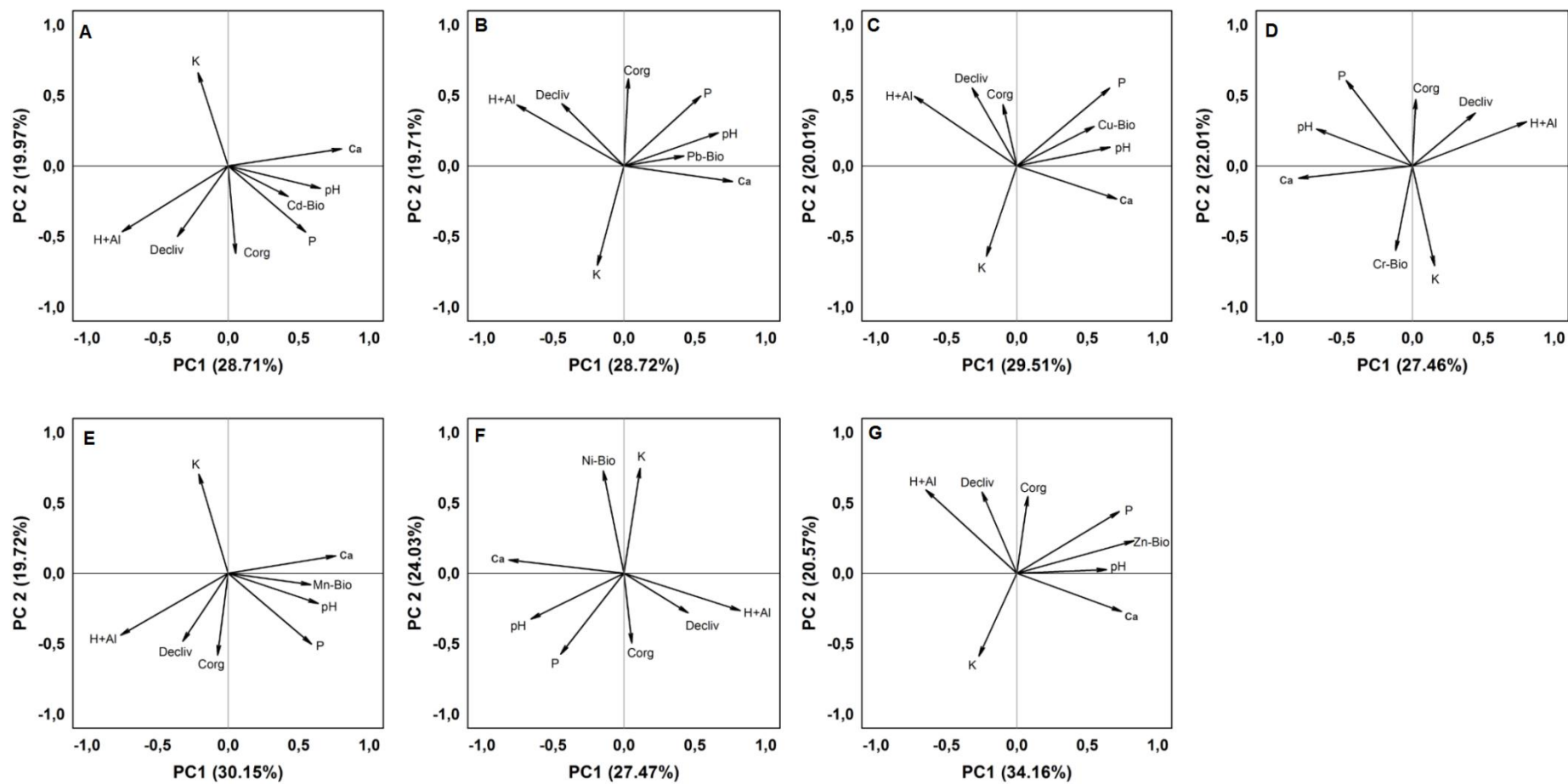


Figura 8. Análise de componentes principais entre os teores biodisponíveis (bio) dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo.

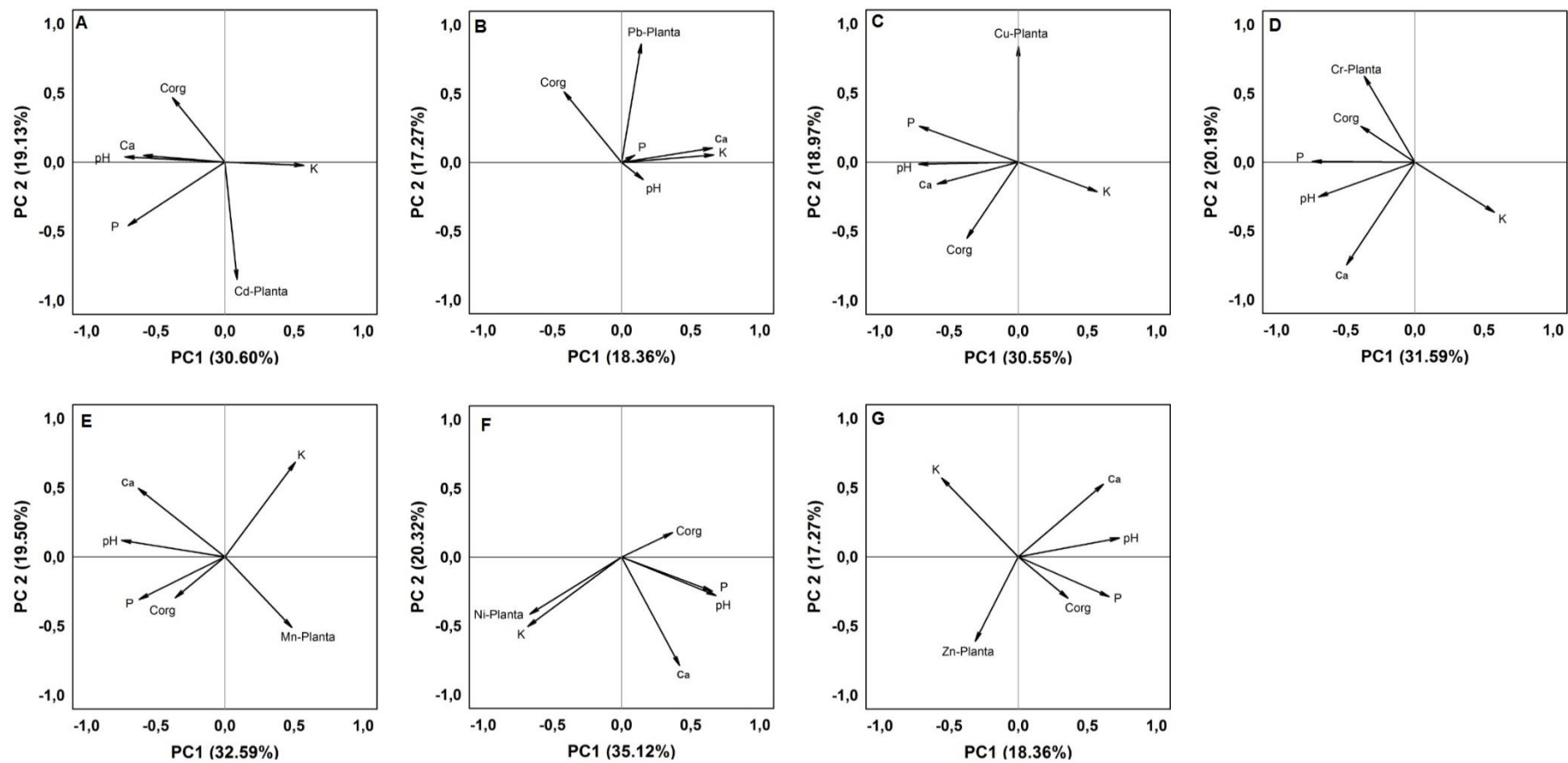


Figura 9. Análise de componentes principais entre os teores acumulados dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo.

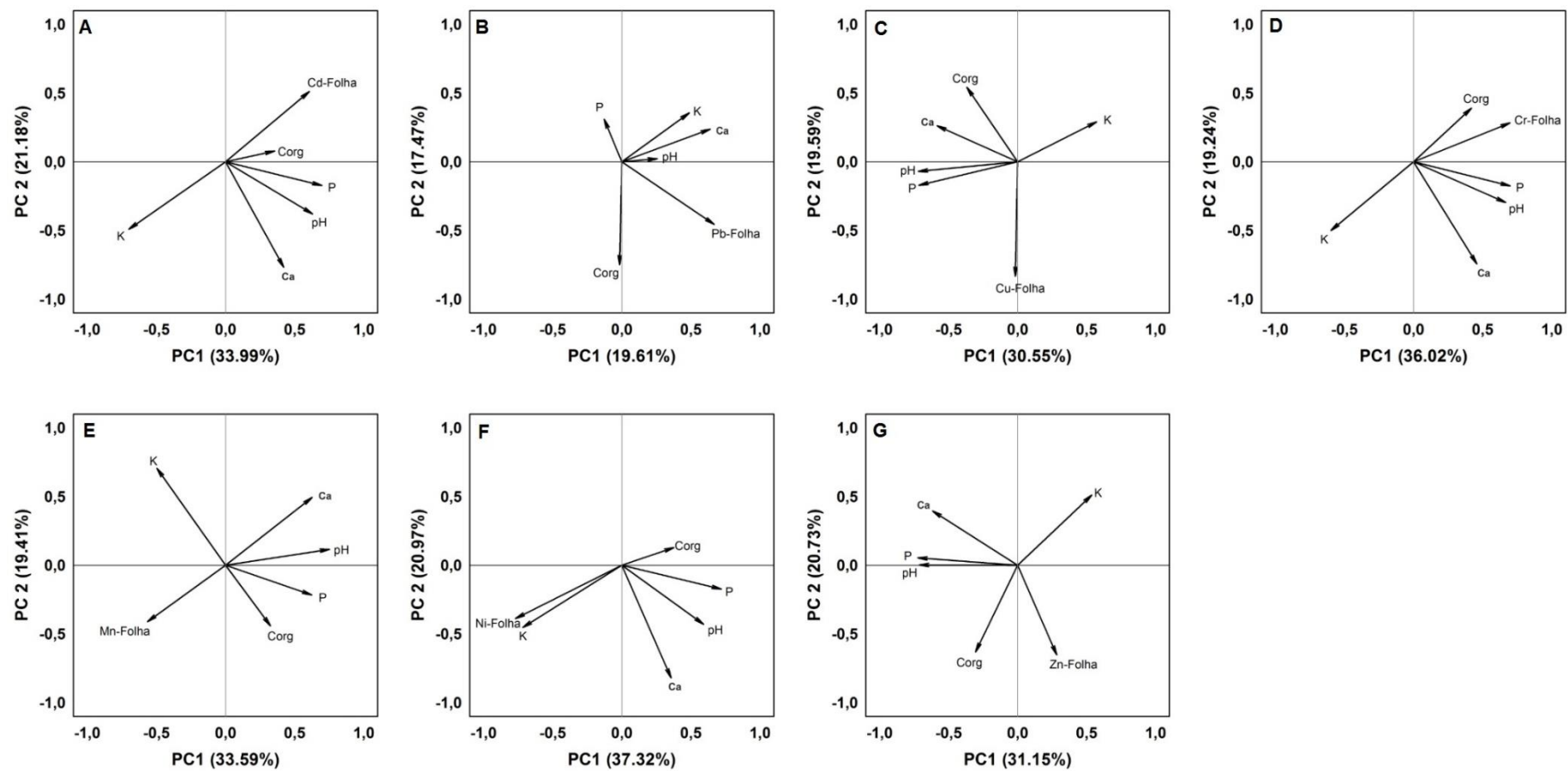


Figura 10. Análise de componentes principais entre os teores nas folhas dos elementos Cd (A), Pb (B), Cu (C), Cr (D), Mn (E), Ni (F) e Zn (G) e atributos de solo.

4.4. Caracterização dos Grupos Obtidos pela Análise de Agrupamento

Os resultados apresentados e discutidos, anteriormente, demonstram que alguns atributos químicos do solo apresentaram uma grande variação e estão relacionados com a contaminação do solo e acumulação de metais pesados em plantas de couve no agroecossistema em estudo (Tabela 10). Com o objetivo de selecionar grupos mais homogêneos, foi realizado a análise de agrupamento com base nos atributos químicos do solo (Ca, Mg, K, H+Al, Al, CTC, MO, pH, P, FeT e AlT). Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendograma a distância de ligação de 0,024 que representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985), sugerindo a formação de até 10 grupos (Figura 10).

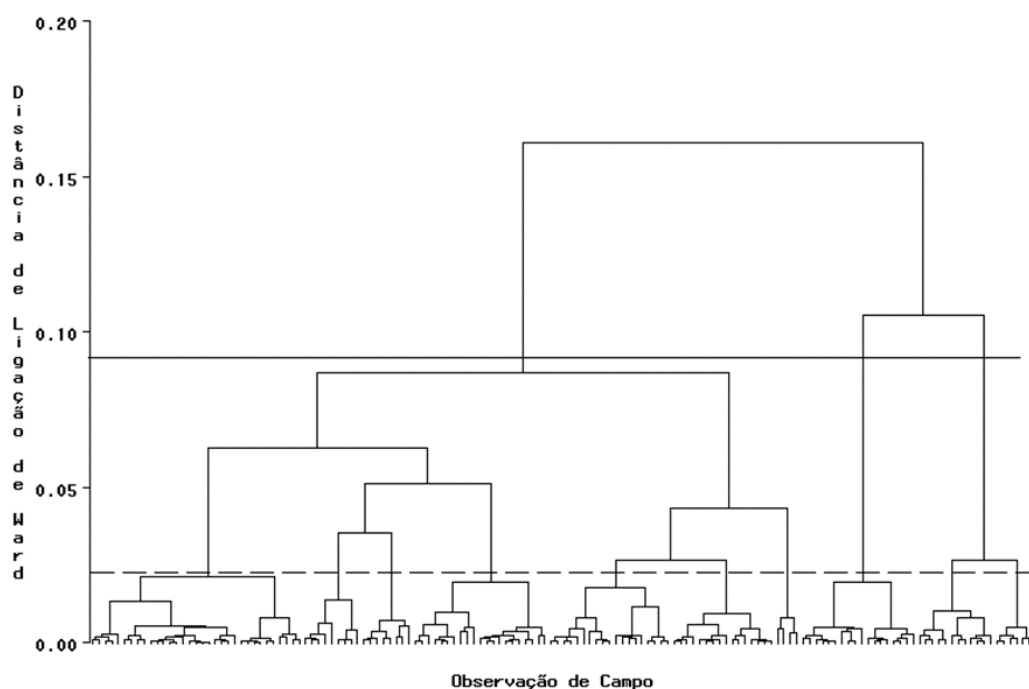


Figura 3. Dendograma obtido pela análise de agrupamento das amostras de solo das propriedades produtoras de couve, pelo método de Ward e distância euclidiana em função dos atributos químicos do solo Ca, Mg, K, H+Al, Al, CTC, MO, pH, P, FeT e AlT.

Com a finalidade de melhor selecionar o número de grupos, o resultado do agrupamento foi submetido à Validação Cruzada na Análise Discriminante (Tabela 13). A análise dos resultados indica que a formação com três grupos seria a mais adequada, pois apresentou a menor taxa de erro geral (2,15%) da distribuição das amostras. Logo, foram formados 3 grupos: Grupo 1 (G1) com 110 observações e Grupo 2 (G2) 18 observações e Grupo 3 (G3) com 18 observações cada, totalizando 146 amostras.

Tabela 13. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward para as amostras de solo das áreas produtoras de couve no município de Petrópolis – RJ.

| Grupos | Número de amostras dentro de cada grupo | | | | | | | | | | Taxa de erro geral |
|--------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| 2 | 110 | 36 | — | — | — | — | — | — | — | — | 2.78% |
| 3 | 110 | 18 | 18 | — | — | — | — | — | — | — | 2.15% |
| 4 | 71 | 39 | 18 | 18 | — | — | — | — | — | — | 4.37% |
| 5 | 33 | 38 | 39 | 18 | 18 | — | — | — | — | — | 5.87% |
| 6 | 33 | 17 | 21 | 39 | 18 | 18 | — | — | — | — | 9.89% |
| 7 | 33 | 17 | 21 | 35 | 4 | 18 | 18 | — | — | — | 7.36% |
| 8 | 33 | 9 | 8 | 21 | 35 | 4 | 18 | 18 | — | — | 7.26% |
| 9 | 33 | 9 | 8 | 21 | 35 | 4 | 18 | 12 | 6 | — | 4.75% |
| 10 | 33 | 9 | 8 | 21 | 19 | 16 | 4 | 18 | 12 | 6 | 8.55% |

4.5. Atributos Químicos do Solo nos Grupos G1, G2 e G3

Os atributos químicos do solo pH, Ca, Mg, Na, H+Al, Al trocável, soma de bases, T, saturação por bases, carbono orgânico, P assimilável, K trocável, ferro e alumínio total, por grupo, estão apresentados na tabela 14 e as médias padronizadas na Figura 11A.

Observa-se no G1, que os valores de pH em água variaram entre 4,2 a 6,7 sendo que a média foi de 5,4. No G2, os valores variaram entre 4,1 a 5,4 com média de 5,1 e no G3 apresentou valores variando entre 4,6 a 5,2 com média de 5,0. De uma maneira geral, os valores de pH verificados refletem as características típicas da maioria dos solos brasileiros com elevada acidez. O maior valor médio foi observado no G1 (5,4). O pH do solo exerce forte influência na dinâmica dos metais, tornando-os mais solúveis em ambientes com maior acidez, favorecendo assim a mobilidade e biodisponibilidade destes elementos no solo (RIEUWERTS et al., 2006). BHATTI et al., (2016), estudando os efeitos de diferentes valores de pH (3,3, 5,0 e 8,0) na mobilidade dos metais Pb, Cd e Zn, de um solo contaminado no noroeste da Índia, verificaram que esses metais eram pouco móveis em condições alcalinas (pH = 8,0), sendo mais móveis quando sob condições ligeiramente ácidas (pH = 5,0), e muito móveis quando o pH foi mantido em 3,3.

Os valores máximos e mínimos de Ca para o G1 foram de 7,9 e 4,2 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, respectivamente, com média de 3,9 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$. Para o G2, os valores variaram de 2,3 a 7,9 e média de 4,5 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$. No G3, os valores máximos e mínimos foram 0,6 e 4,0 com média de 1,9 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$. Os valores máximos e mínimos de Al para o G1 foram de 0,28 e 0,0, respectivamente, com média de 0,03 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$. Para o G2 os valores variaram de 0,05 a 0,3 e média de 0,13 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$. No G3, os valores máximos e mínimos foram 0,8 e 0,25 com média de 0,47 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 14).

Para P assimilável e K trocável, os teores médios do G1 foram 96,4 e 166,0 mg Kg^{-1} , respectivamente. No G2, o P apresentou valores médios de 14,5 mg Kg^{-1} e K 1162,6 mg Kg^{-1} . E no G3, os valores médios foram de 47,3 mg Kg^{-1} para P e 330,7 mg Kg^{-1} para K (Tabela 12).

De uma maneira geral, para os três grupos os teores de P e K são elevados, indicando que na área de produção de couve está ocorrendo aplicação excessiva de adubos minerais, e de cama de aviário.

Para soma de bases os maiores valores foram observados no G2 e para carbono orgânico, o G1 apresentou os teores mais elevados.

Todos os grupos (G1, G2 e G3) apresentaram elevados teores de Fe (Fe-T) e Al (Al-T) demonstrando uma constituição por óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. O G3 apresentou maior teor médio de Fe (Fe-T) (28437,28 mg kg⁻¹), enquanto que o G2 apresentou maior teor médio de Al (Al-T) (46215,63 mg kg⁻¹) (Tabela 14).

De uma forma geral, o G1 foi formado por amostras com as melhores características de fertilidade do solo, principalmente, P assimilável com concentrações até seis vezes superior quando comparado aos outros grupos. Apresenta também valores mais elevados de pH, Mg e carbono orgânico. Entretanto, menores teores de K e Al⁺³ trocáveis. No G2, estão agrupadas as amostras com menor declividade e com uma fertilidade do solo inferior, com baixo pH, baixos teores de Mg, P assimilável, e carbono orgânico. Entretanto, nesse grupo observa-se as maiores concentrações de K trocável no solo, sendo até sete vezes superior aos outros 2 grupos. O G3 é composto por amostras que assemelham ao G2, com menor valor de pH, Ca, Mg, capacidade de troca catiônica e saturação por bases (Tabela 14, Figura 11A).

4.5.1 Teores pseudototais e biodisponíveis de metais pesados no solo

Os teores pseudototais e biodisponíveis dos metais no solo estão apresentados na Tabela 15 e as médias padronizadas nas figuras 11B e 11D.

Verifica-se que os valores totais médios (mg Kg⁻¹) do G1 para Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni e Cd foram de: 13,8; 54,6; 19,4; 144,4; 9,2; 9,0 e 0,3, respectivamente, enquanto que os teores biodisponíveis (mg kg⁻¹), foram de: 0,03; 12,79; 0,57; 45,53; 1,36; 0,47 e 0,03, respectivamente.

No G2, os teores médios pseudototais para Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni e Cd, foram de: 20,3; 51,9; 34,0; 127,4; 19,4; 4,5 e 0,6, já os valores biodisponíveis (mg kg⁻¹) foram de: 0,03; 8,71; 0,57; 34,2; 2,69; 0,89, e 0,03, respectivamente.

No G3, os valores médios pseudototais (mg Kg⁻¹) para Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni, Cd, foram de: 11,3; 41,6; 18,6; 132,8; 10,5; 8,2 e 0,2, enquanto os biodisponíveis (mg kg⁻¹) para Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni e Cd, foram: 0,02; 6,2; 0,48; 27,46; 1,77; 0,42, e 0,02, respectivamente.

Os teores pseudototais no solo mostraram-se baixo para todos os grupos quando comparado aos níveis máximos permitidos pela Comunidade Econômica Européia (CHAUDRI et al., 1993), que são: de 150 mg kg⁻¹, para Zn; 3 mg kg⁻¹, para Cd; 140 mg kg⁻¹, para Cu; e 50 mg kg⁻¹, para Pb. Ao comparar com os valores estabelecido por LIMA et al., (2018), verifica-se que ocorreu enriquecimento em todos os grupos para Cd e Zn; para Cu e Pb no G2 e Ni no G1.

Tabela 14. Parâmetros de posição e amplitude dos atributos químicos do solo (pH, Ca, Mg, Na, H+Al, Al, Soma de bases, T, V, Corg, P, K, Fe e Al total) das propriedades de couve no município de Petrópolis – RJ.

| Medidas Estatísticas | Atributos Químicos do Solo | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|---|------|------|------|------|-------|-------|-------------|-------|------|--------------------------------|---------|----------|----------|
| | pH | Ca | Mg | Na | Al | H+Al | SB | T | V | COrg | P | K | Fe-T | Al-T |
| Grupo 1 | -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | | | | -----%----- | | | -----mg Kg ⁻¹ ----- | | | |
| Média | 5,40 | 3,90 | 3,30 | 0,07 | 0,03 | 8,30 | 7,83 | 16,10 | 50,00 | 1,66 | 96,40 | 166,00 | 26656,73 | 33669,00 |
| DP | 0,40 | 1,50 | 1,30 | 0,07 | 0,05 | 3,70 | 2,02 | 3,10 | 15,40 | 0,96 | 82,50 | 150,20 | 8516,94 | 6130,23 |
| Mínimo | 4,20 | 0,60 | 0,10 | 0,01 | 0,00 | 1,60 | 3,76 | 8,80 | 21,90 | 0,37 | 2,20 | 17,30 | 10356,97 | 22148,55 |
| Máximo | 6,70 | 7,90 | 8,10 | 0,34 | 0,28 | 17,80 | 13,13 | 24,60 | 81,30 | 3,77 | 483,50 | 700,60 | 48725,70 | 51577,22 |
| Grupo 2 | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 5,10 | 4,50 | 2,40 | 0,20 | 0,13 | 6,40 | 10,26 | 16,70 | 60,80 | 1,17 | 14,50 | 1162,60 | 27684,92 | 46215,63 |
| DP | 0,30 | 1,50 | 0,60 | 0,02 | 0,07 | 1,10 | 2,02 | 1,60 | 7,90 | 0,65 | 27,10 | 228,30 | 4369,53 | 8555,74 |
| Mínimo | 4,10 | 2,30 | 1,00 | 0,17 | 0,05 | 4,20 | 6,57 | 13,10 | 45,70 | 0,65 | 2,30 | 800,50 | 18564,98 | 32376,72 |
| Máximo | 5,40 | 7,90 | 3,50 | 0,27 | 0,30 | 8,50 | 13,79 | 19,20 | 73,50 | 2,77 | 121,20 | 1727,50 | 35978,53 | 61381,88 |
| Grupo 3 | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 5,00 | 1,90 | 1,70 | 0,07 | 0,47 | 13,70 | 4,43 | 18,20 | 24,50 | 1,59 | 47,30 | 330,70 | 28437,28 | 35650,34 |
| DP | 0,10 | 0,80 | 0,70 | 0,08 | 0,16 | 2,70 | 1,42 | 2,90 | 7,20 | 0,88 | 38,00 | 211,30 | 7973,66 | 7331,61 |
| Mínimo | 4,60 | 0,60 | 1,00 | 0,01 | 0,25 | 9,50 | 1,51 | 13,40 | 9,60 | 0,66 | 1,50 | 32,90 | 14007,68 | 25155,22 |
| Máximo | 5,20 | 4,00 | 3,70 | 0,22 | 0,80 | 18,60 | 8,43 | 23,40 | 36,70 | 3,36 | 128,00 | 703,70 | 46600,50 | 48770,38 |

Tabela 15. Parâmetros de posição e amplitude dos teores pseudototais e biodisponíveis dos metais no solo dos grupos G1, G2 e G3 das áreas de produção de couve no distrito de Itaipava, Petrópolis – RJ.

| Medidas Estatísticas | Cu | Zn | Pb | Mn | Fe | Cr | Ni | Cd | Co | Al | Cu bio | Zn bio | Pb bio | Mn bio | Cr bio | Ni bio | Cd bio |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | -----mg kg ⁻¹ ----- | | | | | | | | | | -----mg Kg ⁻¹ ----- | | | | | | |
| G1 | -----Teor pseudototal no Solo----- | | | | | | | | | | -----Teor biodisponível----- | | | | | | |
| Média | 13,8 | 54,6 | 19,4 | 144,4 | 26656,7 | 9,2 | 9,0 | 0,3 | 4,7 | 33669,0 | 0,03 | 12,79 | 0,57 | 45,53 | 1,36 | 0,47 | 0,03 |
| Desvio Padrão | 7,3 | 33,0 | 10,7 | 95,5 | 8516,9 | 3,3 | 8,7 | 0,3 | 1,8 | 6130,2 | 0,05 | 7,61 | 0,52 | 26,26 | 1,53 | 0,28 | 0,05 |
| Mínimo | 5,3 | 13,3 | 0,3 | 31,4 | 10357,0 | 3,9 | 0,0 | 0,0 | 1,2 | 22148,6 | ND | 4,11 | ND | 9,63 | ND | 0,02 | ND |
| Máximo | 49,8 | 181,9 | 47,1 | 458,6 | 48725,7 | 22,4 | 32,4 | 0,9 | 8,3 | 51577,2 | 0,42 | 53,05 | 2,45 | 140,08 | 6,47 | 1,15 | 0,42 |
| G2 | -----Teor pseudototal no Solo----- | | | | | | | | | | -----Teor biodisponível----- | | | | | | |
| Média | 20,3 | 51,9 | 34,0 | 127,4 | 27684,9 | 19,4 | 4,5 | 0,6 | 4,7 | 46215,6 | 0,03 | 8,71 | 0,57 | 34,2 | 2,69 | 0,89 | 0,03 |
| Desvio padrão | 5,5 | 16,1 | 2,5 | 68,2 | 4369,5 | 3,3 | 1,3 | 0,1 | 1,2 | 8555,7 | 0,01 | 4,25 | 0,26 | 14,38 | 1,11 | 0,08 | 0,01 |
| Mínimo | 10,6 | 29,2 | 30,4 | 41,9 | 18565,0 | 8,5 | 2,8 | 0,4 | 2,2 | 32376,7 | 0,01 | 3,83 | 0,15 | 12,55 | 0,98 | 0,62 | 0,01 |
| Máximo | 30,9 | 78,8 | 39,1 | 289,4 | 35978,5 | 22,8 | 8,2 | 0,7 | 6,5 | 61381,9 | 0,05 | 18,77 | 1,15 | 67,87 | 5,37 | 1,02 | 0,05 |
| G3 | -----Teor pseudototal no Solo----- | | | | | | | | | | -----Teor biodisponível----- | | | | | | |
| Média | 11,3 | 41,6 | 18,6 | 132,8 | 28437,3 | 10,5 | 8,2 | 0,2 | 5,8 | 35650,3 | 0,02 | 6,2 | 0,48 | 27,46 | 1,77 | 0,42 | 0,02 |
| Desvio Padrão | 4,1 | 24,6 | 12,4 | 102,3 | 7973,7 | 4,2 | 5,9 | 0,2 | 2,2 | 7331,6 | 0,02 | 1,62 | 0,51 | 18,8 | 1,91 | 0,26 | 0,02 |
| Mínimo | 6,6 | 5,9 | 0,3 | 41,9 | 14007,7 | 6,7 | 3,0 | 0,0 | 2,3 | 25155,2 | ND | 3,93 | ND | 9,5 | 0 | 0,06 | ND |
| Máximo | 18,9 | 111,3 | 43,2 | 343,1 | 46600,5 | 19,0 | 29,5 | 0,9 | 10,7 | 48770,4 | 0,06 | 9,56 | 1,82 | 62,74 | 5,07 | 0,81 | 0,06 |

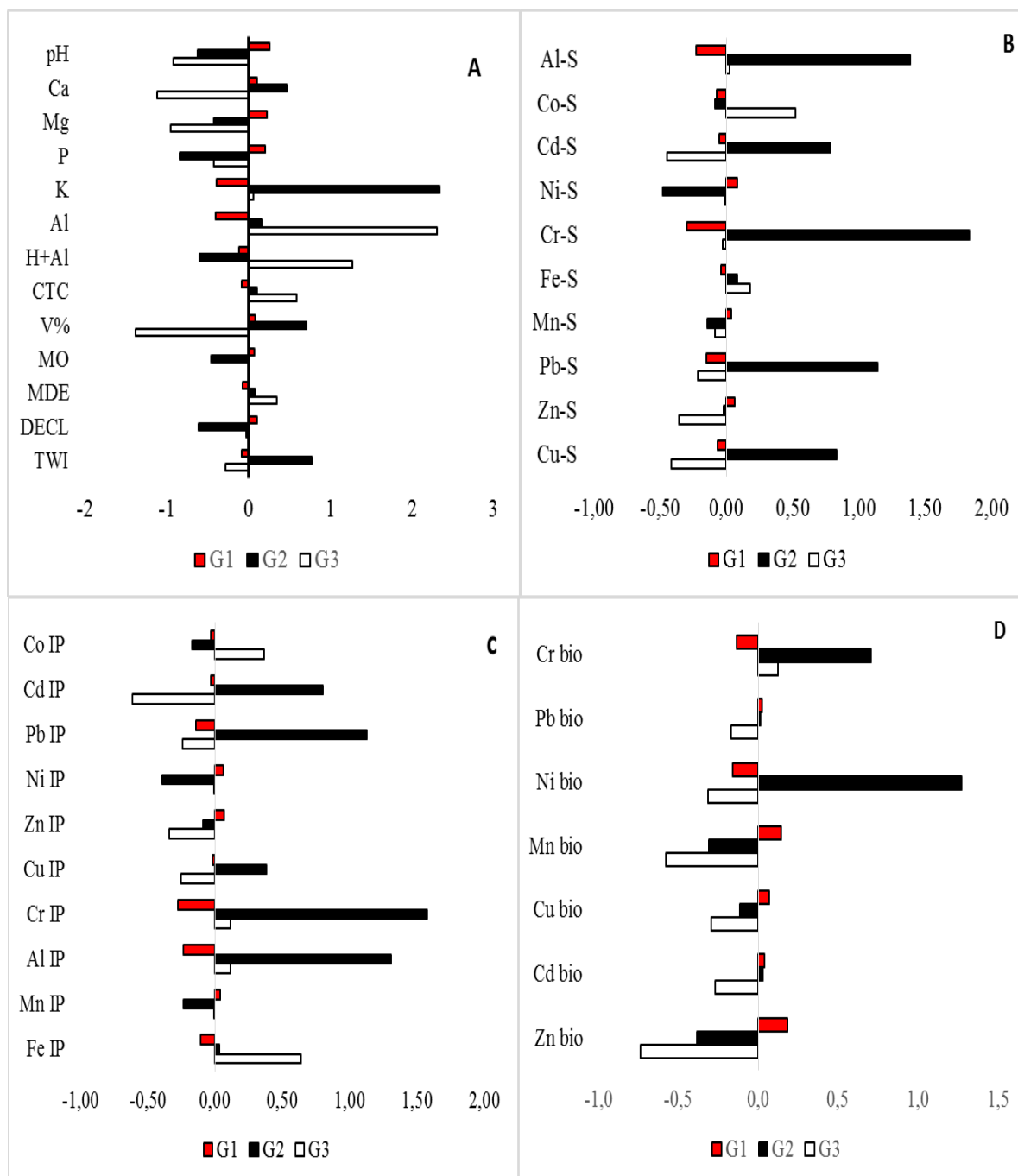


Figura 12. Médias padronizadas para atributos relacionados a fertilidade do solo e relevo (A); teores totais de metais no solo (B); índice de poluição (C); e teores biodisponíveis no solo (D); considerando os 3 grupos (G1, G2 e G3) formados a partir da análise de agrupamento das amostras coletadas em áreas de produção de couve. Legendas: *pH: em água; H+Al: acidez potencial; V%: saturação por bases; MO: matéria orgânica; MDE: modelo digital de elevação; Decl: declividade; TWI: índice de fluxo de drenagem.

4.6. Índice de Poluição dos Metais Pesados nos Grupos G1, G2 e G3 em Áreas Cultivadas com Couve

No G1, verifica-se que os valores médios do IP para as amostras foram: MnIP= 0,22; CrIP= 0,18; CuIP= 0,55; ZnIP= 0,96; NiIP= 0,43; PbIP= 0,67 e CdIP= 8,04. Enquanto no G2, encontrou-se MnIP= 0,18; CrIP= 0,36; CuIP= 0,71; ZnIP= 0,87; NiIP= 0,19; PbIP= 1,17;

CdIP= 13,9. Já para o G3 foram obtidos MnIP= 0,22; CrIP= 0,22; CuIP= 0,46; ZnIP= 0,72; NiIP= 0,40; PbIP= 0,64 e CdIP= 3,93 (Tabela 16, Figura 11C).

De uma maneira geral, os maiores valores de índice de poluição para Cr, Cu, Pb e Cd foram observados no G2, enquanto que Zn e Mn foram no G1.

No G1, ao se analisar os valores médios, apenas para o Cd verificou-se severa contaminação (IP= 8,04). Entretanto, ao se considerar, inclusive, os valores máximos, este grupo, para Cu, apresenta baixa contaminação, para Ni e Zn contaminação moderada e para Cd contaminação severa. Para o G2, os índices médios de Pb (IP =1,17) e de Cd (IP=13,90) indicam baixa contaminação para Pb e severa contaminação para Cd. Os índices máximos para Cu, Zn e Pb também demonstram baixa contaminação nas amostras deste grupo. Os índices médios, para todos os metais no grupo G3 foram classificados como não contaminados, com exceção do Cd que apresentou contaminação moderada. Considerando-se os índices máximos para este grupo os metais Cu, Zn, Ni e Pb apresentaram baixa contaminação e o Cd severa contaminação (Tabela 16).

Tabela 16. Parâmetros de posição (média) e amplitude (valores mínimos, máximos e desvio padrão) do Índice de Poluição (IP) divididos nos grupos G1, G2 e G3 das áreas produtoras de couve no município de Petrópolis – RJ.

| Medidas Estatísticas | Fe IP | Mn IP | Al IP | Cr IP | Cu IP | Zn IP | Ni IP | Pb IP | Cd IP |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| G1 | | | | | | | | | |
| Média | 0,64 | 0,22 | 0,59 | 0,18 | 0,55 | 0,96 | 0,43 | 0,67 | 8,04 |
| DP | 0,18 | 0,14 | 0,12 | 0,07 | 0,42 | 0,66 | 0,59 | 0,38 | 7,18 |
| Mínimo | 0,35 | 0,05 | 0,40 | 0,07 | 0,16 | 0,21 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Máximo | 1,13 | 0,62 | 0,87 | 0,38 | 2,14 | 4,44 | 3,62 | 1,52 | 23,33 |
| G2 | | | | | | | | | |
| Média | 0,67 | 0,18 | 0,80 | 0,36 | 0,71 | 0,87 | 0,19 | 1,17 | 13,90 |
| DP | 0,09 | 0,09 | 0,14 | 0,12 | 0,32 | 0,31 | 0,15 | 0,10 | 3,40 |
| Mínimo | 0,49 | 0,08 | 0,62 | 0,21 | 0,39 | 0,46 | 0,09 | 1,05 | 1,85 |
| Máximo | 0,83 | 0,39 | 1,05 | 0,80 | 1,83 | 1,59 | 0,75 | 1,35 | 17,08 |
| G3 | | | | | | | | | |
| Média | 0,77 | 0,22 | 0,64 | 0,22 | 0,46 | 0,72 | 0,40 | 0,64 | 3,93 |
| DP | 0,19 | 0,16 | 0,13 | 0,08 | 0,29 | 0,41 | 0,35 | 0,42 | 5,59 |
| Mínimo | 0,40 | 0,06 | 0,38 | 0,12 | 0,24 | 0,09 | 0,10 | 0,01 | 0,05 |
| Máximo | 1,11 | 0,65 | 0,89 | 0,34 | 1,40 | 1,77 | 1,23 | 1,40 | 21,67 |

4.7. Massa Seca das Folhas e Parte Aérea, Teor de Nutrientes e Metais Pesados em Plantas de Couve

Utilizando o mesmo agrupamento realizado para atributos de solo, as amostras de plantas também foram subdivididas em três grupos (G1, G2 e G3). Dessa forma, o grupo 1 foi composto por 110 amostras, o grupo 2 por 18 amostras e o grupo 3 por 18 amostras, totalizando as 146 amostras analisadas. Na Tabela 17 estão apresentadas as análises descritivas das variáveis massa seca das folhas, massa seca da parte aérea e idade das plantas de couve e na Figura 13 as médias padronizadas para os grupos G1, G2 e G3.

Tabela 17. Análise descritiva da massa seca das folhas (MSF), massa seca da parte aérea (MSPA) e idade das plantas (ID) de couve dos grupos G1, G2 e G3.

| Medida Estatística | MSF | MSPA | ID | MSF | MSPA | ID | MSF | MSPA | ID |
|--------------------|-------------------|-------|------|-------------------|-------|------|-------------------|-------|------|
| | -----Grupo 1----- | | | -----Grupo 2----- | | | -----Grupo 3----- | | |
| Média | 79,2 | 109,5 | 5,7 | 95,5 | 142,7 | 10,4 | 66,1 | 97,3 | 5,6 |
| Desvio padrão | 64,6 | 82,5 | 3,3 | 27,9 | 35,7 | 1,6 | 38,5 | 58,1 | 2,8 |
| Mínimo | 1,9 | 2,1 | 2,0 | 54,5 | 84,8 | 9,0 | 11,5 | 15,9 | 3,0 |
| Máximo | 284,9 | 360,1 | 13,0 | 145,5 | 195,3 | 13,0 | 144,4 | 210,9 | 13,0 |

MSF = Massa seca de folha (g); MSPA = Massa seca da parte aérea (g); ID = Idade das plantas (meses).

As plantas do G2 apresentam idade média superior as plantas dos grupos G1 e G3. Esta característica das plantas desse grupo determinou, possivelmente, uma maior produção da massa seca de folha e massa seca de parte aérea e acumulado total nas plantas (Tabela 17).

As médias do G1 para massa seca de folha, massa seca de parte aérea e idade de planta, foram 79,2g, 109g e 5,7 meses, respectivamente. Os valores máximos e mínimos para massa seca de folha foi 284,9 e 1,9g, massa seca de parte aérea 360,1 e 2,1g, idade da planta 13 e 2 meses, respectivamente. Para o G2, a massa seca média das folhas das plantas de couve 2 foi de 95,5g, com valores mínimos e máximos de 54,5g e 145,5g, respectivamente, enquanto a massa seca da parte aérea média foi correspondente a 142,7g com valor mínimo de 84,8g e máximo de 195,3g, a idade média de 10,4 meses com valor mínimo e máximo de 9 meses e 13 meses, respectivamente. As médias do G3 para massa seca de folha, massa seca de parte aérea e idade de planta, foram 66,1g, 97,3g e 5,6 meses, respectivamente. Os valores máximos e mínimos para massa seca de folha foi 144,4g e 11,5 g, massa seca de parte aérea 210,9 e 15,9g, idade da planta 13 e 3 meses, respectivamente (Tabela 17).

De uma maneira geral, as médias entre os grupos apresentaram grande variação tanto quanto nos parâmetros morfológicos quanto fenológicos, porém o grupo 2 se difere dos outros pelos valores mais elevados.

Os parâmetros de posição e amplitude da concentração dos elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn, Ni, Al, Mg, Ca, P e K em folha e raiz de plantas de couve dos grupos 1, 2 e 3, estão apresentados na tabela 18 e as médias padronizadas nas Figuras 12 e 13.

Verifica-se grande variação entre os valores médios, máximos e mínimos em todos os elementos entre os três grupos.

Os teores médios nas folhas no G1 para os elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn e Ni em mg Kg⁻¹ foram de: 12,93; 3,42; 4,48; 48,92; 19,98, e 22,45, e 2,72. Enquanto para Al, Mg, Ca, P e K (mg Kg⁻¹) foram: 164,4; 8915,18; 48239,91; 8775,41, e 48122,26. Nas raízes, para os elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn, Ni, em mg Kg⁻¹, foram: 9,53; 0,25; 20,07; 41,61; 10,0; 44,73, e 1,58. Enquanto para Al, Mg, Ca, P e K os valores (mg Kg⁻¹), foram 7807,20; 2990,48; 24117,10; 4174,09; 12046,96. De modo geral, os teores na folha foram superiores ao das raízes para todos os elementos, com exceção dos metais Mn e Al.

Ainda de acordo com os teores médios, nas folhas do G1 os elementos P (8775, 41mg Kg⁻¹), K (48122,26 mg Kg⁻¹), Ca (48239,91 mg Kg⁻¹) e Mg (8915,18 mg Kg⁻¹) estão acima dos considerados adequados para couve (P = 3000 à 7000 mg Kg⁻¹; K= 20000 à 40000 mg Kg⁻¹; Ca = 15000 à 25000 mg Kg⁻¹; Mg = 3000 à 7000 mg Kg⁻¹) estabelecido por TRANI et al. (2014) (Tabela 18). Entretanto, os teores médios nas folhas para os micronutrientes Cu (19,98 mg kg⁻¹), Fe (123,94 mg kg⁻¹), Mn (22,4 mg kg⁻¹) e Zn (48,92 mg kg⁻¹) estavam adequados, i.e, dentro da faixa considerada ideal (Cu= 5 à 20 g kg⁻¹; Fe = 60 à 300 g kg⁻¹; Zn=30 à 150 g kg⁻¹; Mn=40 à 250 g kg⁻¹) de acordo com TRANI et al., (2014). Resultados semelhantes foram encontrados por RIBEIRO (2019), avaliando a fertilidade e a

contaminação por metais pesados em solos cultivados com alface (*Lactuca sativa* L.) no município de Nova Friburgo-RJ, verificou-se que os elementos Mg, K, P e Fe apresentaram teores acima da faixa recomendada. Ainda no G1, quando se compara os teores na massa seca das folhas com aqueles considerados adequados por ROSS (1994), i.e, que não causam fitotoxicidade, para os elementos Cd, Pb, Cu, Ni, Cr e Zn (0,2 à 0,8 mg.kg⁻¹, 0,1 à 10 mg.kg⁻¹, 4 à 15 mg.kg⁻¹, 0,002 à 5 mg.kg⁻¹, 0,03 à 15 mg.kg⁻¹ e 8 à 400 mg.kg⁻¹, respectivamente) verifica-se que os metais Pb, Cd e Cu estão fora da faixa considerada normal.

Tabela 18. Parâmetros de posição e amplitude do teor dos elementos Pb, Cd, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Fe, Ni, Al, Mg, Ca, P e K em folha e raiz de plantas de couve dos grupos G1, G2 e G3.

| Grupos | Pb | Cd | Co | Cr | Zn | Cu | Mn | Fe | Ni | Al | Mg | Ca | P | K |
|--------------------------------|-------------------------|------|------|-------|-------|--------|--------|----------|-------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| -----mg kg ⁻¹ ----- | | | | | | | | | | | | | | |
| Grupo 1 | -----Teor na Folha----- | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 12,93 | 3,45 | 1,36 | 4,48 | 48,92 | 19,98 | 22,45 | 123,94 | 2,72 | 164,40 | 8915,18 | 48239,91 | 8775,41 | 48122,26 |
| DP | 11,75 | 0,96 | 0,96 | 4,95 | 12,62 | 66,32 | 14,69 | 105,30 | 3,73 | 203,95 | 2901,53 | 24187,45 | 1883,88 | 12743,30 |
| Mínimo | 1,24 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 24,85 | 1,54 | 5,31 | 30,55 | 0,00 | 0,00 | 3611,21 | 16787,43 | 4462,96 | 23600,00 |
| Máximo | 41,86 | 4,73 | 2,99 | 12,33 | 83,72 | 400,54 | 101,16 | 620,81 | 12,63 | 1233,93 | 16600,44 | 121807,53 | 13935,19 | 87766,67 |
| -----Teor na Raiz----- | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 9,53 | 0,25 | 1,32 | 20,07 | 41,61 | 10,00 | 44,73 | 7248,04 | 1,58 | 7807,20 | 2990,48 | 24117,10 | 4174,09 | 12046,96 |
| DP | 5,90 | 0,39 | 0,75 | 12,30 | 12,75 | 5,11 | 34,42 | 6268,53 | 1,92 | 6260,46 | 1109,22 | 13121,78 | 1279,26 | 6064,35 |
| Mínimo | 0,43 | 0,00 | 0,00 | 2,98 | 19,53 | 2,84 | 4,46 | 209,81 | 0,00 | 537,43 | 1189,24 | 11829,93 | 2157,41 | 1200,00 |
| Máximo | 25,36 | 2,35 | 3,84 | 94,89 | 83,88 | 24,44 | 147,51 | 28421,51 | 7,50 | 26719,93 | 7324,92 | 77837,93 | 10833,33 | 39453,13 |
| Grupo 2 | -----Teor na Folha----- | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 18,27 | 2,28 | 0,03 | 0,00 | 50,71 | 2,68 | 25,93 | 124,56 | 10,13 | 165,14 | 7292,88 | 71927,40 | 9408,26 | 48009,57 |
| DP | 6,26 | 0,43 | 0,05 | 0,00 | 9,07 | 0,69 | 9,04 | 72,90 | 1,83 | 92,75 | 2190,05 | 22331,41 | 1648,71 | 8085,20 |
| Mínimo | 11,19 | 1,54 | 0,00 | 0,00 | 37,54 | 1,54 | 11,76 | 48,11 | 6,43 | 7,81 | 5346,14 | 41251,26 | 6216,05 | 31266,67 |
| Máximo | 36,19 | 3,24 | 0,18 | 0,00 | 71,28 | 4,21 | 43,12 | 281,81 | 12,53 | 357,43 | 13176,49 | 127379,80 | 13234,57 | 64933,33 |
| -----Teor na Raiz----- | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 13,90 | 0,01 | 2,06 | 29,86 | 40,21 | 15,40 | 62,34 | 12001,52 | 3,33 | 12621,28 | 1999,68 | 38030,16 | 3974,19 | 9241,67 |
| DP | 2,17 | 0,05 | 0,56 | 6,08 | 6,59 | 4,86 | 23,39 | 4619,72 | 2,27 | 5075,55 | 531,62 | 7357,88 | 696,94 | 2195,05 |
| Mínimo | 10,86 | 0,00 | 1,04 | 18,78 | 30,32 | 6,69 | 30,66 | 3968,76 | 0,00 | 4351,43 | 1163,88 | 20787,53 | 2564,81 | 5200,00 |
| Máximo | 18,36 | 0,19 | 2,99 | 45,18 | 50,69 | 26,14 | 133,36 | 20256,16 | 10,25 | 23031,93 | 3443,72 | 49956,33 | 5500,00 | 13450,00 |
| Grupo 3 | -----Teor na Folha----- | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 15,44 | 3,46 | 1,27 | 2,50 | 64,08 | 3,58 | 48,98 | 112,59 | 2,44 | 192,49 | 7586,11 | 51310,49 | 8444,19 | 41638,89 |
| DP | 13,28 | 0,80 | 0,94 | 4,07 | 15,54 | 1,16 | 32,64 | 65,04 | 3,57 | 167,85 | 2856,53 | 29159,33 | 1864,54 | 8867,16 |
| Mínimo | 4,86 | 0,61 | 0,00 | 0,00 | 37,51 | 1,74 | 15,61 | 41,65 | 0,00 | 0,00 | 3916,25 | 15366,23 | 5916,67 | 25650,00 |
| Máximo | 38,86 | 4,11 | 2,61 | 10,78 | 99,08 | 6,09 | 126,86 | 250,51 | 9,43 | 501,93 | 14295,42 | 111109,40 | 13320,99 | 55200,00 |
| -----Teor na Raiz----- | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 8,86 | 0,27 | 1,62 | 19,83 | 45,57 | 8,98 | 57,88 | 9294,35 | 2,35 | 10108,04 | 2916,38 | 20566,02 | 3662,55 | 9152,78 |
| Desvio padrão | 4,26 | 0,47 | 1,08 | 5,31 | 12,12 | 5,37 | 45,11 | 8478,58 | 3,25 | 8601,51 | 703,21 | 11525,45 | 826,30 | 4017,44 |
| Mínimo | 0,93 | 0,00 | 0,29 | 10,08 | 20,60 | 3,04 | 8,71 | 541,11 | 0,00 | 1191,43 | 1802,60 | 7943,53 | 2564,81 | 2950,00 |
| Máximo | 16,36 | 1,44 | 4,04 | 30,93 | 61,72 | 21,59 | 179,81 | 24450,91 | 10,35 | 28210,93 | 4553,00 | 62641,13 | 4851,85 | 16300,00 |

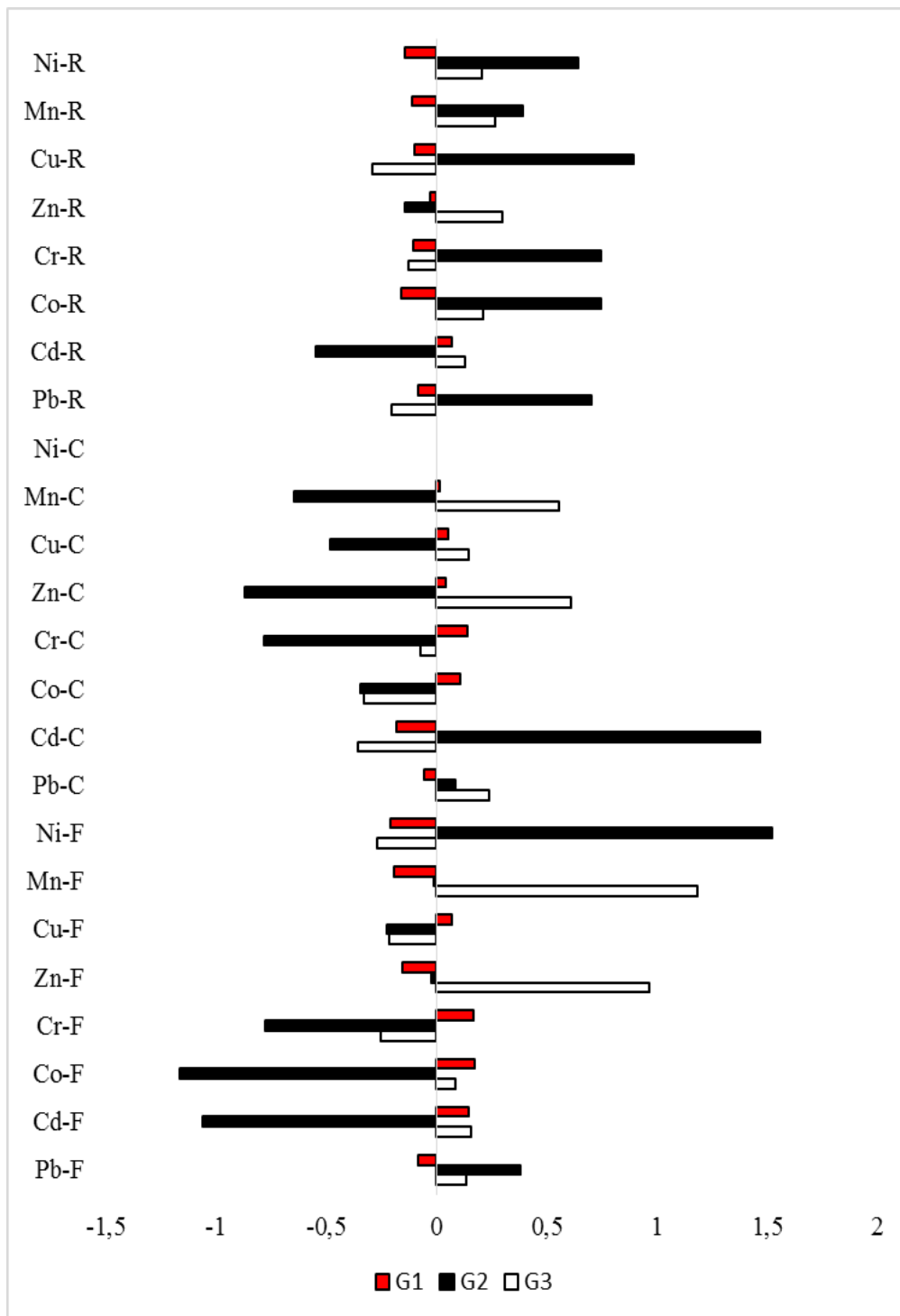


Figura 4. Médias padronizadas das concentrações dos metais na folha (F), caule (C) e raiz (R) dos grupos G1, G2 e G3.

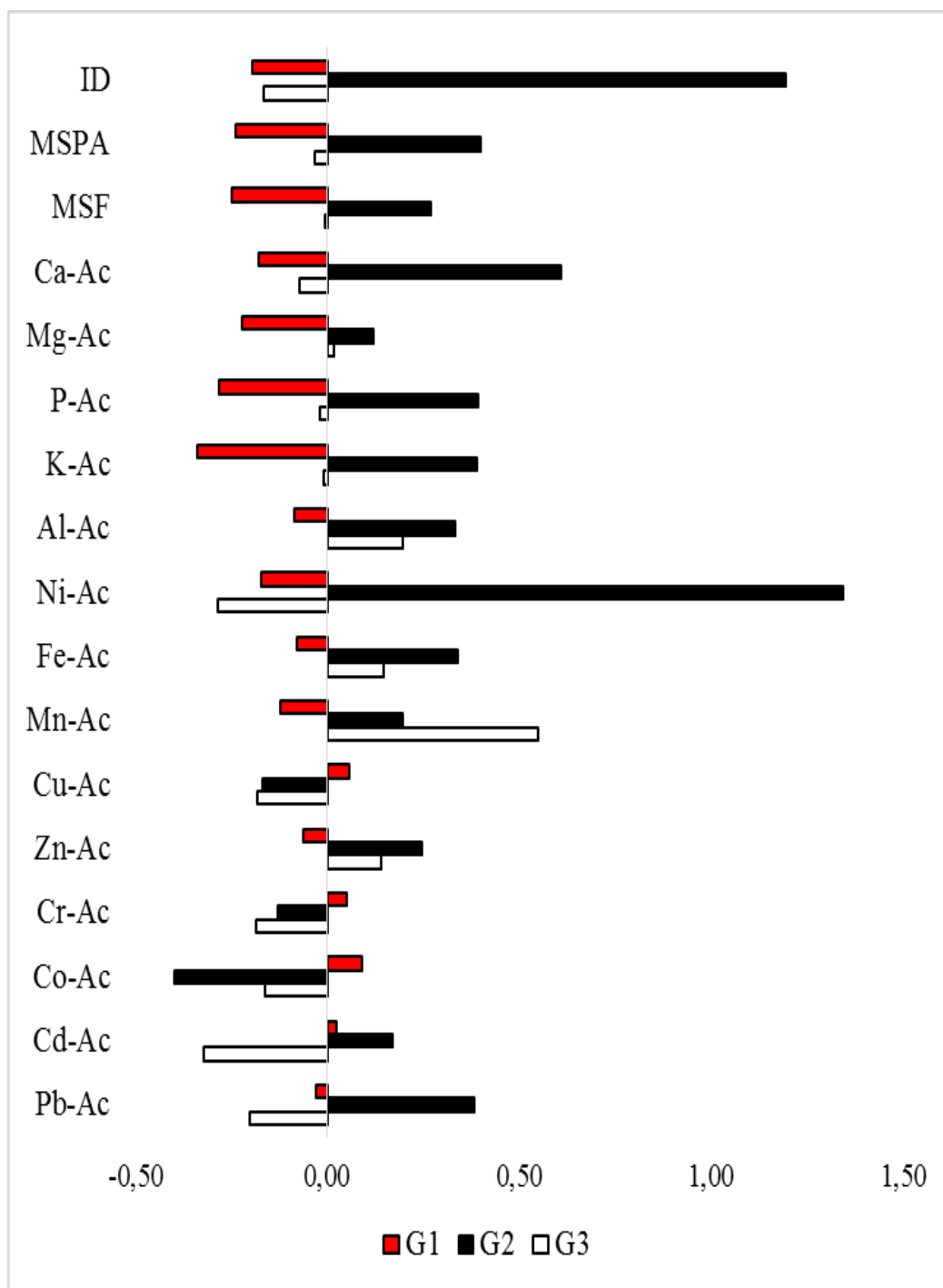


Figura 5. Médias padronizadas da massa seca das folhas (MSF), massa seca da parte aérea (MSPA), idade da planta (ID) e dos elementos Pb, Cd, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Fe, Ni, Al, K, P, Mg e Ca acumulados nas plantas (folha+caule+raiz) de couve referentes aos grupos G1, G2 e G3.

Estudos desenvolvidos por RAMALHO et al., (2000), avaliando a contaminação do solo pelos metais pesados (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) em áreas com histórico de cultivo de hortaliças, verificaram que os elementos não ultrapassaram os níveis críticos para as plantas de tomate (*Lycopersicon esculentum* L.), pimentão (*Capsicum annum* L.) e repolho (*Brassica oleraceae* L.). HATTAB et al., (2019), estudando a contaminação de hortaliças por metais, verificaram os valores de 0,47 mg kg⁻¹ para Cd, 32,47 mg kg⁻¹ para Ni e 32,45 mg kg⁻¹

para Cu. Tais valores segundo a classificação de TRANI et al., (2014) não excede o limite permitido, porém está acima da faixa considerada normal estabelecida por ROSS (1994).

Os teores médios nas folhas para os elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn e Ni, em mg Kg⁻¹, no G2, foram de: 18,27; 2,28; 0,00; 50,71; 2,68; 25,93, e 10,13, respectivamente. Enquanto para os metais Al, Mg, Ca, P e K (mg Kg⁻¹) foram: 165,14; 7292,88; 71927,4; 9408,26, e 48009,57, respectivamente. Os teores obtidos nas raízes para os elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn, em mg Kg⁻¹ foram de: 13,90; 0,01; 29,86; 40,21; 15,40 e 62,34. Enquanto para Ni, Al, Mg, Ca, P e K os valores (mg Kg⁻¹), foram de: 3,33; 12621,28; 1999,68; 38030,16; 3974,19, e 9241,67, respectivamente (Tabela 18).

Os teores médios nas folhas das plantas do G2 para os elementos P (9408,26 mg Kg⁻¹), K (48009,57 mg Kg⁻¹), Ca (71927,4 mg Kg⁻¹) e Mg (7292,8 mg Kg⁻¹) estão acima da faixa considerada adequada para couve (P = 3000 à 7000 mg Kg⁻¹; K= 20000 à 40000 mg Kg⁻¹; Ca = 15000 à 25000 mg Kg⁻¹; Mg = 3000 à 7000 mg Kg⁻¹) estabelecida por TRANI et al., (2014) (Tabela 18). Porém, os teores nas folhas dos micronutrientes Cu (2,68 mg kg⁻¹), Fe (124,56 mg kg⁻¹), Mn (25,93 mg kg⁻¹) e Zn (50,71 mg kg⁻¹), apresentaram teores dentro da faixa estabelecida por TRANI et al., (2014) (Cu= 5 à 20 g kg⁻¹; Fe = 60 à 300 g kg⁻¹; Zn=30 à 150 g kg⁻¹; Mn=40 à 250 g kg⁻¹).

Dentro do G2, ao analisar os teores médios nas folhas considerados adequados por ROSS (1994) para os elementos Cd, Pb, Cu, Ni, Cr e Zn (0,2 à 0,8 mg.kg⁻¹, 0,1 à 10 mg.kg⁻¹, 4 à 15 mg.kg⁻¹, 0,002 à 5 mg.kg⁻¹, 0,03 à 15 mg.kg⁻¹ e 8 à 400 mg.kg⁻¹, respectivamente), verifica-se que todos estão dentro da faixa adequada, com exceção do Pb, Cd e Ni.

Os valores médios no G3 nas folhas para os elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn, e Ni em mg Kg⁻¹ foram de:15,44; 3,46; 2,50; 64,08; 3,58; 48,98 e 2,44, respectivamente. Enquanto para Al, Mg, Ca, P e K constatou-se 192,49; 7586,11; 51310,49; 8444,19, e 41638,89, respectivamente. As concentrações obtidas nas raízes para os elementos Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn, em mg Kg⁻¹, foram: 8,86; 0,27; 19,83; 45,57; 8,98, e 57,88. Enquanto que para Ni, Al, Mg, Ca, P e K os valores (mg Kg⁻¹) foram: 2,35; 10108,04; 2916,38; 20566,02; 3662,55 e 9152,78, respectivamente (Tabela 18).

Considerando a faixa adequada estabelecida por TRANI et al., (2014) para os elementos P, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn expressos em mg kg⁻¹ (P = 3000 à 7000 mg Kg⁻¹; K= 20000 à 40000 mg Kg⁻¹; Ca = 15000 à 25000 mg Kg⁻¹; Mg = 3000 à 7000 mg Kg⁻¹; Cu= 5 à 20 g kg⁻¹; Fe = 60 à 300 g kg⁻¹; Zn=30 à 150 g kg⁻¹; Mn=40 à 250 g kg⁻¹, respectivamente), verifica-se que nas folhas os elementos P (8444,19 mg Kg⁻¹), K (41638,89 mg Kg⁻¹), Ca (51310,49 mg Kg⁻¹) e Mg (7586,11 mg Kg⁻¹) estão acima dos considerados adequados para a cultura da couve.

Avaliando os teores médios do G3 e considerando a faixa adequada estabelecida por ROSS (1994) para os elementos Cd, Pb, Cu, Ni, Cr e Zn verifica-se que nas folhas todos estão dentro da faixa adequada, com exceção do Pb (15,44 mg Kg⁻¹) e Cd (3,46 mg Kg⁻¹).

Estudando o efeito da utilização de águas residuais na contaminação de metais pesados (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd e Pb) e na produção de *Brassica rapa* L. na cidade de Khushab, AHMAD et al., (2014) verificaram que as concentrações (mg kg⁻¹) de metais pesados no tecido vegetal foram 9,07; 33,66; 28,48; 0,49; 7,64; 18,73; 35,79; 2,53; 0,41; 6,8; 0,58 e 7,28, respectivamente. Outro trabalho avaliando a contaminação por oito metais pesados na cultura do trigo (variedade Punjab-2011), KHAN et al., (2019) verificaram que apenas o cromo excedeu o limite não fitotóxico. AHMAD et al., (2018) analisando as concentrações de metais pesados em rabanete (*Raphanus sativus*) e nabo (*Brassica rapa*) em áreas de produção agrícola em Sargodha, Paquistão, verificaram também teores acima dos limites máximos admitidos para Mo e Pb. RADULESCU et al., (2013) quantificando a concentração de sete metais pesados (Cd, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb e Ni) em solos de produção de hortaliças na Romênia e observando os teores nos tecidos vegetais de *Brassica oleracea* L.

var. *capitata*, constataram que a mobilidade dos elementos havia aumentado para as partes comestíveis.

De um modo geral, a grande variação nas concentrações dos diferentes elementos analisados nas plantas de couve dificulta a identificação das principais fontes, porém os elevados teores, principalmente, de P e K nos tecidos das plantas de couve, indica um manejo inadequado da fertilidade do solo, através do uso excessivo de adubação orgânica e de fertilizantes fosfatado e potássico de alta solubilidade.

4.8. Teor Acumulado de Nutrientes e Metais Pesados nas Plantas de Couve

Na Tabela 19 é apresentada a análise descritiva dos teores de metais pesados e nutrientes nas folhas e o total acumulado nas plantas de couve para os grupos G1, G2 e G3. As médias padronizadas encontram-se na figura 13.

No G1, o acúmulo (mg planta^{-1}) dos metais pesados Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn e Ni nas folhas de couve foi de: 1,18; 0,28; 0,29; 3,81; 2,87; 1,85 e 0,23, enquanto que o total acumulado foi de: 1,96; 0,30; 0,93; 5,63; 3,18; 3,35 e 0,28, respectivamente. De um modo geral, os valores médios acumulados nas folhas, comparando-se com o total, corresponderam a: 60% para Pb, 92% Cd, 31% Cr, 68% Zn, 90% Cu, 55% Mn e 82% para Ni. O Cu e Cd ultrapassaram 90%, demonstrando alta mobilidade nas plantas de couve (Tabela 19).

No G2, o acúmulo dos metais pesados Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn e Ni nas folhas foi de: 1,65; 0,21; 0,00; 4,78; 0,25; 2,53 e 0,98, e o total acumulado foi de: 2,89; 0,34; 0,80; 6,85; 0,73; 4,41 e 1,07, respectivamente. A quantidade acumulada nas folhas correspondeu a: 57% para Pb, 62% Cd, 0% Cr, 70% Zn, 34% Cu, 57% Mn e 91% para Ni do total acumulado nas plantas de couve (folha+caule+raiz) (Tabela 19).

Para o G3, o acúmulo (mg planta^{-1}) dos metais pesados Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Mn e Ni nas folhas foi de: 0,90; 0,21; 0,16; 4,09; 0,24; 3,47 e 0,14 e o acumulado total foi de: 1,59; 0,22; 0,76; 6,43; 0,57; 5,59 e 0,23, respectivamente.

Todos os grupos apresentaram uma grande variação entre valores médios, mínimos e máximos dos teores acumulados nas folhas e total nas plantas de couve para a maioria dos elementos analisados. Porém no G2, foi verificado teores mais elevados nas folhas para os elementos Pb, Zn e Ni, e acumulado total para Pb, Cd, Cr, Zn e Ni. Vários fatores podem ter contribuído para o maior acúmulo de nutrientes e metais pesados, dentre estes a idade das plantas. As plantas que apresentavam a maior idade pertencem ao grupo 2 (10,4 meses) enquanto para os grupos 1 e 3 foram de 5,7 e 5,6 anos, respectivamente (Figura 13). A maior produção de massa seca também foi verificado no G2 (Tabela 17).

O grupo 2 além dos maiores valores de massa seca, apresentou também os teores mais elevados de P nas folhas (9408 mg Kg^{-1}). O fósforo é responsável por diversos processos metabólicos e sua deficiência ocasiona um menor crescimento da planta, ocasionado pela redução da taxa fotossintética. Os resultados encontrados são superiores ao estabelecido por MALAVOLTA (1997) ($2000 \text{ à } 3000 \text{ mg kg}^{-1}$) e na faixa de acordo com TEDESCO (1995) ($800 \text{ à } 15000 \text{ g Kg}^{-1}$) requerido para o ótimo crescimento das plantas.

Como a maioria das hortaliças desenvolvidas em solos com presença de metais pesados não conseguem evitar a absorção, uma análise mais detalhada considerando as características do solo e planta dentro de cada grupo será feita a partir do tópico 4.9 a fim de identificar as principais fontes de contaminação de cada elemento.

Tabela 19. Análise descritiva dos parâmetros de posição (média) e amplitude (valores mínimos, máximos e desvio padrão) do teor acumulado dos elementos Pb, Cd, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Fe e Ni na folha e total (folha+caule+ raiz) das plantas de couve dos grupos G1, G2 e G3.

| Grupos | Pb | Cd | Co | Cr | Zn | Cu | Mn | Fe | Ni |
|------------------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|---------|------|
| -----mg planta ⁻¹ ----- | | | | | | | | | |
| Grupo 1 | | | | | | | | | |
| -----Acumulado na Folha----- | | | | | | | | | |
| Média | 1,18 | 0,28 | 0,11 | 0,29 | 3,81 | 2,87 | 1,85 | 8,31 | 0,23 |
| Desvio padrão | 1,81 | 0,24 | 0,13 | 0,45 | 3,24 | 12,46 | 1,92 | 9,87 | 0,46 |
| Mínimo | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,01 | 0,03 | 0,54 | 0,00 |
| Máximo | 9,90 | 1,01 | 0,59 | 1,97 | 17,85 | 85,51 | 8,64 | 74,62 | 3,16 |
| Acumulado Total | | | | | | | | | |
| Média | 1,96 | 0,30 | 0,18 | 0,93 | 5,63 | 3,18 | 3,35 | 214,32 | 0,28 |
| Desvio padrão | 2,43 | 0,25 | 0,18 | 0,78 | 4,14 | 12,51 | 3,10 | 279,18 | 0,48 |
| Mínimo | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,06 | 0,23 | 0,04 | 0,11 | 4,85 | 0,00 |
| Máximo | 12,25 | 1,18 | 0,76 | 3,77 | 20,61 | 85,88 | 13,08 | 1557,16 | 3,28 |
| Grupo 2 | | | | | | | | | |
| -----Acumulado na Folha----- | | | | | | | | | |
| Média | 1,65 | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 4,78 | 0,25 | 2,53 | 11,34 | 0,98 |
| Desvio padrão | 0,47 | 0,06 | 0,01 | 0,00 | 1,42 | 0,06 | 1,30 | 6,21 | 0,36 |
| Mínimo | 0,85 | 0,12 | 0,00 | 0,00 | 2,61 | 0,11 | 0,81 | 3,17 | 0,35 |
| Máximo | 2,60 | 0,32 | 0,02 | 0,00 | 8,10 | 0,37 | 5,55 | 29,75 | 1,53 |
| Acumulado Total | | | | | | | | | |
| Média | 2,89 | 0,34 | 0,10 | 0,80 | 6,85 | 0,73 | 4,41 | 331,62 | 1,07 |
| Desvio padrão | 0,80 | 0,11 | 0,03 | 0,32 | 1,71 | 0,17 | 1,46 | 177,05 | 0,39 |
| Mínimo | 1,44 | 0,17 | 0,05 | 0,29 | 4,15 | 0,49 | 1,77 | 75,73 | 0,35 |
| Máximo | 4,77 | 0,52 | 0,16 | 1,38 | 10,08 | 1,06 | 7,22 | 696,62 | 1,66 |
| Grupo 3 | | | | | | | | | |
| -----Acumulado na Folha----- | | | | | | | | | |
| Média | 0,90 | 0,21 | 0,08 | 0,16 | 4,09 | 0,24 | 3,47 | 6,71 | 0,14 |
| Desvio padrão | 1,03 | 0,16 | 0,09 | 0,26 | 2,54 | 0,19 | 3,30 | 4,94 | 0,25 |
| Mínimo | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,73 | 0,03 | 0,18 | 0,66 | 0,00 |
| Máximo | 4,25 | 0,47 | 0,30 | 0,73 | 11,42 | 0,88 | 11,82 | 17,16 | 0,75 |
| Acumulado Total | | | | | | | | | |
| Média | 1,59 | 0,22 | 0,14 | 0,76 | 6,43 | 0,57 | 5,59 | 278,28 | 0,23 |
| Desvio padrão | 1,63 | 0,16 | 0,14 | 0,76 | 4,16 | 0,52 | 5,13 | 347,85 | 0,27 |
| Mínimo | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,08 | 1,21 | 0,07 | 0,36 | 17,08 | 0,00 |
| Máximo | 6,94 | 0,55 | 0,44 | 2,83 | 17,61 | 2,02 | 17,59 | 1029,86 | 0,89 |

4.9. Relação entre Atributos Químicos do Solo, Teores Biodisponíveis, Concentração nas Folhas e Total Acumulado de Metais Pesados em Plantas de Couve para os Grupos G1, G2 e G3

Os três grupos formados apresentaram características distintas quanto os atributos do solo, as concentrações de metais pesados no solo (totais e biodisponíveis), nas plantas e o total acumulado nas plantas de couve. As relações entre os atributos do solo e as concentrações dos metais pesados biodisponíveis no solo e nas folhas e o total acumulado para os três grupos serão discutidos a seguir e permitirão a identificação dos principais fatores responsáveis pela transferência de metais pesados do solo para as plantas de couve.

4.9.1. Chumbo

O G2 é o grupo que apresenta as maiores médias de K trocável (1162 mg Kg^{-1}), Al total ($46215,63 \text{ mg Kg}^{-1}$), Ca trocável ($4,50 \text{ cmolc dm}^{-3}$), além da menor declividade e da maior idade das plantas de couve (Tabela 14, Figura 13). Analisando o IP-Pb (1,17) verifica-se que o valor mais elevado também é observado nesse grupo, corroborando com o resultado obtido através da ACP, onde foi verificada uma relação estreita e positiva com K trocável e Al total, além de inversa com pH e declividade (Tabela 16; Figura 6B). Em outra ACP, verificou-se que o chumbo biodisponível (Pb-bio) está relacionado de forma positiva com o teor de P assimilável e COrg (Figura 7B). Verificou-se também que a concentração nas folhas e o total de Pb acumulado nas plantas de couve (Pb-planta) apresentavam uma relação estreita e positiva com o teor de P assimilável e COrg (Tabela 18 e 19, Figura 8B). Estes resultados encontram-se em consonância com os maiores valores desses atributos observados no G1. Entretanto, o G2, apresentou as maiores quantidades acumuladas de Pb em plantas de couve (Tabela 19) e as maiores concentrações nas folhas (Pb-F) e raízes (Pb-R) (Figura 12).

Esses resultados para o Pb sugerem uma relação entre fontes prontamente disponíveis de K e P aplicadas ao solo e os teores de Pb no solo e nas plantas de couve. Conforme discutido, anteriormente, os teores de K trocável e P assimilável no solo (Tabela 14), teor de K e P nas folhas e total acumulado nas plantas de couve (Tabelas 18 e 19) encontram-se elevados, demonstrando que a quantidade aplicada desses macronutrientes é superior as necessidades das plantas de couve. Esses teores mais elevados podem estar associados também a maior idade média observada nas plantas do G2, que, possivelmente, receberam uma maior quantidade de insumos. As principais fontes de K e P aplicadas ao solo foram os adubos potássicos solúveis em água e a cama de ave (Tabela 9) que apresentam na sua composição Pb, indicando a relevância da aplicação desses insumos na acumulação desse metal no solo e nas plantas de couve.

4.9.2. Cádmio

Para o Cd, o IPCd (13,9) (Tabela 16, Figura 11C) é maior no G2, que se diferencia dos outros grupos pelos maiores teores de K trocável ($1162,6 \text{ mg Kg}^{-1}$), menores de acidez potencial, declividade e pH ($5,1 \text{ cmolc dm}^{-3}$) (Tabela 14) e maior idade das plantas (Figura 13, Tabela 17). A ACP envolvendo o IPCd e atributos de solo mostra também uma relação estreita e positiva com K trocável e negativa com H+Al e pH (Figura 6A), corroborando com as características do G2 (Figuras 11A e B, Tabela 14). Os maiores teores de Cd biodisponíveis (Cd-bio) foram observados nos grupos G1 e G2, entretanto estão relacionados de forma estreita e positiva, principalmente, com P assimilável e com Corg (Figura 7A). De forma análoga ao IPCd, a quantidade acumulada desse metal nas plantas de couve (Cd-planta)

também foi mais elevada no G2 (tabela 19) entretanto, se relacionou de forma positiva com P assimilável e K trocável (Figura 8A).

De uma maneira geral, esses resultados indicam que o Cd acumulado no solo e nas plantas de couve pode ter tido uma contribuição de várias fontes de potássio e fósforo, como os adubos fosfatados, potássicos e cama de ave. Conforme discutido, anteriormente, em média as plantas do grupo G2 apresentaram uma idade superior às dos grupos G1 e G3 e uma maior acumulação total de P e K, possivelmente, tendo recebido uma carga de insumos superior que influenciou na acumulação de Cd no solo ($>IPCd$) e nas plantas de couve ($>Cd$ -planta). Outro fator que também pode estar influenciando é o relevo. Este grupo (G2) é o que apresenta a menor declividade. Como discutido, anteriormente, o relevo acidentado associado ao manejo inadequado do solo favorece o transporte e acumulação de solo, nutrientes, metais pesados e insumos agrícolas para as regiões de menor declividade como das amostras do G2.

4.9.3. Cromo

Para o Cr, verifica-se os maiores valores de CrIP para o G2 (Figura 11C, Tabela 16). Uma relação estreita e positiva entre o IPCr e os atributos K trocável e Al-total, corrobora com os maiores valores observados no G2 para IP (0,36) e potássio trocável ($1162,6 \text{ mg Kg}^{-1}$) (Figura 6D). O teor biodisponível de Cr também foi mais elevado (Cr-bio) no G2 e se relaciona de forma estreita, principalmente, com K trocável, elemento com maior concentração no G2 (Tabela 15, Figura 7D). Entretanto, quando se analisa o teor nas folhas (Cr-folha) e o total acumulado nas plantas de couve (Cr-planta), observa-se uma relação positiva e estreita com o P assimilável e COrg (Figuras 9D e 8D). Os maiores valores desses atributos foram observados no G1, grupo que também apresenta os maiores teores nas folhas e total acumulado nas plantas de couve de Cr ($0,29$ e $0,93 \text{ mg planta}^{-1}$, respectivamente). Tais resultados demonstram uma contribuição de diferentes fontes de potássio e fósforo, principalmente, os adubos minerais potássicos e fosfatados e orgânico (cama de ave) (Tabelas 18 e 19).

4.9.4. Níquel

O maior índice de poluição de Ni (IPNi) foi observado no G1 (0,43), fato este justificado pela relação estreita e positiva, principalmente, com COrg. e P assimilável, atributos com maiores valores nesse grupo (Figura 6F). Entretanto, o teor biodisponível (Ni-bio), quantidade acumulada nas plantas de couve (Ni-planta) e concentração na folha (Ni-folha) mais elevados foram verificados no G2 e estão relacionados de forma estreita e positiva, principalmente, com K trocável, elemento de maior concentração nesse grupo (Figuras 7A, 8A e 8B). Esses resultados demonstram que a presença de Ni tanto no solo quanto nas plantas está relacionado, principalmente, a fontes potássicas por meio de adubação orgânica (cama de ave) e adubação mineral potássica (Tabela 9). Não podemos descartar a influência do relevo e da idade das plantas de couve. No G2, concentram-se as amostras coletadas nos pontos de menor declividade e as plantas de idade mais elevada.

4.9.5. Manganês

Os valores mais elevados de MnIP e Mn-bio foram observados para o G1 (Figura 11C e 11D; Tabela 16). Esse grupo é caracterizado pelos valores mais elevados de P assimilável e do Corg. Esses dois atributos de solo apresentaram uma relação estreita e positiva com IPMn e Mn-bio podendo explicar os valores mais elevados no G1 (Figuras 6F e 7F). A concentração de Mn na folha (Mn-folha) e o total acumulado nas plantas de couve também tiveram uma

relação estreita e positiva com P assimilável e Corg, entretanto os valores mais elevados foram encontrados no G3 (Figuras 9F e 8F). Esse grupo tem teores de P assimilável e Corg próximos aos do G2 se diferenciando, principalmente, pela maior acidez (Figura 11A, Tabela 14). Esses resultados sugerem que as principais fontes de fornecimento fósforo utilizadas no agroecossistema em estudo (adubo fosfatado solúvel e cama de aviário) estejam relacionadas com a acumulação de Mn no solo e nas plantas de couve.

4.9.6. Zinco

O índice de poluição de Zn (IPZn), teor biodisponível (Zn-bio), teor de Zn nas folhas (Zn-folha) e o total acumulado nas plantas de couve (Zn-planta) apresentaram uma relação estreita e positiva com P assimilável e COrg (Figuras 6G, 7G, 8G e 9G). Os maiores valores para ZnIP e Zn-Bio foram observados no G1 (Figuras 11B, 11C, 11D) e estão de acordo com os teores mais elevados de P assimilável e Corg verificados nesse grupo (Tabela 14). Entretanto, as maiores concentrações de Zn nas raízes, caule e folhas das plantas de couve foram observadas no G3. Conforme discutido, esse grupo apresenta teores de P assimilável e COrg próximos aos do G1. Esses resultados sugerem que as principais fontes de fornecimento fósforo utilizadas no agroecossistema em estudo (adubo fosfatado solúvel e cama de aviário) estejam relacionadas com a acumulação também de Zn no solo e nas plantas de couve.

4.9.7. Cobre

Os resultados obtidos para Cu foram muito semelhantes aos observados para Mn e Zn. O Cu biodisponível (Cu-bio), o teor de Cu nas folhas (Cu-folha) e o total acumulado em plantas de couve apresentaram uma relação estreita e positiva com o P assimilável (Figuras 7C, 8C e 9C). Os maiores valores dessas variáveis também foram verificados no G1. Conforme já apresentado, esse grupo apresenta os maiores valores de P assimilável. Esses resultados indicam que as fontes de fósforo devem ter contribuído para a acumulação desse metal no solo e nas plantas de couve.

4.10. Qualidade das Plantas de Couve para Consumo

A percentagem do total de plantas com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas acima dos limites máximos permitidos no Brasil pela ANVISA estão apresentados nas figuras 14. De acordo com a ANVISA, (2013), o limite máximo tolerável para Cd é de 0,05 mg kg⁻¹; para Pb 0,3 mg kg⁻¹; e Cu 10 mg kg⁻¹ de peso fresco. Baseado nos limites máximos permitidos pela ANVISA, nesse estudo foram estabelecidas quatro classes de contaminação para Cd, Pb e Cu: baixa; média; alta, e muito alta. Para os demais metais avaliados neste estudo ainda não foram definidos limites máximos toleráveis.

A distribuição percentual nas diferentes classes de contaminação por Pb, Cd e Cu das folhas (frescas) de plantas de couve encontra-se na Figura 14. Verifica-se que para o Pb 37,6% do total das folhas apresentam contaminação alta e 54,1% muito alta. Para o Cd, 5,4% alta e 91,8% muito alta. Para o Cu, 97,2% das plantas não apresentam contaminação, i.e, estão abaixo do limite máximo conforme a ANVISA.

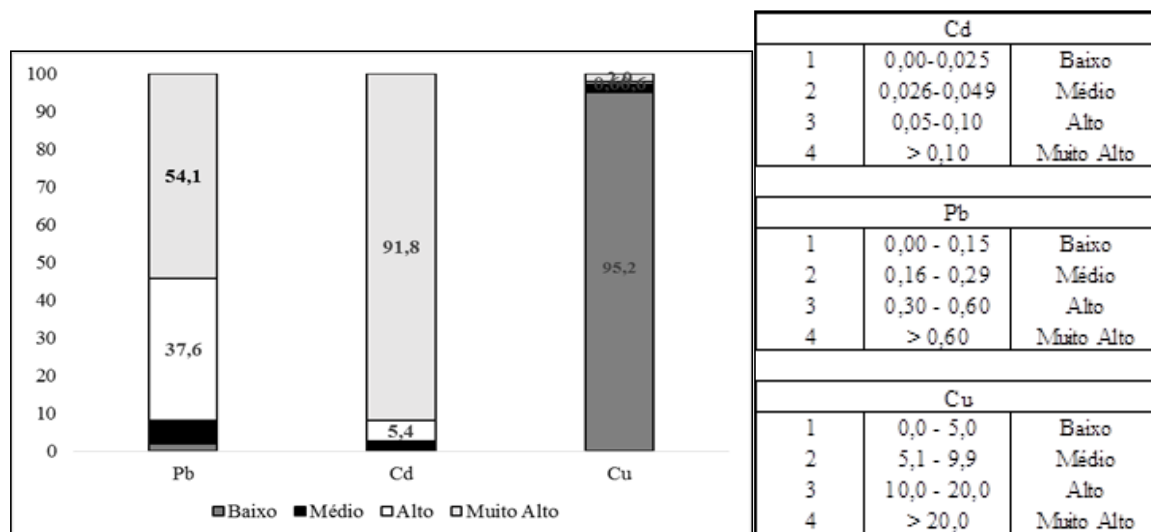


Figura 6. Porcentagem de plantas nas diferentes classes de contaminação por Cd, Pb e Cu na massa fresca das folhas de couve.

Verifica-se que 100% das plantas apresentaram contaminação baixa para Cu conforme os limites estabelecidos pela ANVISA.

Resultados diferentes foram encontrados por RADULESCU et al., (2013) avaliando a concentração de diversos metais, inclusive cobre, em *Brassica oleracea* L. var. capitata, constataram que em todas as amostras a concentração de cobre excedeu o limite máximo admitido de acordo com legislação Romena para vegetais frescos ou folhas de vegetais crus (5 mg kg^{-1}).

Diversos estudo tem demonstrado a contaminação de hortaliças por Cd e Pb conforme os resultados obtidos nesse trabalho. Avaliando as concentrações de Cd, Pb e Cu em hortaliças na província de Guangdong no sul da China, DONG et al., (2011) encontraram valores médios de $0,25 \text{ mg Kg}^{-1}$, $2,64 \text{ mg Kg}^{-1}$ e $2,00 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente. Os teores de Cd em todos vegetais excederam o limite seguro estabelecido pela FAO/OMS, indicando potenciais riscos para a população local. KHANUM, et al., (2017) estudando as concentrações de metais em hortaliças e o risco na saúde humana causado pelo consumo de hortaliças cultivadas no distrito de Lahore, Paquistão, verificaram que para *Brassica oleracea* capitata a concentração de Cd e Pb apresentou média de $0,51$ e $1,57 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente, enquanto *Brassica rapa* L. foi verificado $0,59 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd e $1,42 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb. Tais resultados demonstraram que em todas as amostras tanto Pb quanto Cd o teor foi superior aos limites máximos estabelecidos ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) pela FAO (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura), pela OMS (Organização Mundial da Saúde) e pela ANVISA (até $0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$ para Cd e até $0,30 \text{ mg Kg}^{-1}$ para Pb).

Como demonstrado anteriormente, a elevada quantidade de plantas com teores de metais acima do limite estabelecido, estão associadas, principalmente as áreas com baixo pH e elevado teor de matéria orgânica e elevada concentração de fósforo assimilável e potássio trocável, consequência da aplicação de elevadas quantidades de fertilizantes minerais de alta solubilidade e adubos orgânicos que possuem em sua composição alto teor destes elementos (Tabela 9). Todas essas características permitem uma maior disponibilidade desses elementos proporcionada pela maior acidez nos solos, favorecendo a maior absorção de Pb e Cd na maioria das plantas de couve.

Eventualmente, um manejo racional na aplicação de fertilizantes minerais e no processo de compostagem da principal fonte de matéria orgânica (cama de ave) associado a

correção da acidez reduziria a biodisponibilidade dos metais para as plantas e consequentemente os riscos à saúde humana.

As alterações nas concentrações de metais das plantas despertam grande preocupação visto que teores elevados causam riscos à saúde do homem. Essa preocupação é maior quando se analisa os efeitos a longo prazo. Para elementos como o Cd a maior parte absorvida pelo organismo é eliminada, porém uma outra parte acumula-se em órgãos como os rins e fígado, podendo segundo alguns pesquisadores permanecer até dez anos (TAVARES & CARVALHO, 1992) ou até mesmo por maiores períodos entre 16 a 33 anos (NOGUEIRA, 2007). Teores elevados de Pb provocam diversos efeitos neurológicos incluindo perda de memória, irritabilidade, dores de cabeça, dificuldade de concentração e tontura (ATSDR, 1993). Outros efeitos da contaminação por chumbo estão relacionados ao aumento da pressão arterial (GOYER, 1995), alterações gastrintestinais caracterizadas, principalmente, por dor abdominal, anorexia e perda de peso (ATSDR, 1993), efeitos hematológicos onde afeta várias reações enzimáticas envolvidas na síntese de heme (WHO, 1999), renais e imunológicos. Para o Cu, alguns estudos relacionam que a ingestão em quantidades superiores a 1g litro^{-1} provoca intoxicação sistêmica incluindo úlceras e hemorragias, além de cardiotoxicidade, taquicardia e expressões no sistema nervoso central (PANKIT et al., 2002).

Portanto, é evidente o risco de contaminação pelos metais por meio do consumo dessas hortaliças. A concentração de Cd e Pb se apresentaram acima do limite máximo permitido, sendo uma fonte principal de entrada destes elementos na cadeia alimentar podendo gerar diversos riscos à saúde do homem.

5. CONCLUSÕES

- Os teores de metais pesados pseudototais e biodisponíveis no solo estiveram relacionados, inversamente, com o relevo. Esses resultados demonstraram que o manejo inadequado adotado na área causou uma acumulação de metais pesados nas áreas de menor declividade.
- Os teores de metais pesados pseudototais e biodisponíveis no solo e a concentração nas folhas e o total acumulado nas plantas de couve estiveram relacionados com os teores de P assimilável, K trocável e carbono orgânico.
- As relações obtidas com os atributos de solo, sugerem a contribuição dos adubos fosfatados e potássicos solúveis e da cama de aviário na acumulação de metais pesados no solo e em plantas de couve.
- Das plantas analisadas nesses solos, 91,7% apresentaram contaminação por Pb, com valores de até 9,2 vezes acima do limite permitido pela ANVISA, assim como 97,2% das plantas apresentaram contaminação por Cd, com valores de até 3,8 vezes superiores aos aceitáveis.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o aumento da demanda na produção de alimentos, grandes mudanças são adotadas no setor agrícola visando a obtenção de maiores produtividades e redução dos custos de produção. Essas transformações vão desde a utilização de fertilizantes mais eficazes até o aproveitamento de resíduos agropecuários. Todo esse cenário não seria preocupante caso fosse levado em consideração o solo, um sistema de constituição heterogênea, e que vem sofrendo aumento da contaminação nos últimos anos em função do manejo inadequado e uso indiscriminado de insumos.

No presente estudo, que foi realizado na Região de Petrópolis, especificamente na microbacia do Rio Jacó, foi demonstrado uma contaminação de plantas de couve comum pelo uso indiscriminado de fertilizantes minerais de alta solubilidade e por adubos orgânicos sem o processo de compostagem. Esta situação tem sido potencializada pelas condições de elevada declividade encontrada na região, o que torna o manejo e a conservação do solo um grande desafio. Além disso, verificou-se uma elevada carência de assistência técnica pelos produtores de couve comum, principalmente no tocante ao manejo da fertilidade do solo. A aplicação de adubos e corretivos tem sido feita sem critério técnico, sem levar em conta as condições reais de fertilidade do solo e aquelas requeridas pelas culturas a serem cultivadas.

Diante desse contexto, é importante o conhecimento dos fatores relacionados à qualidade das hortaliças produzidas nessas áreas, bem como o monitoramento dos solos visando a redução do aporte de metais pesados.

A realização da análise do solo antes da implantação da cultura permite um uso mais racional dos fertilizantes e corretivos, melhora a nutrição das plantas e possibilita diminuição dos custos de produção da couve. O uso de práticas conservacionistas através do preparo do solo e plantio contra a pendente, podem melhorar a infiltração e a retenção de elementos solúveis e, com isso, contribuir para a redução da contaminação do solo e das plantas. A aplicação mais racionalizada de fertilizantes orgânicos, através da compostagem prévia da cama de aviário, também deve ser encorajada para possibilitar somente a disponibilização dos nutrientes essenciais à cultura.

De modo geral, as práticas de manejo adotados pelos produtores de couve, associadas a condição de relevo da região, foram as principais fontes de contribuição no aporte e acúmulo de metais pesados no solo e nas plantas de couve comum.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, K., ASHFAQ, A., KHAN, Z. I., BASHIR, H., SOHAIL, M., MEHMOOD, N.; DOGAN, Y. Metal accumulation in *Raphanus sativus* and *Brassica rapa*: an assessment of potential health risk for inhabitants in Punjab, Pakistan. **Environmental Science and Pollution Research**. v.8, n.25, p. 16676–16685, 2018.

AHMAD, K.; KHAN, Z. I.; YASMIN, S.; ASHRAF, M.; ASHFAK, A. Accumulation of metals and metalloids in turnip (*Brassica rapa* L.) irrigated with domestic wastewater in the peri-urban areas of Khushab city, Pakistan. **Pakistan Journal of Botany** v. 46. p. 511-514. 2014.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic. 368p. 1995.

ALTIERI, M. **Agroecologia: Bases científicas para uma agricultura sustentável**. 3 Ed. São Paulo: Expressão Popular. p. 379. 2012.

ALTIERI, M.; LANA, M.A.; BITTENCOURT, H. H; VENTURI, M; KIELING, A. S; COMIN, J. J; LOVATO, P. E. Aumento do rendimento dos cultivos através da supressão de plantas espontâneas em sistemas de plantio direto orgânico em Santa Catarina, Brasil. **Agroecología** 7: 63-71, 2012.

ALVARENGA, P.; GONÇALVES, A. P.; FERNANDES, R. M.; VARENNES A.; VALLINI, G.; DUARTE E.; CUNHA, A. C. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: Effects on soil chemical characteristics. **Chemosphere**, v. 74, n. 10, p. 1292-1300, 2009.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 16, p. 271-276. 1992.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 9-16. 1997.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC N° 42, de 29 de Agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico do MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. 2013.

ARAÚJO, F. V.; VIEIRA, L.; JAYME, M. M. A.; NUNES, M. C.; CORTÊS, M. Avaliação da qualidade da água utilizada para irrigação na Bacia do Córrego Sujo, Teresópolis, RJ. **Cd. Saúde Colet**. Rio de Janeiro, v. 23, p. 380-385. 2015.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Cadmium Atlanta. **Public Health Service**. 1993.

AZZI, V.; KAZPARD, V.; LARTIGES, B. KOBEISSI, A.; KANSO, A.; SAMRANI, A. G. E. Trace Metals in Phosphate Fertilizers Used in Eastern Mediterranean Countries: Soil. **Soil, Air, Water**, v. 45, n. 1. 2017.

BALDANTONI, D.; MORRA, L.; ZACCARDELLI, M.; ALFANI, A. Cadmium accumulation in leaves of leafy vegetables. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 123, p. 89-94. 2016.

BELL, P, F; JAMES, B, R; CHANEY, R, L. Heavy-metal extractability in long-term sewage-sludge and metal salt-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.20, p. 481- 486. 1991.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p.737-744, 1999.

BHATTI, S. S.; KUMAR, V.; SINGH, N.; SAMBYAL, V.; SINGH, J.; KATNORIA. J. K.; NAGPA, A.K. Physico-chemical Properties and Heavy Metal Contents of Soils and Kharif Crops of Punjab, India. **Procedia Environmental Sciences**. V. 35. p. 801-808. 2016.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRICIO NETA, A.B.; RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 1057-1066. 2011.

BORKERT, C. M.; LANTMANN, A. F. Enxofre e nutrientes na agricultura brasileira. In: Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo. Londrina. **Resumos...** Londrina. 31p. 59. 1988.

BRASIL. **Lei nº 11.326, de 24 de julho de 2006**: Estabelece as diretrizes para a formulação da Política Nacional da Agricultura Familiar e Empreendimentos Familiares Rurais. 2006. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2006/lei/111326.htm>. Acesso em: 20 jun. 2019.

CAIRES, E. F.; KUSMAN, M. T.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; PADILHA, J. M. Alterações químicas do solo e resposta do milho à calagem e aplicação de gesso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 1, 2004.

CAMARGO, A. M. M. M. P.; CAMARGO, F. P. **Acomodação da Produção Olerícola no Brasil e em São Paulo, 1990-2010**: Análise Prospectiva e Tendências. São Paulo: Instituto de Economia Agrícola. 2011.

CAMARGO, M. S.; ANJOS. A. R. M.; ROSSI. C.; MALAVOLTA. E. Adubação fosfatada e metais pesados em latossolo cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 3, p. 513-518. 2000.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F.N.; FUTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361-367. 2005.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo

e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.

CANELLA, D. S.; COSTA LOUZADA, M. L.; CLARO, R. M.; COSTA, J. C.; BANDONI, D. H.; LEVY, R. B.; MARTINS, A. P. B. Consumo de hortaliças e sua relação com os alimentos ultraprocessados no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 52, p. 50-50. 2017.

CANELLAS, L. P.; FAÇANHA, A. R. Chemical nature of soil humified fractions and their bioactivity. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 39: 233-240, 2004.

CARDOSO, E. L.; FERNANDES, A.; FERNANDES, F. A. **Análise de solos**: finalidade e procedimentos de amostragem. Embrapa Pantanal-Comunicado Técnico. 2009.

CARVALHO, M. A. C. de., ATHAYDE, M. L. F.; SORATTO, R. P. Adubação verde e sistemas de manejo do solo na produtividade do algodoeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Vol. 39, nº. 12, p. 1205-1211. 2004.

CARVALHO, C. R. F. Viabilidade econômica e de risco da produção de tomate no município de Cambuci-RJ, Brasil. **Ciência Rural**, v. 44, n. 12, p. 2293- 2299. 2014.

CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 73 p. 2001.

CENTEC. Centro de Ensino Tecnológico. **Produtor de Hortaliças**. Caderno Tecnológicos . 2a. Ed. p. 88. 2004.

CEPEA. **Revista Especial de Hortaliças**. 2019. Disponível em: <<https://www.hfbrasil.org.br/br/revista/acessar/completo/edicao-de-junho-custos-das-hortalicas-sobem-mas-rentabilidade-e-boa-em-2019.aspx>>. Acesso em 20.06.2019.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB; 2005. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/abela_valores_2005.pdf>.

CHAUDRI, A. M.; MCGRATH, S. P.; GILLER, K. E.; RIETZ, E.; SAUERBECK, D. R. Enumeration of indigenous *Rhizobium leguminosarum* biovar trifolii in soil previously treated with metal-contaminated sewage sludge. **Soil Biol. Biochem.**, 25:301-309, 1993.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n. 420**, de 28 de janeiro de 2009. Brasília. 16 p. 2009.

DALÓLIO, F. S.; SILVA, J. N.; OLIVEIRA, A. C. C.; TINÔCO, I. F. F.; BARBOSA, R. C.; RESENDE, M. O.; ALBINO, L. F. T.; COELHO, S. T. Poultry litter as biomass energy: a review and future perspectives. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v. 76, p. 941-949. 2017.

DELGADO A. M. D. M.; HORNEDO, R. I.; ALONSO P. F.; RODRIGUEZ A. C.; MARTIN S. J. V. Heavy metals concentration in soil, plant, earthworm and leachate from poultry

manure applied to agricultural land. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 30, n. 1. 2014.

DONG, J.; YANG, K. W.; SUN, L.; ZENG, Q.; LIU, S. J.; PAN, J.; LIU, X. L. Assessing the concentration and potential dietary risk of heavy metals in vegetables at a Pb/Zn mine site, China. **Environmental Earth Sciences**. v. 64, p. 1317-1321. 2011.

DUFFUS, J. H., Heavy Metal, IUPAC, **Pure Appl. Chem.** 74 (5): 793-807. 2002.

EMATER-RJ. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado do Rio de Janeiro. Secretaria de Agricultura e Pecuária do Estado do Rio de Janeiro. ASPA - **Acompanhamento Sistemático da Produção Agrícola**. 2017. Disponível em: <http://www.emater.rj.gov.br/tecnica.asp>. 2017.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Embrapa Solos - Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 2013.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (CE) n° 1881/2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Brussels. **Official Journal of the European Union**, 2006.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiras. **Bragantia**, v. 62, p. 151-159, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Food and Agricultural commodities production**. 2009. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em 12 jul. 2019.

FAO/WHO. **Soil Pollution: a hidden reality**. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission. Disponível em:< <http://www.fao.org/3/i9183en/i9183en.pdf>>. 2018.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; SIMOES, M. L.; MILORI, D. M. P.; MARTIN NETO, L. Monitoramento do Processo de Compostagem por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Relação C/N. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia. 2006.

FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. C.; ZONTA, E.; ANJOS, L. H. C. dos; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; GUERRA, J. G. M; FERREIRA, M. B. C. **Manual de Calagem e Adubação do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília, DF: Embrapa; Seropédica, RJ: Ed Universidade rural. 2013.

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.

GONÇALVES, L. F. H. **Avaliação e diagnóstico da distribuição espacial e temporal dos movimentos de massa, com a expansão da área urbana em Petrópolis-RJ**. 1998. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Departamento de Geografia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRJ. 170 f., Rio de Janeiro, 1998.

GOYER, R. A. Nutrition and metal toxicity. **Journal Clinical Nutrition**. v. 61, p. 32-40. 1995.

GRISEL, P. N.; ASSIS, R. L. Adoção de práticas agrícolas sustentáveis: estudo de caso de um sistema de produção hortícola familiar em ambiente de montanha. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**. v. 29, n. 1, p. 133-158. 2012.

GUERRA, A. J. T.; SILVA, A. S.; BOTELHO, R. G. M. **Erosão e conservação dos solos: conceitos, temas e aplicações** 10. ed. Rio de Janeiro, RJ: Bertrand Brasil, 2015.

HAN F. X., KINGERY W. L., SELIM H. M.; GERARD, P. D. Accumulation of heavy metals in a long-term poultry waste-amended soil. **Soil Sci**. 165, 260-68. 2000.

HATTAB, S.; BOUGATTASS, I.; HASSINE, R.; DRIDI-AL-MOHANDES, B. Metals and micronutrients in some edible crops and their cultivation soils in eastern-central region of Tunisia: A comparison between organic and conventional farming. **Food chemistry**, v. 270, p. 293-298. 2019.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Coordenação de Trabalho e Rendimento. **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009: Análise do consumo alimentar pessoal no Brasil**. Rio de Janeiro. 150 p. 2011. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 20 jun. 2019.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal (PAM), Rio de Janeiro**, IBGE. 2006. Disponível em: www.sidra.ibge.gov.br. Acesso em: 15 jun. 2019.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. **Balanco hídrico climático**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=agrometeorologia/balancoHidricoClimatico>. Acesso em: 20 Jun. 2019.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH A. L.; MAMUN, M. Apportionment of heavy metals in soil and vegetables and associated health risks assessment. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, v. 30, p. 365-377. 2016.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3a. Ed., CRC Press: Boca Raton, 2000.

KHAN, S.; CAO, Q.; ZHENG, Y. M.; HUANG, Y. Z.; ZHU, Y. G. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. **Environmental Pollution**, v. 152, n. 3, p. 686-692. 2008.

KHAN, Z. I.; AHMAD, K.; BATOOL, F.; WAJID, K. Evaluation of toxic potential of metals in wheat crop grown in wastewater-contaminated soil in Punjab, Pakistan. **Environmental Science and Pollution Research**. 2019.

KHANUM, K.; BAQAR, M.; QADIR, A.; MUMTAZ, M.; TAHIR, A.; JAMIL, N.; MAHMOOD, M. Heavy metal toxicity and human health risk surveillances of wastewater irrigated vegetables in lahore district, pakistan. **Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences**, v. 12, n. 2, p. 403-412. 2017.

KINGERY, W. L., WOOD, C. W.; DELANEY, D. P.; WILLIAMS, J. C.; MULLINS, G. L. Impact of long-term application of broiler litter on environmentally related soil properties. **J. Environ. Qual.** 23, 139-147. 1994.

KONG Z.; GLICK B. R. The role of plant growth-promoting bacteria in metal phytoremediation. **Adv. Microbial Physiol.** v. 71, p. 97-132. 2017.

LIMA, E. S. A.; MATOS, T. S.; PINHEIRO, H. S. K.; GUIMARÃES, L. D. D.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Soil heavy metal content on the hillslope region of Rio de Janeiro, Brazil: reference values. **Environmental monitoring and assessment**, v. 190, n. 6, p. 364. 2018.

LIU, W. H.; ZHAO, J. Z.; QUYANG, Z. Y.; SÖDERLUND L.; LIU G. H. **Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China.** Environment International, v. 31, P. 805-812. 2005.

LUO, X. S.; YU, S.; ZHU, Y. G.; LI, X. D. Trace metal contamination in urban soils of China. **Science of the Total Environment**, v. 421, p. 17-30. 2012.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental:** micronutrientes e elementos-traço: mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Petroquímica, 153p. 1994.

MALAVOLTA, E.; MORAIS, M. F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. **Informações Agronômicas, Piracicaba**, v. 114, p. 10-14, 2006.

MALAVOLTA, E; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas.** Princípios e aplicações. 2ª ed. Piracicaba: Potafos, 319p. 1997.

MARKOVSKA, Y. K.; GORINOVA, N. I.; NEDKOVSKA, M. P.; MITEVA, K. M. Cadmium-induced oxidative damage and antioxidant responses in *Brassica juncea* plants. - **Biol. Plant.** 53: 151-154, 2009.

MARSCHNER H. **Mineral nutrition of higher plants.** Academic Press, London Merryweather. 1995.

MARSCHNER, P.; GODBOLD, D. L.; JENTSCHKE, G. Dynamics of lead accumulation and non-mycorrhizal Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). **Plant and Soil.** 178, 239. 1996.

MATOS, T. S. **Fatores de transferência de elementos-traço do solo para plantas de couve flor (*Brassica oleracea var. botrytis*) cultivadas no município de Nova Friburgo – RJ.** 2016. Tese (Doutorado em Agronomia) - Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ. Seropédica, RJ. 2016.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford Press, 406p. 1994.

MENG, W.; WANG, Z.; HU, B.; WANG, Z.; LI, H.; GOODMAN, R. C. Heavy metals in soil and plants after long-term sewage irrigation at Tianjin China: A case study assessment. *Agricultural Water Management*, v. 171, p. 153-161. 2016.

MILLIGAN, G. W.; COOPER, M. C. An examination of procedures for determining the number of cluster in a data set. *Psychometrika*, v. 50, p. 159-179. 1985.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials - SRM 2709 - San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations. **Certificate Issue Date:** 18 July 2003.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 1573a – Tomato leaves. Baseline Trace Element Concentrations. **Certificate Issue Date:** 19 Oct 1993.

NOGUEIRA, T. A. R.; SAMPAIO, R. A.; FONSECA, I. M.; FERREIRA, G. S.; SANTOS, S. E.; FERREIRA, L.; GOMES, E.; FERNANDES, L. A. Metais pesados e patógenos em milho e feijão caupi consorciados adubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**. 11, 331-338. 2007.

OLIVEIRA, M. L. J.; TORRADO, P. V.; OTERO, X, L; FERREIRA, J. R. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo. **Química Nova**. v. 30. n. 3. 2007.

OYEWUMI, O.; SCHREIBER, M. E. Using column experiments to examine transport of as and other trace elements released from poultry litter: implications for trace element mobility in agricultural watersheds. **Environ. Pollut.** v. 227, p. 223-233. 2017.

PANKIT, N. A.; BHAVE, S. A. Copper metabolic defects and liver disease: Environmental aspects. **Journal of Gastroenterology and Hepatology**. v. 17, p. 403-407. 2002.

PARENTE, C. E. T.; LINO, A. S.; ARRUDA JUNIOR, E. R.; ZONTA, E. ; DORNELES, P. R. ; TORRES, J. P. M. ; MEIRE, R. O.; MALM, O. Multi-temporal accumulation and risk assessment of available heavy metals in poultry litter fertilized soils from Rio de Janeiro upland region. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, p. 1, 2019.

PEREIRA NETO, J. T. **Manual de Compostagem. Belo Horizonte – UNICEF** . p. 56. 1996.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. Cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto. **Rev. Bras. Ciênc. Solo** vol. 31 n. 1 Viçosa. 2007.

RADULESCU, C, STIHI; POPESCU, I.V.; DULAMA, I. D.; CHELARESCU, E.D. CHILIAN, A. Heavy metal accumulation and translocation in different parts of *Brassica oleracea* L. **Romeno Journal Phys.** Vol. 58. P. 1337-1354. 2013.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 1289-1303. 2000.

RIBEIRO, J. C. **Metais Pesados no Solo e em Hortaliças de Folhas Cultivadas no Município de Nova Friburgo-RJ.** 2019. Tese (Doutorado em Agronomia) - Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ. Seropédica, RJ. 2019.

RICE, J. Humim. **Soil Science**, v. 166. p. 848-857, 2001.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the Total Environment.** v. 366, p. 64-875, 2006.

ROSS, S. M. **Toxic metal in soil-plant systems.** United Kingdom: Wiley Chichester. 1994.

SAMPAIO, R. A.; SILVA, L. G.; COSTA, C. A.; FERNANDES, L. A.; GUILHERME, D. O. Caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em alface adubada com composto de lixo urbano. Campina Grande, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p. 948-954, 2009.

SANTOS, F. S., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., MAZUR, N. Conseqüências do manejo do solo na distribuição de metais pesados em um agrossistema com feijão-de-vagem (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** vol.27 n. 1. 2003.

SANTOS, R. D.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. **Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo.** 7ª. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 110p. 2015.

SANTOS, S. N. **Valores de Referência de Metais Pesados em Solos de Mato Grosso e Rondônia.** 2011. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ. 101p. 2011.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the brazilian agricultural frontier in southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, 185:5737-5748, 2012.

SAS Institute Inc. **SAS OnlineDoc 9.2.** Cary, NC: SAS Institute Inc. 2010.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O.; CERETTA, C. A. **Composição da fase sólida orgânica do solo.** Fundamentos de química do solo. Porto Alegre. 5ª. Ed. p. 275. 2012.

SILVA, M. M. C.; COELHO, A. B. Demanda por frutas e hortaliças no Brasil: uma análise da influência dos hábitos de vida, localização e composição domiciliar. **Pesquisa e Planejamento Econômico.** v. 44, n. 3. 2014.

SOUSA, F. F. **Fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de tomateiro cultivadas na região de Nova Friburgo-RJ.** 2017. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ. 2017.

SOUZA, L. C. **Teores Naturais de Arsênio, Bário, Cádmio e Níquel para Solos do Estado de Santa Catarina.** 2015. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2015.

SOUZA, V. L.; SILVA, D. C.; SANTANA, K. B.; MIELKE, M. S.; ALMEIDA, A. A. F.; MANGABEIRA, P.A.O.; ROCHA, E.A. Efeitos do cádmio na anatomia e na fotossíntese de duas macrófitas aquáticas. **Acta Botanica Brasilica**, v. 23, n. 2, p. 343-354. 2009.

SOUZA, C. C. B.; SOBRINHO, N. M. B. A.; LIMA, E. S. A.; LIMA, J. O.; CARMO, M. G. F.; GARCIA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. **Journal of Environmental Management**. p. 291-298. 2019.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**, Third edition. New York. Oxford University Press, 272p. 2016.

STEVERSON, F. J. **Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions.** 2 Ed. New York: John Willey, 496p. 1994.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MOLLER, I.; MURPHY, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal.** 6.ed. Porto Alegre: Artmed. 888p. 2017.

TAVARES, S. R. L.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação de diferentes métodos de extração de metais pesados em solos contaminados provenientes de atividades de galvanoplastia.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2017.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a elementos-traço no ambiente: Exemplos no Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v. 5, n. 2, p. 147-153, 1992.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de Solo, Plantas e outros Materiais.** Boletim Técnico de Solos. Porto Alegre, Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2ª. Ed. p. 174. 1995.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Solos. 3ª Ed. Brasília, DF: Embrapa. 574 p. 2017.

TRANI, P. E.; BLAT, S. F.; PRELA-PANTANO, A.; TIVELLI, S. W. Couve de Folha (*Brassica oleraceae* L. var. *acephala*). **Instruções agrícolas para as principais culturas econômicas.** 7.ed. rev. atual. Campinas: Instituto Agrônômico. p. 159-161. (Boletim 200). 2014.

URRA, J., ALKORTA, I., LANZEN, A., MIJANGOS, I.; GARBISU, C. The application of fresh and composted horse and chicken manure affects soil quality, microbial composition and antibiotic resistance. **Applied Soil Ecology**, v. 135, p. 73-84. 2019.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Acid extraction of sediments, sludges, and soils**. EPA method 3050. 14p. 2008.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. EPA method 3050B. 12p. 1996.

WANG, G.; ZHANG, S.; ZHONG, Q.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; VIJVER, M. G. Feasibility of Chinese cabbage (*Brassica bara*) and lettuce (*Lactuca sativa* L.) cultivation in heavily metals-contaminated soil after washing with biodegradable chelators. **Journal of Cleaner Production**. v. 1, p. 479-490. 2018.

WHO/FAO. **Codex General Standard for Food Additives**. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-683 JECFA 53/81, 1999). 1999.

WONG J.W., MA K.K, FANG K.M. and Cheung C. Utilization of a manure compost for organic farming in Hong Kong. **Bioresour. Technol.** 67, 43-46. 1999.

WU, S.; PENG, S.; ZHANG, X.; WU, D.; LUO, W.; ZHANG, T.; WU, L. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 148, p. 71-78. 2015.

YANG, Z. X.; WU, T.; LI, M.; LI. Y.; ZHONG, Y.; LIU, Z.; DENG, B.; DI, C.; HUANG, H. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. **Journal of Geochemical Exploration** 108, 27-38. 2011.

ZHONGMIN, M.; LI, S. Y.; WANG, L. Assessment of soil heavy metals for eco-environment and human health in a rapidly urbanization area of the upper Yangtze Basin. **Scientific Reports**, v. 8. 2018.

ZOFFOLI, H. J. O.; DO AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E.; LUISI, M. V.; MARCON, G.; TOLÓN-BECERRA, A. Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. **Environ Monit Assess**, v. 185, p. 2433, 2013.

8. ANEXOS

8.1. Anexo 1. Questionário Aplicado nas Áreas de Produção de Couve da Microbacia do Jacó.

| | | |
|---|---|---|
| Código da propriedade: | Nº de amostras coletadas: | Data: |
| 1-Proprietário: Lote: | 2-Tamanho da propriedade no geral: | 3-Há quanto tempo cultiva couve nessa área? |
| 4-Área plantada com couve: | 5-Qual o espaçamento? <i>Ou...</i> | 6-Quantos pés de couve plantados na área? |
| 7-Qual foi a data do transplante da couve? | 8-Quantas colheitas já foram feitas? | 9- Qual será o próximo cultivo na área? |
| 10- A cultura anterior nesta área era uma brássica? () Sim () Não. Qual cultura: | 11- <i>Caso a resposta seja não.</i> Qual foi a última brássica plantada na área? | 12-Data do fim do último cultivo de brássica na área? 13- Fez pousio? () Sim () Não |
| 14-Cultivou brássicas em áreas próximas a esta? () Sim () Não 15- Quando? 16-Qual brássica? | 18-Material () mudas- clones () sementes <i>Caso não seja clone,</i> 19-Qual a cultivar? | 21-Como é feita a irrigação? () Aspersão () gotejamento () Mangueira 22-Qual a origem da água? |
| 17-Qual a origem das mudas do plantio atual? () Próprio () Viveiro | 20-Qual o tipo de substrato? () comercial () preparo local () outros. Cite | |
| Preparo do solo | | |
| 23- Implementos usados () arado () grade () enxada rotativa () encanteirador () Outro <i>Cite:</i> | 24-Origem dos implementos:() pessoal () comunitário 25-Faz a limpeza prévia dos implementos? () Sim () Não 26. Como foi esta limpeza? <i>Explique....</i> | |
| Práticas de preparo e de conservação de solo | | |
| 27-Qual a prática de plantio? () cultivo em morro abaixo () cultivo em diagonal () aração e gradagem em nível () cultivo mínimo () plantio direto | () terraços () faixas de retenção () cobertura do solo () aterro – quando () Outros. Explique... | |

| Fertilidade do solo | | | |
|---|--|---|--------|
| 28- Análise de solo () sim () não | | 29-Quando? | |
| 30-Faz calagem? () sim () não <i>Se sim, baseado em que critério?</i> _____ | | 34-Como aplicou? () a lanço () na cova Explique. | |
| 31-Quando? <i>Ou Com que frequência?</i> | | 35-Tempo entre a aplicação e o transplântio: | |
| 32-Quanto: | | 36-Outras considerações: | |
| 33-Corretivo: () calcítico () dolomítico () cal virgem () hidratada () outro. <i>Cite:</i> | | | |
| 37-Usou fosfato de rocha () sim () não <i>Se sim, 38-Quando:</i> | | 39-Quanto: 40-Como aplicou? | |
| 41-Adubação verde: () sim () não <i>Se sim, 43-Quando:</i> | | 42-Qual espécie? Ou quais? 44-Como foi incorporado? | |
| Cultivo da couve | | | |
| <u>45-Adubação de plantio</u> | | | |
| Orgânicos (<i>ex: cama de ave curtida ou não curtida</i>) | Quantidade por cova (<i>se não souber, pesar</i>) | Procedência/empresa | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| Químicos (<i>se for formula, informa-la também</i>) | Quantidade por cova (<i>se não souber, pesar</i>) | Procedência/empresa | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| <u>46-Adubação de cobertura (de rega)</u> | | | |
| Adubação orgânica | Quantidade por cova | Procedência/empresa | Épocas |
| | | | |
| | | | |
| Adubos químicos | Quantidade por cova | Procedência/empresa | Épocas |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| <u>47-Adubação foliar</u> | | | |
| Adubo foliar (ex: boro e Mo) | Quantidade (concentração e volume de água) | Procedência/empresa | Épocas |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| Controle do mato | | | |
| 48-Descrever as informações dos herbicidas por completo na lista de insumos (anexa) | | | |
| () Uso de herbicida pré- plantio, Qual?: _____ | | | |
| () Uso de herbicida pós- plantio, Qual?: _____ | | | |
| () mulching | | | |
| () cultivador <i>Se usa</i> limpa o equipamento? () sim () não Quando o utiliza? | | | |
| () enxada <i>Se usa</i> limpa o equipamento? () sim () não | | | |

| | |
|---|--|
| Quando o utiliza? | |
| Caso limpe o equipamento, como é feito? Cite: | |
| () outros meios de controle, cite: | |
| Pragas | |
| 49- Quais são as principais pragas? () Pulgão () Cochonilha () Lagarta da folha - curuquerê () lagarta mede- palmo () traça () Lagarta rosca () grilo () outros. <i>Especifique:</i> | |
| 50-Produtos usados no controle de pragas <i>Descrever as informações dos inseticidas por completo na lista de insumos (anexa)</i> | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| Doenças | |
| 51- Quais são as principais doenças? () Hérnia (galha ou batata da couve) () Míldio () Podridão negra () Sclerotinia () Podridão mole () nematoides () Outras: <i>Especificar:</i> | |
| 52-Intensidade da hérnia na visão do produtor: | |
| 53-Produtos usados no controle de doenças <i>Descrever as informações dos fungicidas e demais produtos na lista de insumos (anexa)</i> | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| 54- Realiza alguma prática específica para controlar a hérnia? Cite | |
| 55- Já usou o produto Ranmam (kit-hérnia)? () sim () não | |
| 56- Opinião sobre os resultados com esse produto? | |
| Colheita e restos culturais | |
| 57-Início da colheita: 58-Quantas vezes já colheu? | 59-Previsão para as últimas colheitas |
| 60-Colhe e embala no campo () sim () não | 57-Intervalo de colheitas: Cite: |
| 58-Forma de comercialização: () "Mói" Se sim Quantas folhas por unidade: () Outros, cite: | 59-Destino das vendas: () venda direta () intermediário () Ceasa () outro: cite: |
| 60-Destino dos restos culturais: | 61-Destinos das raízes: |
| Assistência técnica | |
| 62- Recebe assistência de algum órgão/empresa/loja? Cite-o. | |
| 63-Observações gerais | |