

**INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA
ESCOLA SUPERIOR AGRÁRIA DE BEJA**

MESTRADO EM ENGENHARIA ALIMENTAR



**INFLUÊNCIA DE ACTIVIDADES MINEIRAS NA ACUMULAÇÃO DE
ELEMENTOS TRAÇO EM CULTURAS UTILIZADAS NA
ALIMENTAÇÃO HUMANA: O ESTUDO DE CASO DE MINAS
SITUADAS NA FAIXA PIRITOSA IBÉRICA**

ISABEL BATISTA SIMÕES

Orientadora: Doutora Paula Alvarenga

Co-orientadora: Dr^a Olga Amaral

**BEJA
2012**

Aos meus filhotes Rodrigo e Francisco

AGRADECIMENTOS

A concretização desta dissertação só foi possível devido ao contributo de diversas pessoas e instituições a quem quero manifestar o meu agradecimento.

À Doutora Paula Alvarenga, na qualidade de orientadora deste estudo, pela orientação científica, disponibilidade, sugestões, críticas sempre valiosas e pela amizade que sempre me dedicou, essenciais à conclusão desta tese.

À Dr^a Olga Amaral, co-orientadora desta dissertação, pelas suas sugestões, correcções e incentivo dados ao longo da sua execução.

À Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja, pela possibilidade que me concedeu de aí realizar o trabalho experimental conducente à elaboração desta dissertação.

À Doutora Adelaide Almeida, responsável do Laboratório de Controle de Qualidade de Águas, pelo apoio técnico, amizade e incentivo dados ao longo destes meses.

Ao Dr. João Xavier Matos, Geólogo do LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, pela preciosa colaboração no fornecimento de dados para recolha das amostras.

Ao Laboratório de Solos da ESAB, na pessoa do Técnico António Lopes Vasques, pela execução das análises de granulometria aos solos.

À colega Mariana Raposo, pela amizade e pelos conhecimentos transmitidos na execução da metodologia de análise de metais por espectrofotometria de absorção atómica.

Às minhas colegas de laboratório Ivone, Maria José, Lúcia e D. Joaquina pela sua amizade, apoio técnico e auxílio fundamentais para a elaboração desta dissertação.

Aos docentes Doutora Patrícia Palma, Doutora Ana Cristina, Dr^a Anabela Durão, Doutora Fátima Carvalho, Eng^a Teresa Carvalhos e Doutor Humberto, pela amizade e palavras de incentivo ao longo da execução deste trabalho.

A todo o pessoal, docente e não docente, do Departamento de Tecnologia e Ciências Aplicadas da ESAB, pela sua amizade e apoio demonstrados ao longo deste trabalho.

Aos proprietários das várias explorações agrícolas que permitiram a recolha das amostras para análise e que deram origem a este estudo.

Aos meus pais, irmã e sobrinho, que mesmo em horas difíceis nunca deixaram de me apoiar ao longo deste trabalho.

Aos meus sogros, pela dedicação aos netos, pelo grande suporte que foram na fase final desta dissertação.

Ao José Francisco, meu marido, pelo amor, pela compreensão, apoio e pelo grande suporte ao longo de execução deste trabalho.

Finalmente aos meus filhos Rodrigo e Francisco, meus pequeninos, que todos os dias me dão alegria e força para olhar em frente...

A todos....MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A exploração mineira na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) remonta ao tempo da ocupação romana, tendo tido uma intensa atividade durante parte dos séculos XIX e XX. Em alguns casos, as populações instalaram pequenas hortas onde cultivavam produtos hortícolas, situação que se mantém, mesmo após o abandono de algumas dessas minas. É, por isso, importante avaliar a influência da atividade mineira na contaminação dos solos com elementos potencialmente tóxicos e determinar a sua acumulação em plantas comestíveis produzidas nesses solos. Foram selecionados dezoito locais de amostragem em hortas familiares situadas em três minas representativas da FPI (São Domingos, Aljustrel e Lousal) e foram analisados: estado nutricional do solo, concentrações totais e biodisponíveis de elementos traço (As, Cu, Pb, e Zn), bem como os teores desses elementos nas partes aéreas de três produtos hortícolas cultivados nessas hortas (alface (*Lactuca sativa*), coentro (*Coriandrum sativum*) e couve (*Brassica oleracea*).

A maioria dos solos podem ser considerados contaminados com os elementos traço analisados, uma vez que as concentrações totais de As, Cu, Pb, Zn ultrapassaram os valores de referência das normas canadianas para solos de uso agrícola em 100, 72, 94 e 75% dos locais de amostragem, respectivamente. As concentrações totais máximas obtidas para os elementos-traço foram: 1850 mg As kg⁻¹ em São Domingos, 1126 mg Cu kg⁻¹ em Aljustrel, 4945 mg Pb kg⁻¹ em São Domingos, e 1223 mg kg⁻¹ de Zn em Aljustrel. Os valores de pH do solo foram, na generalidade dos locais, muito próximos da neutralidade, factor que contribuiu para a reduzida biodisponibilidade para os mesmos elementos traço, especialmente na sua fração efetivamente biodisponível. Como consequência, as plantas apresentaram teores desses elementos, característicos de plantas não contaminadas e coeficientes de transferência para todos os elementos <1, típicos de plantas que excluem os metais da sua parte aérea. Efectuou-se a estimativa da ingestão diária (EID) de Cu e Zn através do consumo previsível destes hortícolas, tendo-se obtidos valores que se situam abaixo dos valores recomendados como limite para a ingestão diária desses elementos pelo *Institute of Medicine, Food and Nutrition Board* nos EUA. O único local de amostragem que se destacou dos demais situou-se em São João de Negrilhos, Aljustrel, onde os teores de Zn biodisponíveis foram mais elevados, consequência da ligeira acidez desse solo. Por esse motivo, os teores em Zn nos hortícolas foram também mais elevados, característicos de plantas contaminadas, tendo-se obtido valores de EID de Zn que ultrapassam o máximo admissível para a ingestão diária de Zn para crianças com 1 a 3 anos.

Palavras-chave: elementos traço; atividades mineiras, biodisponibilidade; hortícolas; cadeia alimentar.

ABSTRACT

The Iberian Pyrite Belt (IPB) was exploited since the Roman occupation, and was very active during part of the XIX and XX centuries. In some cases, populations have developed around these activities and tended to explore small farms in the vicinity of the mining areas. The abandonment of some of these mines did not reverse this situation and they still live there and farm soils that are potentially affected by mining activities. It is important to evaluate the influence of mining activities in the contamination of soils with potentially toxic trace elements and ascertain their accumulation in edible plants produced in these soils. Eighteen different sampling sites were selected in small farms from three representative mines of the IPB (São Domingos, Aljustrel and Lousal) and were analyzed considering: soil nutritional status, total trace elements concentrations and bioavailable fractions (As, Cu, Pb, and Zn). The same trace elements were analyzed in three different species of edible plants: lettuce (*Lactuca sativa*), coriander (*Coriandrum sativum*), and cabbage (*Brassica oleracea*).

The soils could be considered contaminated with trace elements, since the total As, Cu, Pb, and Zn concentrations surpassed the Canadian Soil Quality Guideline Values for soils for agricultural use in 100, 72, 94 and 75% of the sampling sites, respectively. The maximum total concentrations for those trace elements were: 1850 mg As kg⁻¹ in São Domingos, 1126 mg Cu kg⁻¹ in Aljustrel, 4945 mg Pb kg⁻¹ in São Domingos, and 1223 mg Zn kg⁻¹ in Aljustrel. However, the soil pH(H₂O) were mainly neutral, a factor that contributes to the low bioavailable fractions for the same trace elements, especially the effectively bioavailable fraction. As a result, the plants showed levels of these elements, characteristic of uncontaminated plants and transfer coefficients for all elements <1, typical of plants that exclude metals from their shoots. The estimated daily intake (EDI) of Cu and Zn, through the consumption of these vegetables, falls below the recommended limit for daily intake of these elements by the Institute of Medicine, Food and Nutrition in the USA. The only sampling site that stood out from the others was located at São João de Negrilhos, Aljustrel, where bioavailable Zn levels were higher, a consequence of the slight acidity of the soil. Therefore, the Zn content in vegetables were also higher, characteristic of contaminated plants, yielding Zn EDI values that exceed the maximum permissible daily intake for children Zn with 1 to 3 years

Keywords: trace elements, mining activities, bioavailability; vegetables; food chain.

ÍNDICE

Índice Geral.....	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	ix
Abreviaturas e Siglas.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações iniciais.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3. Organização do estudo.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	5
2.1. Exploração mineira em Portugal.....	5
2.2. Faixa Piritosa Ibérica.....	7
2.2.1. Mina de Aljustrel.....	8
2.2.2. Mina do Lousal.....	9
2.2.3. Mina de São Domingos.....	10
2.3. Avaliação da qualidade do solo.....	12
2.3.1. Composição e propriedades do solo.....	12
2.3.1.1. pH.....	13
2.3.1.2. Salinidade.....	14
2.3.1.3. Matéria Orgânica.....	15
2.3.1.4. Capacidade de troca catiónica (CTC).....	16
2.3.1.5. Azoto, Fósforo e Potássio.....	17
2.3.2. Elementos-traço.....	18
2.3.2.1. Toxicidade dos elementos traço.....	21
2.3.2.2. Biodisponibilidade dos elementos traço no solo.....	22
2.3.2.3. Comportamento dos elementos traço no solo e processos que influenciam a mobilidade e biodisponibilidade.....	24
2.4. As plantas e os elementos-traço.....	26
2.4.1. Classificação das plantas em relação à quantidade de elemento traço absorvido.....	29
2.5. Elementos traço estudados neste trabalho.....	30
2.5.1. Chumbo.....	30

2.5.1.1. Chumbo no solo.....	30
2.5.1.2. Chumbo na planta.....	31
2.5.2. Arsénio.....	32
2.5.2.1. Arsénio no solo.....	32
2.5.2.2. Arsénio na planta.....	33
2.5.3. Cobre.....	34
2.5.3.1. Cobre no solo.....	34
2.5.3.2. Cobre na planta.....	35
2.5.4. Zinco.....	35
2.5.3.1. Zinco no solo.....	35
2.5.3.2. Zinco na planta.....	37
2.6. Entrada de elementos traço na cadeia alimentar.....	38
2.6.1. Produtos hortícolas em estudo.....	39
2.6.1.1. Alface.....	40
2.6.1.2. Coentros.....	41
2.6.1.3. Couve.....	41
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1. Amostragem.....	43
3.1.1. Recolha e preparação das amostras.....	43
3.1.2. Amostras de solos.....	47
3.1.2.1. Secagem do solo.....	47
3.1.2.2. Crivagem e determinação de % da fração fina.....	47
3.2. Análise às amostras de solos.....	48
3.2.1. pH (H ₂ O).....	48
3.2.2. Condutividade eléctrica (CE).....	48
3.2.3. Teor em matéria seca (humidade residual).....	49
3.2.4. Análise Granulométrica.....	49
3.2.5. Capacidade de troca catiónica (CTC).....	49
3.2.6. Matéria orgânica.....	50
3.2.7. Teor em fósforo e potássio “assimiláveis”.....	51
3.2.7.1. Fósforo “assimilável”.....	52
3.2.7.2. Potássio “assimilável”.....	52
3.2.8. Azoto total (Kjeldahl).....	52

3.2.9. Doseamento dos metais totais.....	53
3.2.10. Doseamento de metais efetivamente biodisponíveis.....	53
3.2.11. Doseamento de metais potencialmente biodisponíveis.....	54
3.3. Análises às plantas.....	55
3.3.1. Pré-tratamento das amostras de plantas.....	55
3.3.2. Doseamento de elementos-traço em plantas.....	55
3.3.3. Tratamento dos resultados obtidos para os elementos traço nas plantas.....	56
3.4. Tratamento estatístico dos resultados.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. Caracterização físico-química dos solos.....	57
4.2. Teores em elementos traço no solo	61
4.3 Teores em elementos traço nos vegetais	69
4.4 Comportamento das plantas relativamente aos elementos traço no solo.....	77
4.5 Estimativa da ingestão diária (EID) de elementos traço.....	80
5. CONCLUSÃO.....	83
6. BIBLIOGRAFIA.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Faixa Piritosa Portuguesa (Matos <i>et al.</i> , 2006).....	7
Figura 2.2. Esquema representativo da distribuição dos elementos traço nos solos: a importância das diferentes frações e os processos que ocorrem do solo variam de acordo com o elemento de interesse e com as condições ambientais. Adaptada de Rodrigues <i>et al.</i> , (2010).....	25
Figura 2.3. Curva dose/resposta para um elemento essencial (a) e para um elemento não-essencial para as plantas (adaptado de Prasad, 2004; Martins e Mourato, 2008).....	27
Figura 2.4. Esquema representativo da transferência de metais do solo para a planta (Adaptada de Kalis <i>et al.</i> , 2007).....	28
Figura 2.5. Diferentes vias de exposição dos metais-traço ao homem indicando as principais fontes de adição no meio ambiente (Martins <i>et al.</i> , 2011).	38
Figura 3.1. Fotografias das plantas utilizadas neste estudo: (A) couve (<i>Brassica oleracea</i>); (B) coentros (<i>Coriandrum sativum</i>); e alface (<i>Lactuca sativa</i>) (C).	42
Figura 3.2. Mapa da localidade de Aljustrel com a localização dos pontos de amostragem, na própria localidade (de 1 a 5) e junto à povoação de São João de Negrilhos (de 6 a 8) (imagem trabalhada a partir do programa <i>Google Earth</i> TM).....	44
Figura 3.3. Mapa da localidade da Mina de São Domingos com a localização dos pontos de amostragem de 9 a 14 (imagem trabalhada a partir do programa <i>Google Earth</i> TM).....	44
Figura 3.4. Mapa da localidade de Lousal com a localização dos pontos de amostragem (imagem trabalhada a partir do programa <i>Google Earth</i> TM).....	45
Figura 3.5. Recolha de amostra de solo.....	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação dos solos quanto ao pH (H ₂ O). Quelha dos Santos (1996).....	14
Tabela 2.2. Classificação dos solos quanto à condutividade elétrica (Varennes, 2003).....	14
Tabela 2.3. Classificação dos solos quanto ao teor em matéria orgânica. Quelha dos Santos (1996).....	16
Tabela 2.4. Classificação dos solos quanto aos teores de P ₂ O ₅ e K ₂ O assimiláveis. Quelhas dos Santos (1996).....	18
Tabela 2.5. Valores de referência para alguns metais existentes nas normas do Canadá (<i>Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health</i> , (CCME, 2006).....	20
Tabela 3.1. Locais de amostragem em cada uma das zonas em estudo: Mina de Aljustrel, Mina de São Domingos e Mina do Lousal e Controlo.....	44
Tabela 4.1. Caracterização físico-química do solo relativamente aos parâmetros pH _(H₂O) , condutividade elétrica, matéria orgânica e capacidade de troca catiónica nas amostras de solos (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	57
Tabela 4.2. Resultados da análise granulométrica dos solos.....	59
Tabela 4.3. Caracterização físico-química do solo relativamente aos parâmetros fósforo e potássio assimiláveis e azoto Kjeldahl (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	60
Tabela 4.4. Resultados obtidos para o As nas diferentes frações analisadas (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	62
Tabela 4.5. Resultados obtidos para o Cu nas diferentes frações analisadas (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	63
Tabela 4.6. Resultados obtidos para o Pb nas diferentes frações analisadas (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	65

Tabela 4.7. Resultados obtidos para o Zn nas diferentes frações analisadas (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	66
Tabela 4.8. Coeficientes de correlação de Pearson calculados entre as principais propriedades físico-químicas dos solos analisados e os seus teores em elementos traço nas diferentes frações: total, efetivamente biodisponível e totalmente biodisponível. As correlações marcadas a vermelho são significativas para um nível de significância $P < 0,05$ (n = 57).....	68
Tabela 4.9. Resultados obtidos nas amostras de alfaces (<i>Lactuca sativa</i>) nos elementos As, Cu, Pb e Zn (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	70
Tabela 4.10. Resultados obtidos nas amostras de coentros (<i>Coriandrum sativum</i>) nos elementos As, Cu, Pb e Zn (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	71
Tabela 4.11. Resultados obtidos nas amostras de couves (<i>Brassica olerácea</i>) nos elementos As, Cu, Pb e Zn (média ± desvio, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).....	72
Tabela 4.12. Coeficientes de correlação de Pearson calculados entre as principais propriedades físico-químicas dos solos, os seus teores em elementos traço nas diferentes frações: total, efetivamente biodisponível e totalmente biodisponível, e os teores em elementos traço nos vegetais. As correlações marcadas a vermelho são significativas para um nível de significância $P < 0,05$ (n=54 para os coentros e a couve e n=51 para a alface).....	75
Tabela 4.13. Coeficiente de transferência (TC = [planta]/[teor total no solo]) para as plantas <i>Lactuca sativa</i> , <i>Brassica olerácea</i> , <i>Coriandrum sativum</i>	78
Tabela 4.14. Coeficiente de bioacumulação (CB = [planta]/[teor efetivamente biodisponível no solo]) para as plantas <i>Lactuca sativa</i> , <i>Brassica olerácea</i> , <i>Coriandrum sativum</i>	79
Tabela 4.15. Estimativa da ingestão diária dos elementos traço (média ± desvio-padrão, n=3).....	81

ABREVIATURAS E SIGLAS

As	Arsénio
CE	Condutividade eléctrica
CTC	Capacidade de Troca Catiónica
Cu	Cobre
CVS	Complexo vulcânico sedimentar
CT	Coeficiente de Transferência
CB	Coeficiente de Bioacumulação
DAM	Drenagem Ácida da Mina
EDM	Empresa de Desenvolvimento Mineiro
EID	Estimativa Ingestão Diária
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
<i>e.g.</i>	Abreviatura do latim <i>exempli gratia</i> , significa “por exemplo”
ESAB	Escola Superior Agrária de Beja
EUA	Estados Unidos da América
FPI	Faixa Piritosa Ibérica
IGM	Instituto Geológico e Mineiro
ISO	Organização Internacional de Normalização (do Inglês <i>International Organisation for Standardisation</i>)
MO	Matéria Orgânica
Pb	Chumbo
UE	União Europeia
Zn	Zinco
ZSP	Zona Sul Portuguesa

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Na Faixa Piritosa Ibérica (FPI), em particular em Portugal, a exploração mineira foi uma atividade importante para o desenvolvimento socioeconómico da região durante os séculos XIX e XX. Após intensa atividade extrativa até meados do século XX, a maioria das minas da FPI foram encerradas sem qualquer tipo de planeamento e implementação de programas de minimização dos impactos ambientais (Santos *et al.*, 2011).

De facto, apesar dos evidentes benefícios económicos e sociais, a exploração mineira está, muitas vezes, associada a problemas ambientais. Como resultado deste tipo de exploração existem na área diferentes tipos de escombreliras, algumas de grande volume e extensão, com elevadas concentrações de metais/metaloídes, pH ácido e baixos teores em água disponível, matéria orgânica e nutrientes. Por outro lado, a contínua oxidação dos sulfuretos existentes em algumas destas escombreliras e consequente geração de efluentes mineiros de drenagem ácida representa um risco acrescido pela potencial dissolução de fases sólidas e libertação de elementos químicos que podem levar à contaminação de águas, sedimentos e solos (Santos *et al.*, 2011). Por este motivo, os solos nas imediações das explorações mineiras poderão conter teores anormalmente elevados de elementos potencialmente tóxicos. Esta situação ocorre nos solos “obviamente” contaminados, desprovidos de qualquer tipo de vegetação, mas também naqueles que as populações locais utilizam para uso agrícola na produção de culturas para consumo humano. De facto, as populações que se fixaram junto às explorações mineiras deram origem ao desenvolvimento de pequenas aldeias ou vilas, tendo estabelecido pequenas hortas junto às suas residências que, por vezes, tinham por base solos ou escombreliras potencialmente contaminadas com os mesmos metais que eram explorados nas minas.

O solo é a base da cadeia alimentar terrestre e a sua qualidade um fator crucial para a produção de alimentos seguros e de alta qualidade (Franz, 2008; Ajmone-Marsan e Biasioli, 2010; Luo *et al.*, 2011). Os elementos-traço estão presentes naturalmente nos solos e em sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos, mesmo que não haja perturbação antrópica no ambiente. Alguns destes elementos traço são considerados essenciais, pois contribuem positivamente para a agricultura e, eventualmente, para a saúde humana, enquanto outros são considerados tóxicos. Porém, mesmo os elementos essenciais podem, sob determinadas

condições específicas, causar impactes negativos em ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes do solo e da água (Guilherme *et al.*, 2005) e, por sua vez, contaminantes de culturas utilizadas na alimentação humana.

Devido à sua capacidade de acumulação de elementos potencialmente tóxicos, as plantas podem representar um risco para os animais e seres humanos que os consomem (Madejón *et al.*, 2011; Intawongse e Dean, 2006). Após a sua absorção a partir do solo, os elementos podem ser transferidos para o interior da planta (translocação) ou podem ficar retidos nas raízes, como acontece em algumas plantas que conseguem evitar a sua acumulação.

É importante, por isso, avaliar a influência da actividade mineira e da eventual contaminação desses solos com elementos traço potencialmente tóxicos (*e.g.* As, Cu, Pb e Zn), nos alimentos neles produzidos. Esses alimentos poderão acumular determinados elementos a níveis que excedam os padrões e os níveis de ingestão diária admissíveis para os seres humanos, considerados como limites críticos.

A avaliação da qualidade ou aptidão de um solo para uso agrícola, relativamente aos teores dos elementos traço carece de definição de valores-limite de referência. Existe um completo vazio legal, quer a nível nacional, quer a nível Comunitário.

Relativamente aos teores dos elementos traço nos produtos cultivados nas hortas ou os valores da Estimativa de Ingestão Diária (EID) de determinado elemento traço verifica-se que, quer em Portugal quer a nível Comunitário, os documentos existentes são insuficientes para poderem ser utilizados neste estudo. A nível Comunitário existe o Regulamento (CE) N.º 1881/2006 da Comissão de 19 de Dezembro de 2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios, onde apenas podemos encontrar valores estabelecidos para teores máximos admissíveis para o Pb. A comparação dos teores de elementos traço nos solos e produtos hortícolas, bem como os valores de EID, poderá ser feita com valores regulamentados noutros Países.

1.2. Objetivos

O trabalho desenvolvido nesta tese pretende alcançar os seguintes objetivos:

Objetivo geral: Avaliar o impacto das atividades mineiras desenvolvidas sobre o sector Português da Faixa Piritosa Ibérica (Baixo Alentejo), em algumas culturas utilizadas na alimentação humana produzidas em solos situados nas imediações dessas minas.

Objetivos específicos:

- Avaliar as condições nutricionais e os teores totais em elementos traço (As, Cu, Pb e Zn) nos solos situados nas imediações das minas de Aljustrel, Mina de São Domingos e Mina do Lousal, utilizados pela população para produção de culturas para a alimentação humana.
- Avaliar os teores em elementos traço na forma biodisponível nesses solos, utilizando metodologias de extração química;
- Avaliar os teores em elementos traço nas culturas utilizadas para a alimentação humana;
- Determinar a influência dos teores em elementos traço no solo, total e biodisponível, nos teores encontrados nas plantas;
- Avaliar os teores em elementos traço encontrados nas plantas com base nos níveis de ingestão diária admissíveis para os seres humanos

1.3. Organização do estudo

Numa primeira parte do trabalho foram seleccionados locais de amostragem situados em pequenas explorações agrícolas familiares, utilizadas para produção de culturas para alimentação humana, situadas nas imediações de minas historicamente importantes do sector Português da FPI. Foram seleccionados dezoito pontos de amostragem nas zonas mineiras de Aljustrel, Mina de São Domingos e Lousal. A amostragem contemplou solos e produtos hortícolas utilizados para consumo humano.

Foi efetuada a caracterização das principais propriedades físico químicas do solo, nomeadamente: pH, condutividade elétrica, textura, matéria orgânica, capacidade de troca catiónica, fósforo e potássio assimiláveis e azoto total (Kjeldahl). Nesta fase foram também

quantificados os teores em elementos traço que, previsivelmente, poderiam atingir valores elevados no solo (As, Cu, Pb e Zn). Esta quantificação foi feita contemplando o teor em metal nas suas diferentes fracções no solo: total, efetivamente e potencialmente biodisponível.

Foram ainda analisados os mesmos elementos traço nas três espécies de produtos hortícolas recolhidos nas mesmas explorações agrícolas: alface (*Lactuca sativa*), coentros (*Coriandrum sativum*) e couve (*Brassica oleracea*).

Os resultados obtidos foram avaliados, comparando os teores de elementos traço obtidos nos solos e nas plantas com valores regulamentados, bem como relacionando a concentração de elementos traço existentes nas amostras de solos, total e biodisponível, com os teores encontrados nas plantas e com as restantes propriedades físico-químicas dos solos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Exploração mineira em Portugal

Portugal tem recursos geológicos duma diversidade e qualidade invejáveis. A exploração destes recursos remonta em Portugal ao período pré-romano (Cerveira, 1966 citado por Abreu, 2009), tendo constituído, em tempos, um contributo decisivo para o desenvolvimento económico e social de regiões particularmente desfavorecidas situadas muitas vezes no interior profundo do País, onde as alternativas de emprego são escassas ou nulas (Godinho, 2009). Atualmente, no que diz respeito a minérios metálicos, encontram-se ativas apenas três explorações mineiras (Neves Corvo, Aljustrel e Panasqueira), não significando que o sector mineiro tenha perdido relevância a nível nacional.

Atualmente, a maioria das minas da Faixa Piritosa Ibérica (FPI) estão abandonadas e apresentam elevados níveis de perigosidade ambiental (Oliveira *et al.*, 2002; Matos e Martins, 2006). Este tipo de indústria gera inúmeros impactos ambientais durante a exploração e após a sua desativação, mesmo quando as minas se encontram inativas há vários séculos. Os principais cenários de impacte ambiental estão associados à exploração de estanho (Sn), tungsténio (W) e ouro (Au) no Norte do país, à exploração de minérios radioativos na zona Centro, e à exploração de sulfuretos polimetálicos na FPI, no Sul de Portugal (Esteves, 2009).

Os problemas ambientais estão associados principalmente aos locais de deposição de resíduos - as escombreyras - podendo afetar diferentes tipos de meios recetores e, conseqüentemente, a generalidade do sistema natural envolvente. Segundo Favas (2008), as escombreyras são normalmente constituídas por materiais pouco aptos para o desenvolvimento das atividades biológicas e dos processos edáficos. Mesmo após a conclusão da atividade mineira estas condições adversas persistem durante muito tempo, devido aos baixos níveis de matéria orgânica e de nutrientes, instabilidade, elevada e periódica erosão, grande flutuação da temperatura superficial, condições de pH, etc., sem esquecer os elevados níveis de metais pesados e metalóides que se podem encontrar nos solos onde se encontram depositadas estas escombreyras.

De acordo com Abreu *et al.*, (2009) e Taylor *et al.*, (1992), além da acumulação em escombreyras de produtos resultantes da extração e inerentes ao minério, a atividade mineira origina ainda a circulação de efluentes líquidos ricos em elementos potencialmente poluidores do ambiente. Desta forma, esta atividade é uma reconhecida fonte de contaminação do meio

abiótico, pois conduz à ocorrência de concentrações elevadas de elementos contaminantes a nível do solo, dos sedimentos e das águas, afetando, conseqüentemente, a vida vegetal e animal de toda a área.

Entre os impactos negativos mais significativos das explorações de pirites está a contaminação dos corpos hídricos superficiais pelos efluentes mineiros de drenagem ácida com elevadas concentrações em metais, os quais têm origem na oxidação de sulfuretos existentes nestes resíduos acumulados à superfície (Ferreira da Silva *et al.*, 2005; Ferreira da Silva *et al.*, 2006; Álvarez-Valero *et al.*, 2008; Alvarenga, 2009). A Drenagem Ácida de Minas (DAM) pode ser definida como a solução ácida gerada, quando sulfuretos presentes nos resíduos da atividade mineira são oxidados em presença de água. A oxidação de sulfuretos que pode dar origem à formação de DAM, é um processo natural acelerado pela movimentação de materiais sólidos no decurso de lavra e de beneficiação. As atividades de escavação e desmonte de rochas alteram as condições de permeabilidade ao ar, facilitando o contacto do oxigénio com a superfície do material reativo (Teixeira, 2007). Os sulfuretos são minerais compostos por enxofre no seu estado de oxidação natural mais baixo (S^{2-}), metais (*e.g.* ferro) e/ou semi-metais (*e.g.* arsénio) (Sengupta, 1993). Quando oxidados originam ambientes muito ácidos que promovem a solubilização dos restantes constituintes destes minerais (metais e/ou semi-metais). Antes do início das atividades mineiras, a pirite não causa efeitos muito graves em termos ambientais visto que a sua exposição ao ar e à água é muito reduzida, pelo que não há condições propícias à sua oxidação. O processo de oxidação requer oxigénio, proveniente do ar, e água, que atua como reagente, como meio onde se desenvolvem as reações e como elemento de transporte dos produtos formados (Alvarenga, 2009).

Segundo Matos e Martins (2006), as explorações mineiras da FPI, à exceção da mina de Neves Corvo, apresentam impactes ambientais significativos, sobretudo ao nível da rede hidrográfica. A ribeira de São Domingos, afluente do rio Chança (São Domingos) e as ribeiras do Roxo (Aljustrel), de Corona (Lousal) e de Grândola (Caveira), constituem os cursos de água que se encontram mais afetados pela drenagem não controlada de efluentes ácidos provenientes das respetivas áreas mineiras. Os troços da rede hidrográfica situados a jusante destes centros mineiros encontram-se afetados em vários quilómetros com águas de pH ácido (<4) e elevada condutividade.

Esta preocupação conduziu à necessidade de formular processos de monitorização e de hierarquização do impacte ambiental, visando a reabilitação dos locais mais problemáticos (Carvalho, 2011).

A empresa EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A., é responsável pelo conjunto de intervenções de reabilitação de antigas áreas mineiras. Foram executados estudos de caracterização e de reabilitação ambiental das áreas mineiras, encontrando-se já concluído o projeto de reabilitação da mina de Aljustrel e, em fase de estudo, os casos de São Domingos, Lousal e Caveira (Matos e Martins, 2006). Os modelos de intervenção propostos pela empresa privilegiam a remoção e concentração de escombros, o isolamento superficial das escombrelas principais através de valas perimetrais e da sua cobertura com terra vegetal, o controle de efluentes ácidos através da construção de bacias de evaporação e de zonas húmidas artificiais (*wetlands*) e o fecho das galerias e poços (Matos e Martins, 2006; Alvarenga, 2009).

2.2 Faixa Piritosa Ibérica

A Faixa Piritosa Ibérica, situada na região do Baixo Alentejo (Figura 1), ocupa uma vasta área da região Sudoeste da Península Ibérica, estendendo-se por uma faixa de aproximadamente 250 km de comprimento e 35 km de largura entre Sevilha (Espanha) e as proximidades de Grândola em Portugal (Schermerhorn *et al.*, 1987).

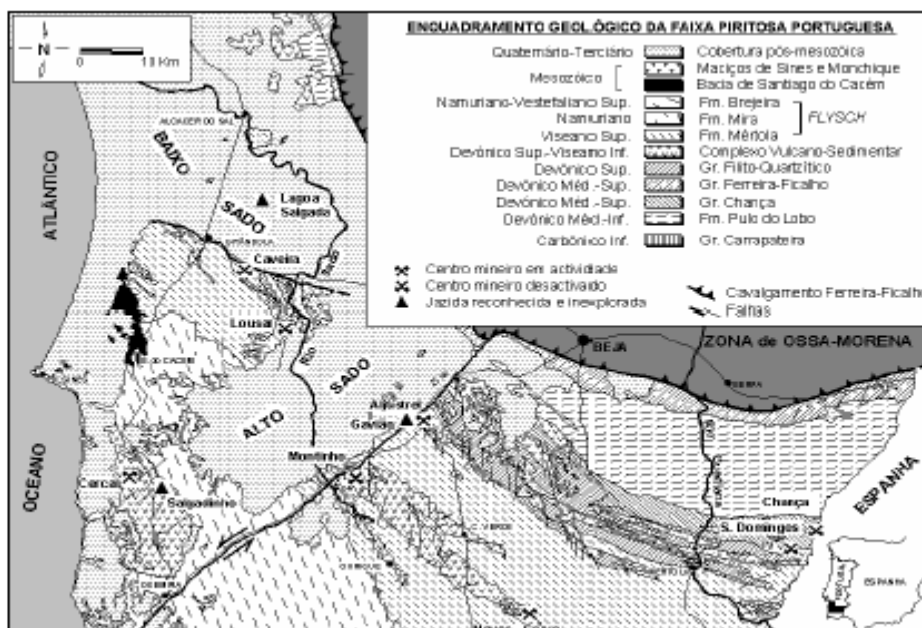


Figura 2.1. Faixa Piritosa Portuguesa (Matos *et al.*, 2006).

A Faixa Piritosa Ibérica forma a maior parte da Zona Sul Portuguesa (ZSP) do segmento Ibérico da Faixa Varisca (Barriga, 1997). Com cerca de cinco mil anos de atividade extrativa é considerada uma das maiores regiões mineiras europeias pelo elevado número de jazigos de sulfuretos maciços polimetálicos, constituindo a principal província metalogenética do sudoeste peninsular associado ao Complexo Vulcano Sedimentar (CSV) ((Matos *et al.*, 2010, Matos e Martins, 2006). A presença de cerca de 90 jazigos de pirite confere à FPI um estatuto de província metalogenética de sulfuretos maciços vulcanogénicos de classe mundial, na qual merece destaque a Mina de Neves-Corvo pelos seus elevados teores em cobre (Cu), zinco (Zn) e estanho (Sn) (Martins e Carvalho, 2007).

A existência de numerosas ocorrências de minérios de Cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn) na FPI foi certamente determinante no modo de vivência das populações, tendo existido mineração desde o Calcolítico (Idade do Cobre). Durante o Império Romano foram intensamente explorados vários jazigos de sulfuretos como São Domingos, Aljustrel e Caveira, sobretudo na sua parte mais superficial, marcados pela existência de *chapéus de ferro* ou *gossans*. No seguimento da revolução industrial do séc. XIX reinicia-se a exploração de sulfuretos, extraindo-se grandes volumes de minério com vista à obtenção do cobre. Em Portugal, a mineração operada em São Domingos e Aljustrel estende-se posteriormente, durante o início do séc. XX, às minas de Lousal e Caveira situadas no sector noroeste da FPI (Matos *et al.*, 2002 citado por Martins e Carvalho, 2007).

2.2.1.Mina de Aljustrel

A mina de Aljustrel forma um dos principais centros mineiros da FPI, constituindo parte integral e fundamental da história do concelho de Aljustrel. A exploração mineira desempenha um papel importante na sua economia, mas a sua importância já foi muito maior. As minas chegaram a empregar dois mil operários, levando ao crescimento de uma pequena vila rural, tendo sido criados diversos bairros para albergar os operários por iniciativa da empresa mineira (S. João, Valdoca, Algarès, Sta. Bárbara, Plano) (Luís, 2007).

A mina de Aljustrel localiza-se no concelho de Aljustrel, distrito de Beja, região do Baixo-Alentejo. A trinta e seis quilómetros de Beja, a capital de distrito, o concelho de Aljustrel está limitado pelos municípios de Santiago do Cacém, Ferreira do Alentejo e Beja a

oeste e norte respectivamente e pelos municípios de Castro Verde e Ourique a sudeste e sudoeste.

A ocupação desta zona pelos fenícios (Idade do Cobre) indica que, já na altura, se exploravam os recursos minerais em Aljustrel. Mais tarde, os Romanos instalaram-se na zona, formando o povoado de Vipasca, período de tempo em que exploraram a mina a que chamaram *Metalum Vispascensis* (Colaço, 2007; Guimarães, 2012).

A atividade mineira em Aljustrel foi então interrompida, só tendo sido retomada no Séc. XIX, no seguimento da revolução industrial, tendo-se desenvolvido de forma descontínua durante o Séc. XX (Alvarenga, 1997; 2009; Matos e Martins, 2006).

A mineração moderna iniciada em meados do século XIX explorava inicialmente o ferro (Fe) e o enxofre (S) da pirite. Nos anos 60 foram descobertos os depósitos de Feitais e de Algares e em meados dos anos 80, com a crise do mercado da pirite, o foco da mineração mudou para o cobre, inspirado pela descoberta dos depósitos de Sn e Cu da mina de Neves-Corvo. A cotação baixa do metal, problemas de ordem técnica na lavaria e de reconhecimento de jazigos levaram à suspensão dos trabalhos. Desde então, a mineração de Aljustrel tem tido momentos de altos e baixos no que toca ao sucesso da exploração dos seus recursos minerais (Owen e Chilcott, 2007)

O couro mineiro congrega diversos núcleos de exploração associados a diferentes massas de minério, nomeadamente as minas de Algares, S. João, Moinho e Feitais.

Atualmente, a concessão da mina pertence à empresa Almina-Minas do Alentejo, S.A. que se dedica à produção de concentrados de Cu e Zn.

2.2.2.Mina do Lousal

A região mineira do Lousal localiza-se na freguesia de Azinheira de Barros, no concelho de Grândola. Esta área é limitada a sul pelo concelho de Santiago do Cacém, a norte pelo concelho de Alcácer do Sal, a este pelo concelho de Ferreira do Alentejo e a oeste pelo oceano Atlântico (Tinoco *et al.* 2001).

O depósito de pirite desta mina foi descoberto em 1900, estando ativa até 1988, tendo como principal proprietário a companhia *Mines et Industries S.A*, pertencente ao grupo SAPEC (Tinoco *et al.*, 2001), empresa que explorou esta mina desde 1936 (Matos e Relvas, 2006). O chapéu de ferro das massas sul e extremo sul descobertas em 1882, bem como as zonas de enriquecimento supergénico das massas oeste, central sul e extremo sul, foram exploradas essencialmente para cobre até à década de vinte (Matos e Relvas, 2006; Matos e

Oliveira, 2003). Posteriormente, na década de trinta, a exploração da mina decorreu de forma mais intensa, consequência do interesse económico significativo pelo uso das pirites como matéria-prima para o fabrico de ácido sulfúrico. A empresa SAPEC inicia a produção de superfosfatos na sua unidade fabril do Barreiro, sendo, a par com Companhia União Fabril (CUF), o principal destino das pirites exploradas no Lousal (Matos e Oliveira, 2003).

Na década de 60 e início de 70 a exploração anual foi de 230000 e 250000 toneladas de minério (cerca de 45% de enxofre e 0,7% de cobre) (Matos e Relvas, 2006; Matos e Oliveira, 2003).

A mineralogia das massas de minério existentes no Lousal é complexa. Segundo a frequência com que se apresentam os minerais nas massas, podemos separá-los em dois grupos: principais e secundários. Entre os principais encontram-se a pirite (FeS_2) que é o sulfureto predominante do Lousal, a calcopirite, a galena e a blenda. Entre os minerais secundários encontram-se a pirrotite, amarcassite, a bornite, a tetraedrite, a arsenopirite, a cobaltite, o ouro nativo e a magnetite (Teixeira, 2007).

Atualmente, estas minas estão inativas, tendo sido objeto de um programa de desenvolvimento integrado em que o objetivo é a regeneração económica e social do Lousal, com uma forte componente cultural. A Fundação *Frederic Velge*, a SAPEC e a Câmara Municipal de Grândola são as promotoras e gestoras do projeto RELOUSAL (Programa de Revitalização e Desenvolvimento Integrado do Lousal) que inclui a criação de infraestruturas turísticas, como por exemplo o museu Mineiro do Lousal (Tinoco *et al.*, 2001).

2.2.3 Mina de São Domingos

Situada no Baixo Alentejo, a 17 km de Mértola, esta antiga e bem conhecida mina foi explorada para extração de cobre e enxofre durante mais de cem anos, até 1966, quando encerrou após esgotamento do minério. A mineralização de São Domingos, rica em sulfuretos, principalmente pirite, galena, esfalerite, calcopirite e arsenopirite, foi explorada desde os tempos pré-Romanos e Romanos para prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu) a partir do *gossan*. (Figueiredo *et al.* 2006).

No século XIX, mais especificamente em 1858, tem início a exploração da mina pela companhia *Manson and Barry* tendo sido extraídos cerca de 25 milhões de toneladas de minério (Matos e Martins, 2006).

Mais tarde, principalmente durante o século XX, a exploração incidiu nos sulfuretos maciços de Cu com teores elevados de arsénio (As), zinco (Zn) e chumbo (Pb) (Quental *et al.*, 2002; Figueredo *et al.*, 2006; Abreu *et al.*, 2009).

Os registos conhecidos sobre a atividade secular da mina permitem estimar em vários milhões a tonelagem de minério extraído, tanto a céu aberto, como através de um extenso sistema de galerias, incrementando assim a volumetria do material retirado à Serra de São Domingos (Figueiredo *et al.* 2006). Segundo Quental (2002), o minério útil explorado constituiu apenas uma pequena parte do volume de rochas extraído, os restantes materiais, também ricos em elementos químicos potencialmente contaminantes e em sulfuretos ficaram depositados em escombrelas próximas do local de extração. A meteorização destes materiais, e conseqüente mobilização dos elementos contidos nas fases sólidas, contribui, ainda hoje, para a contaminação dos solos e das águas da região (Abreu *et al.*, 2009; Quental *et al.*, 2002).

Não admira, pois, que a exploração mineira tenha alterado significativa e gravosamente a paisagem enquadrante e que, face à movimentação de geomateriais ricos em elementos poluentes e tóxicos, configure uma preocupação de natureza ambiental cuja envergadura impõe um amplo, diversificado e cuidadoso estudo (Figueiredo *et al.* 2006). A atividade extrativa ao longo do tempo gerou diferentes tipos de resíduos, desde materiais do *gossan*, rochas encaixantes, escórias romanas e modernas, cinzas metalúrgicas e britados e blocos de pirite (Álvarez-Valero *et al.*, 2008).

2.3. Avaliação da qualidade do solo

O solo é a base da cadeia alimentar terrestre sendo a sua qualidade um fator crucial para a produção de alimentos seguros e de alta qualidade (Costa, 1999; Franz, 2008; Vrščaj *et al.*, 2008; Ajmone-Marsan e Biasioli, 2010; Luo *et al.*, 2011). Serve de suporte para todos os seres vivos, e na sua constituição predominam a matéria mineral, a matéria orgânica, a água e o ar. Os solos são constituídos por três fases: sólida (matriz), líquida (solução do solo) e gasosa (atmosfera do solo). A matriz é constituída pelas substâncias minerais e pela matéria orgânica (Dinis, 2007).

Os problemas ambientais provocados pelas escombrelas existentes nas zonas em estudo devem-se, por um lado, à facilidade com que podem ser erodidas e lixiviadas e, por outro, aos mecanismos de dispersão dos seus materiais que, desta forma, podem depositar-se na envolvente mais ou menos próxima, afectando os sistemas ambientais em geral, e os solos em particular. O impacto no solo, resultante de operações mineiras, reflecte-se essencialmente na sua contaminação e na perda da qualidade de solo arável. Favas (2008), refere que a acidificação do solo bem como a sua contaminação por metais pesados, resultante da circulação de águas ácidas ou da deposição de poeiras contendo sulfuretos, são os aspectos mais preocupantes e aqueles que mais se podem agravar com o abandono da exploração mineira.

Por sua vez, a contaminação dos solos levanta, entre outras, as questões da biodisponibilidade dos elementos poluentes para serem absorvidos pelas plantas e a sua incorporação nas cadeias tróficas.

2.3.1. Composição e propriedades do solo

As propriedades físicas e químicas do solo determinam a sua qualidade. As propriedades físicas, como sejam a densidade, a textura e a estrutura influenciam o seu arejamento, permeabilidade, infiltrabilidade e capacidade de retenção de água. Para além das propriedades físicas, apresenta também variadas propriedades químicas como o pH, a capacidade de troca cationica, a percentagem de matéria orgânica, o potencial redox e o conteúdo em óxidos de ferro, alumínio e manganês (Elis e Mellor, 1995; Gerrard, 2000). As propriedades químicas estão relacionadas com as concentrações dos constituintes orgânicos e

inorgânicos, que determinam características como sejam a fertilidade do solo, a atividade biológica, o grau de poluição, a salinidade e a corrosividade, as quais também podem ser quantificadas e relacionadas com a qualidade do solo (Alloway, 1995).

Os constituintes e as propriedades físico-químicas mais importantes que afectam o comportamento e disponibilidade de metais no solo são aqueles que condicionam, de alguma forma, a adsorção dos metais da fase líquida pela fase sólida. Estes constituintes e propriedades controlam, assim, as concentrações de iões metálicos e complexos na solução do solo, exercendo uma grande influência sobre a sua absorção pelas raízes das plantas (Gerrard, 2000).

Seguidamente, é feita uma descrição sumária de algumas das propriedades físico-químicas acima mencionadas e da sua influência na partição de elementos-traço entre a matriz sólida e a solução do solo, bem como algumas propriedades relevantes para o estado nutricional do solo.

2.3.1.1. pH

O pH do solo refere-se à concentração de protões (H^+) presentes na solução do solo, que está permanentemente em equilíbrio com as partículas do solo carregadas negativamente, ou seja, com o complexo de troca do solo (Alloway, 1995). A medida de pH é considerada um elemento de avaliação fundamental na caracterização de solos devido à influência sobre a disponibilidade de nutrientes e a actividade microbiana. Ao influenciar o estado de determinados nutrientes, o pH interfere com o grau de assimilação destes pelas plantas e com a produtividade do solo. Neste sentido, o grau de acidez pode condicionar a toxicidade de determinadas substâncias, ao facilitar a sua assimilação (Favas, 2008). A influência do pH sobre a disponibilidade dos nutrientes para as plantas é exercida através do seu efeito sobre a solubilidade desses nutrientes. Geralmente, os metais tendem a formar catiões em solução (como por exemplo o cádmio (Cd^{2+}) ou o zinco (Zn^{2+})) apresentando maior mobilidade para valores de pH baixos, devido à competição entre o catião metálico e o ião H^+ pelas superfícies reativas do solo (neste caso, superfícies de carga negativa) (Alloway, 1995; Rodrigues, 2005).

A classificação dos solos quanto ao pH pode ser feita de acordo com Quelhas dos Santos (1996), conforme tabela 1.

Tabela 2.1. Classificação dos solos quanto ao pH (H₂O). Quelha dos Santos (1996)

pH do solo	Designação
<4,5	Muito ácido
4,6 – 5,5	Ácido
5,6 – 6,5	Pouco Ácido
6,6 – 7,5	Neutro
7,6 – 8,5	Pouco alcalino
8,6 – 9,5	Alcalino
>9,5	Muito alcalino

2.3.1.2. Salinidade

A condutividade eléctrica de um solo dá-nos a indicação da quantidade de sais solúveis existentes nesse solo e é, por esse facto, uma medida indirecta da sua salinidade. Os solos salinos contêm grandes quantidades de sais solúveis, normalmente cloretos e sulfatos de sódio, cálcio, magnésio e potássio.

A salinidade, embora mais rigorosamente devesse ser medida no extrato de saturação do solo avalia-se de modo muito mais cómodo, através da condutividade eléctrica (Tabela 2.2.) (expressa normalmente em mS/cm) em suspensões de solo em água destilada de 1:5 (Quelhas dos Santos, 1996).

Tabela 2.2. Classificação dos solos quanto à condutividade eléctrica (Varenes, 2003).

Classificação do solo	Condutividade eléctrica dS m ⁻¹ a 25°C	
	No extrato saturado	No extrato 1:2
Não salino	0 – 2	< 0,40
Muito pouco salino	2 – 4	0,40 – 0,8
Pouco salino	4 – 8	0,81 – 1,60
Moderadamente salino	8 – 12	1,61 – 2,40
Fortemente salino	12 – 16	2,41 – 3,20
Muito fortemente salino	> 16	> 3,20

A solução do solo, quer seja em consequência da sua própria origem (salinidade primária), quer seja devido a uma acumulação de iões provenientes dos fertilizantes, em particular dos adubos, ou da água de rega (salinidade secundária), pode sofrer aumentos de pressão osmótica, os quais se vão refletir num abaixamento do potencial osmótico. Quando este se tornar inferior ao potencial osmótico da planta, esta poderá deixar de absorver água e a maioria dos nutrientes (Quelhas dos Santos, 1996), condicionando o seu crescimento pela falta de água, falta de nutrientes e, também, por desequilíbrios entre estes, podendo provocar toxicidade iónica específica (sódio e boro).

2.3.1.3. Matéria Orgânica

A matéria orgânica é um dos constituintes mais importantes do solo pois influencia a sua estrutura, capacidade de troca catiónica e de retenção de água. A fração ativa da matéria orgânica do solo é designada por húmus e corresponde à fração mais resistente à decomposição (Costa, 2004). O conteúdo em matéria orgânica é, tal como a capacidade de troca iónica, uma propriedade com grande influência na produtividade de um solo, ao constituir uma importante fonte de nutrientes. A formação de complexos coloidais argilo-húmicos favorece a adsorção de elementos nutritivos minerais e aumenta a capacidade de retenção de água no solo. Além disso, constitui um bom meio de cultura para os microrganismos edáficos, cuja actividade é fundamental no processo de reciclagem dos elementos minerais (Costa, 2004). A quantidade e o tipo de matéria orgânica podem variar consideravelmente em diferentes solos (Alloway, 1995).

Häni (1994) sustenta que a presença de matéria orgânica num solo é benéfica no combate à erosão pois, ao promover a agregação das partículas constituintes do solo gera um menor arrastamento das mesmas. Este autor refere ainda o aumento da capacidade de troca catiónica do solo devido ao aumento do teor de matéria orgânica, uma vez que esta possui maioritariamente locais de carga negativa. Desta forma, a presença deste constituinte no solo deveria ser propícia à imobilização de alguns contaminantes, nomeadamente, quando estes apresentam carga positiva.

Em solos ricos em matéria orgânica, os iões metálicos presentes na superfície dos minerais ligam-se à matéria orgânica do solo formando complexos estáveis. Porém, o arsénio, pelo facto de ter um comportamento químico diferente dos metais, uma vez que se trata de um semi-metal, não consegue estabelecer ligações com a superfície dos óxidos e oxi-hidróxidos

de ferro tornando-se mais móvel no solo com o aumento do pH ou do teor em matéria orgânica (Bauer e Blodau, 2006; Wang e Mulligan, 2006).

Favas (2008), salienta que a matéria orgânica desempenha um papel muito importante no transporte (e subsequente lixiviação) e na acumulação de íons metálicos, presentes nos solos, formando com os metais quelatos com estabilidades distintas, e na utilização destes pelas raízes das plantas.

Bendfeldt (1999) citado por Favas (2008) utiliza, expressamente, o conteúdo em matéria orgânica, juntamente com o azoto mineralizável e a estabilidade estrutural como variáveis chave para determinar a qualidade de solos mineiros, salientando que, em solos mineiros jovens, a capacidade de troca catiónica é fortemente influenciada pelo conteúdo em matéria orgânica.

A classificação do solo quanto ao teor em matéria orgânica pode ser feita de acordo com Quelhas dos Santos (1996) conforme Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Classificação dos solos quanto ao teor em matéria orgânica. Quelha dos Santos (1996)

% de matéria orgânica		Classificação
Solos ligeiros	Solos médios e pesados	
< 0,5	< 1,0	Muito baixo
0,6 - 1,5	1,1 - 2,0	Baixo
1,6 - 5,0	2,1 - 7,0	Médio
5,1 - 10,0	7,1 - 15,0	Alto
> 10,0	> 15,0	Muito alto

2.3.1.4. Capacidade de troca catiónica (CTC)

A CTC é uma característica de grande importância para a retenção de nutrientes e de água (Quelhas dos Santos, 1996). Indica a capacidade do solo para reter íons carregados positivamente, ou a sua capacidade para trocar catiões com a solução do solo. A troca catiónica caracteriza-se por ser um processo reversível, estequiométrico e seletivo, uma vez que se verifica uma preferência por parte do adsorvente para certos íons presentes na solução. Os íons do solo mais vulgarmente envolvidos em troca catiónica são o cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) potássio (K^+) e sódio (Na^+) (Alloway, 1995; Rodrigues, 2005). A maioria dos metais da solução do solo encontra-se na forma catiónica e, portanto, a sua adsorção depende da

densidade de cargas negativas existentes na matriz sólida. A matéria orgânica do solo também tem um importante contributo para a CTC devido à sua elevada capacidade de adsorção (Alloway, 1995). A CTC pode ser usada como um bom indicador do potencial de retenção de catiões nos solos e pode também fornecer informações importantes sobre o estado do solo e o seu potencial para a retenção ou lixiviação de contaminantes (Rodrigues, 2005).

Melo *et al.* (2000), referem que em solos com elevada CTC há diminuição da mobilidade dos metais pesados no perfil do solo, uma vez que os mesmos são adsorvidos nos pontos de troca catiónica. Há que considerar, contudo, que os metais adsorvidos estão em equilíbrio com os metais na solução do solo. Por outro lado, se a concentração de metais for maior do que a CTC, o excesso ficará disponível para a percolação no perfil do solo, se não houver outro mecanismo disponível para a sua imobilização.

2.3.1.5. Azoto, Fósforo e Potássio

O azoto, o fósforo e o potássio constituem o grupo dos chamados macronutrientes principais, isto é, os nutrientes que, de um modo geral, são necessários às plantas em maiores quantidades e que, quase sempre, é necessário aplicar aos solos sob a forma de adubos (Alvarenga, 1997).

O azoto é o nutriente que mais limita o crescimento vegetal e pode encontrar-se no solo na forma orgânica (cerca de 95%) ou na forma mineral (aproximadamente 1 a 3%), que diz respeito principalmente ao ião amónio fixado nos minerais argilosos (Schroth e Sinclair, 2003; Varennes, 2003). As formas de azoto mais usualmente assimiladas pelas plantas são o ião nitrato (NO_3^-) e o ião amónio (NH_4^+).

O fósforo é o segundo elemento que mais limita a produção vegetal. Normalmente, nos ecossistemas naturais, os teores de fósforo são baixos, encontrando-se em formas pouco disponíveis para as plantas, ou adsorvido ou precipitado.

Em relação ao potássio, este é normalmente o nutriente mais abundante no solo, embora possam ocorrer grandes variações nos teores ou disponibilidades nos diferentes solos. Nos ecossistemas naturais, o potássio pode perder-se por lixiviação, erosão e escoamento superficial, podendo estas perdas ser compensadas pela meteorização dos minerais primários.

O fósforo e potássio assimiláveis significam a quantidade de fósforo e potássio que podem ser absorvidos pelas plantas, podendo os seus teores no solo ser classificados de acordo com a Tabela 2.4. (Quelhas dos Santos, 1996).

Tabela 2.4. Classificação dos solos quanto aos teores de P_2O_5 e K_2O assimiláveis. Quelhas dos Santos (1996).

Teores de P_2O_5 ou de K_2O	Apreciação
< 25	Muito baixo
26 -50	Baixo
51 -100	Médio
101 – 200	Alto
200	Muito alto

2.3.2. Elementos-traço

O termo “elemento-traço” tem sido usado para definir metais que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 1 g kg^{-1} (Sparks, 1995 citado por Silva, 2006).

Na designação química de metais pesados incluem-se uma série de elementos químicos que, na sua forma elementar, apresentam como característica comum ter uma densidade igual ou superior a 5 ou 6 g/cm^3 ou possuir um número atômico superior a 20 (Prasad, 2004).

São classificados também como semimetais, ou metalóides, aqueles elementos que possuem propriedades intermédias entre as dos metais e as dos não-metais, de que são típicos, entre outros, o arsênio (As) e o antimônio (Sb). No entanto, diversos autores têm criticado o uso do termo “metal pesado”, argumentando que o peso de um metal só por si não implica propriedades físico-químicas homogêneas, nem proporciona informação alguma acerca das suas funções biológicas ou do seu comportamento ambiental (Woolhouse, 1983; Favas, 2008).

Alguns destes metais pesados são nutrientes essenciais para as plantas (Cobre, Ferro, Manganês, Molibdênio, Zinco, e Níquel) sendo elementos constituintes de moléculas orgânicas ou desempenhando funções específicas no metabolismo, indispensáveis ao normal desenvolvimento das plantas embora em pequenas quantidades. Estes elementos são designados por micronutrientes essenciais (Varenes, 2003). Há ainda elementos benéficos para o crescimento e desenvolvimento de certas espécies vegetais em determinadas circunstâncias (Vanádio, Cobalto, Selênio, etc.) (Favas, 2008). Por outro lado, existem metais

pesados que não se consideram essenciais à vida, podendo constituir uma fonte potencial de poluição ambiental, sendo considerados “elementos potencialmente tóxicos” devidos às propriedades prejudiciais que apresentam, sobretudo se sofrerem bioacumulação (Martins *et al.*, 2011; Santana, 2010; González-Mendoza, 2008). É o caso dos elementos cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), e urânio (U), os quais não possuem função biológica determinada e apresentam a capacidade de substituir metais essenciais, com características químicas e configuração electrónica idênticas, podendo originar efeitos graves no funcionamento metabólico dos organismos (Favas, 2008).

Existem ainda muitos autores que preferem utilizar o termo “elemento vestigial” para designar genericamente aqueles elementos que podem causar efeitos biológicos em concentrações baixas (Favas, 2008).

A origem primária dos elementos-traço no solo é a rocha-mãe, uma vez que a maioria das rochas contém na sua composição grande número de metais. Nas últimas décadas, as atividades antropogénicas têm elevado, substancialmente, a concentração de alguns metais pesados em diversos ecossistemas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Esta contaminação é, não só, proveniente de atividade industriais e atividades mineiras, como é, também, resultante da presença destes elementos em pesticidas, fertilizantes e em resíduos de diversas origens utilizados na agricultura (Reichman, 2002; Mendez, 2009). A presença destes poluentes no solo constitui um grave risco ecológico, por causar deterioração da qualidade do solo e do ambiente em geral, podendo ser lixiviados e transportados para as águas subterrâneas e superficiais, apresentando risco para os organismos do solo e para as plantas, para além de haver possibilidade de transferência para a cadeia alimentar (Römkens *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010; Armelin *et al.* 2010).

A indústria mineira é considerada como uma das principais atividades industriais responsável pela entrada de metais pesados no ambiente (Pineda, 2004; Méndez, 2009).

No solo, os metais pesados podem estar presentes como iões livres ou disponíveis, ou estar sob a forma de compostos de baixa solubilidade, como óxidos, carbonatos e hidróxidos (Pineda, 2004).

Baird (2002) citado Guerra (2011), refere que, embora os metais pesados sejam considerados poluentes da água, solo e contaminantes de alimentos, podem também ser transportados de um lugar para outro por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre o material particulado. Dessa maneira, a contaminação do ambiente não se restringe apenas a áreas com elevada actividade industrial, mas estende-se a outros locais

distantes do foco inicial de poluição. Segundo Varennes (2003), os solos junto às minas, contaminados com os resíduos e escórias que podem conter níveis muito elevados de elementos traço, são fonte de contaminação do ambiente com esses elementos, os quais podem ser transportados a grandes distâncias, quer por intermédio das águas de lixiviação e escorrimento superficial, quer associados às partículas do solo.

Em Portugal, apenas se encontram fixados valores limite para a concentração de alguns metais pesados nos solos recetores de lamas de depuração em solos agrícolas (Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro e Lei de Bases do Ambiente - Lei nº 11/87, 1987), não existindo legislação referente à qualidade do solo, que indique valores máximos permitidos para os vários compostos do solo (Alvarenga, 2009; Favas, 2008). Devido a esta falta de legislação, são adotados em Portugal os critérios de qualidade utilizados em países como o Canadá (*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*). Na tabela 2.5. são apresentados alguns valores de referência para os metais totais para os diferentes usos do solo (*e.g.* uso agrícola, uso habitacional/recreacional, uso comercial, ou uso industrial) segundo a norma do Canadá (CCME, 2006).

Tabela 2.5. Valores de referência para alguns metais existentes nas normas do Canadá (*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*, (CCME, 2006).

Parâmetro (mg kg ⁻¹)	Ano de revisão ou publicação	Uso do solo			
		Agricultura	Habitacional/Parques	Comercial	Industrial
As	1997	12	12	12	12
Ba	2003	750	500	2000	2000
Cd	1999	1,4	10	22	22
Cr Total	1997	64	64	87	87
Cr (VI)	1999	0,4	0,4	1,4	1,4
Cu	1999	63	63	91	91
Pb	1999	70	140	260	600
Hg	1999	6,6	6,6	24	50
Ni	1999	50	50	50	50
Se	2002	1	1	3,9	3,9
Zn	1999	200	200	360	360

Os valores de referência estabelecidos pelas várias organizações internacionais para cada metal/metalóide são reportados à concentração total desse elemento no solo. Porém, nem

sempre a concentração total de um elemento no solo constitui o seu indicador de perigosidade mais correto. De facto, a concentração total do elemento pode não corresponder àquela que na realidade está disponível para ser absorvida pelos organismos, não sendo por isso, susceptível de provocar toxicidade e afectar a biodiversidade (Santos *et al.*, 2010). É consensual que a fitotoxicidade dos metais e metalóides no solo não depende da concentração total, mas sim da sua biodisponibilidade. Banat *et al.* (2005) referem que, a avaliação do comportamento dos metais pesados nos solos e a prevenção de riscos associados aos elementos potencialmente tóxicos exige a avaliação da disponibilidade e mobilidade dos mesmos.

2.3.2.1. Toxicidade dos elementos traço

Em relação à toxicidade dos elementos traço, podemos considerar o efeito tóxico provocado por metais pesados não essenciais que aparecem na natureza como poluentes, como sejam por exemplo o cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb), mas também o efeito tóxico resultante da presença de certos metais pesados, como o cobre (Cu) e o zinco (Zn), que são essenciais para o normal desenvolvimento das plantas, mas que, sob determinadas condições específicas e em concentrações elevadas, podem causar toxicidade quer para as plantas, quer para outros organismos e animais, incluindo o Homem (Hall, 2002; Spain *et al.*, 2003; Martin, 2000). Pinto e Ramos (2008), salientam ainda que a sua perigosidade decorre de que, uma vez presentes, não se degradam e permanecem no ambiente durante centenas de anos, afetando plantas, solos, águas e animais e sofrem ainda bioacumulação, ou seja, os organismos não são capazes de os eliminar e a sua concentração vai aumentando ao longo do tempo.

Os elementos traço considerados importantes poluentes ambientais são o arsénio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimónio (Sb) e zinco (Zn) (Tiller, 1989), sendo os metais Cd, Cu, Zn e Pb os mais perigosos, devido à sua toxicidade e potencial de bioacumulação (Chang *et al.*, 1984).

Vários elementos traço têm sido motivo de grande preocupação, devido aos seus efeitos sobre a produção agrícola e à sua potencial entrada na cadeia alimentar. O solo é a principal fonte destes elementos encontrados em plantas, sendo a sua acumulação nos solos um passo prévio para a absorção e translocação pela planta (Alloway, 1995, Lavado, 2006). De um modo geral, com o aumento do teor de elementos traço no solo, a quantidade disponível para as plantas também aumenta. No entanto, valores elevados de elementos-traço

em solos nem sempre implicam altas concentrações em culturas (Jones, 1991; Lavado, 2006). Um dos aspetos mais importantes que distingue os metais pesados de outros poluentes tóxicos, além da sua não biodegradabilidade, é que a toxicidade é fortemente controlada pelas propriedades físico-químicas do meio abiótico onde esse elemento se encontra e, também, pelas suas propriedades. Por exemplo, o estado de oxidação de alguns metais determina a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. A toxicidade dos elementos traço depende de diversos fatores: natureza do metal, forma tóxica existente, biodisponibilidade, solubilidade, mobilidade na planta, taxa de acumulação nos seres vivos, local de acumulação, posição do organismo na cadeia alimentar, entre outros (Martins e Mourato, 2008; Peijnenburg e Jager, 2003). Ao entrarem na cadeia alimentar, podem ser absorvidos pelo homem e poderão ser responsáveis por diversas doenças, tais como o cancro, entre outras (Martins *et al.*, 2011).

Para Martins *et al.*, (2011), os elementos-traço como o As e o Pb estão entre as substâncias mais tóxicas, necessitando de prioridade na monitorização e controle desses metais. Armelin *et al.*, (2010), dão o exemplo de alguns elementos como Cu(I), e o Pb(II) que tendem a ligar-se fortemente com o enxofre formando complexos estáveis. Neste caso, o elemento torna-se menos disponível para a planta, e em consequência disso ocorre um aumento da mobilidade do complexo, podendo fazer com que os metais sejam lixiviados, aumentando a concentração destes no solo, em profundidade, ou contaminando o lençol freático.

Por outro lado, a toxicidade dos metais não depende apenas da sua concentração, mas também da sua mobilidade e reatividade com outros componentes do ecossistema (Abollino *et al.*, 2002; Méndez, 2009).

2.3.2.2. Biodisponibilidade dos elementos traço no solo

Como já foi referido anteriormente, a toxicidade de um elemento traço está relacionada, para além de outros fatores, com a sua biodisponibilidade, isto é, com a sua presença em formas capazes de serem utilizadas por plantas ou organismos do solo (Varenes, 2003). A biodisponibilidade depende dos parâmetros biológicos relativos ao organismo em causa, e da forma química em que os elementos se apresentam (Armelin *et al.*, 2010). A “fração biodisponível”, de um metal é definida como a fração da concentração total, presente na solução do solo e na fase sólida do solo, que se encontra disponível ou acessível para qualquer organismo recetor, como por exemplo as plantas (Vig *et al.*, 2003; Meers *et al.*, 2007; Reichman, 2002).

Harmsen (2007) e Peijnenburg *et al.* (1997), referem que a biodisponibilidade de contaminantes no solo pode ser avaliada por duas vias complementares: (1) métodos químicos (ou seja, extração química), que permitem determinar a fração disponível para os seres vivos (2) métodos biológicos, em que se estuda os efeitos da exposição de organismos às condições do solo (acumulação, mortalidade, inibição do crescimento, etc.).

De acordo com Alvarenga (2009), os métodos químicos são desenvolvidos por forma a prever a quantidade de contaminante potencialmente utilizado pelo organismo. Os métodos biológicos expõem os organismos ao solo ou aos eluatos do solo, por forma a monitorizar os efeitos. Se se observar acumulação do contaminante e/ou efeitos (*e.g.* mortalidade, inibição do crescimento), é provável que exista biodisponibilidade de determinado(s) contaminante(s), mesmo que este(s) não consiga(m) ser quimicamente identificados (Alvarenga, 2009).

Nas plantas, o conceito de bioacumulação refere-se à incorporação de contaminantes e à sua acumulação no organismo, estando, alguns em formas mais susceptíveis de serem assimilados pelas plantas do que outros - fitodisponibilidade (Kabata-Pendias, 2000 citado por Méndez, 2009).

As diferentes propriedades físicas e químicas do solo, além dos factores biológicos, condicionam a solubilidade e especiação dos metais e metalóides e, portanto, a sua biodisponibilidade e fitotoxicidade. Resumidamente, a maioria dos metais é mais solúvel em solos ácidos e em ambientes com valores moderados de potencial redox. Também o conteúdo e o tipo de matéria orgânica do solo e a actividade microbiana influenciam a solubilidade dos metais e metalóides, assim como afectam a sua especiação (Favas, 2008).

Os factores que afetam a mobilidade e disponibilidade dos elementos traço no solo, são as características do solo como o pH, potencial redox, estado nutricional, capacidade de troca catiónica, presença de carbonatos, teor de matéria orgânica e sua composição, minerais de argila, textura, flora microbiana, natureza dos óxidos e hidróxidos de Fe/Mn/Al, a concentração de sais e de agentes complexantes e o teor em catiões e aniões da solução do solo, entre outras (Alloway, 1995; Sauquillo *et al.*, 2003; Martins e Mourato, 2008; Alvarenga, 2009).

2.3.2.3 Comportamento dos elementos traço no solo e processos que influenciam a mobilidade e biodisponibilidade

Uma vez no solo os elementos traço podem ficar retidos no mesmo mas também podem ser mobilizados na solução do solo por diferentes mecanismos biológicos e químicos (Pagnanelli *et al.*, 2004).

Os metais no ambiente do solo existem como componentes de diferentes fracções (Alloway, 1995; Salt *et al.*, 1995; Reichman, 2002; Alvarenga, 2009): (i) iões metálicos livres, ou complexos solúveis desses iões na solução do solo (esta constitui a única fracção directamente disponível para absorção pelas plantas); (ii) iões metálicos a ocupar locais de permuta iónica e especificamente adsorvidos em constituintes inorgânicos do solo (e.g. argila); (iii) metais ligados a compostos orgânicos; (iv) compostos precipitados ou insolúveis, nomeadamente óxidos, carbonatos e hidróxidos; e (v) metais na estrutura cristalina de minerais.

De acordo com Alloway, (1995), os mais importantes processos químicos que afetam a biodisponibilidade de metais em solos são aqueles que dizem respeito à adsorção de metais da fase líquida pela fase sólida. Este processo controla as concentrações de iões metálicos e complexos na solução do solo e exerce uma maior influência na absorção destes metais pelas raízes (Alloway, 1995).

A concentração total de um determinado elemento nos solos engloba a concentração presente na matriz sólida do solo (fracção inerte e fracção reativa) e na solução do solo (fracção disponível) (Römkens *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010). É importante quantificar as fracções reativa e disponível dos elementos-traço, uma vez que o seu conteúdo total pode não estar necessariamente relacionado com os potenciais riscos ambientais que estes representam (Peijnenburg, 2007; Rodrigues *et al.*, 2010).

A distribuição da concentração dos elementos no solo entre as três diferentes fracções, assim como os principais processos associados aos conceitos de reatividade e disponibilidade dos contaminantes, é descrita na figura 2.2.

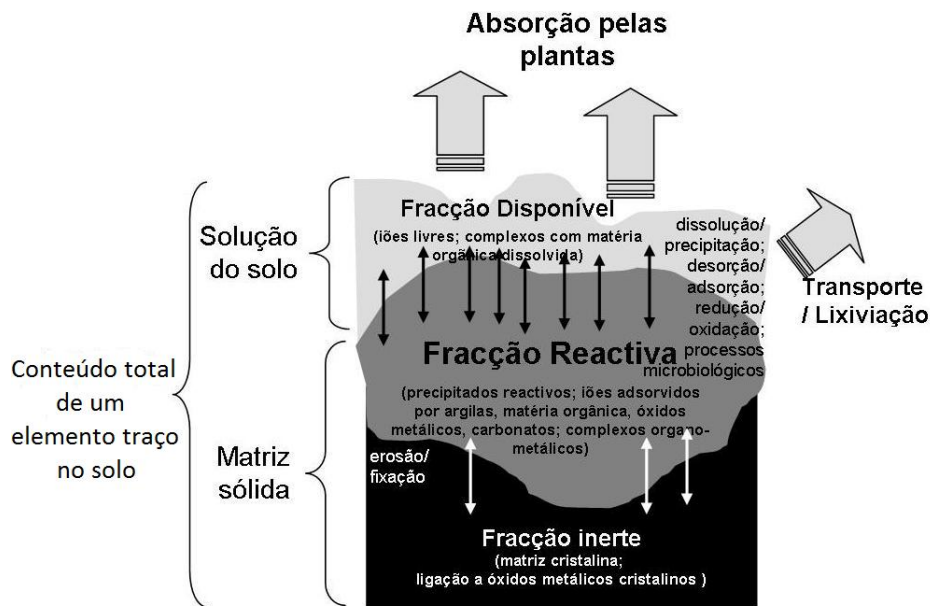


Figura 2.2. Esquema representativo da distribuição dos elementos traço nos solos: a importância das diferentes frações e os processos que ocorrem do solo variam de acordo com o elemento de interesse e com as condições ambientais. Adaptada de Rodrigues *et al.*, (2010).

A fração reativa encontra-se diretamente em equilíbrio com a fração disponível do contaminante no solo, através de fenômenos como a adsorção/desorção e precipitação/dissolução (Moura *et al.* 2006). A fração reativa inclui, segundo diversos autores (Peijnenburg, 2007; Römkens *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010) precipitados solúveis dos contaminantes, íons metálicos que se encontram sorvidos reversivelmente na superfície de argilas, óxidos metálicos amorfos e matéria orgânica. Esta fração que contém os contaminantes sorvidos encontra-se em equilíbrio com a fração disponível, que contém os íons metálicos livres em solução e com os complexos destes íons com a matéria orgânica dissolvida. A fração inerte é geralmente associada à forte ligação de elementos traço com a matriz cristalina da fase sólida do solo, o que geralmente impede a sua dissolução durante períodos de tempo alargados.

2.4. As plantas e os elementos-traço

Todas as plantas possuem pelo menos algum metal nos seus tecidos, sendo incapazes de excluir completamente os elementos potencialmente tóxicos. Estes possuem por vezes propriedades muito próximas de outros que lhe são essenciais, podendo a planta simplesmente restringir a sua absorção e/ou transporte na planta, tornando-se tolerantes a eles (Alvarenga, 1997).

Passos (2004), ressalta que algumas características dos vegetais influenciam a distribuição e a acumulação de metais, tais como: a configuração geométrica e a anatomia das folhas, características da rizosfera que através de exsudações alteram o pH, população e atividade microbiana verificando-se que espécies diferentes têm comportamentos específicos frente à dinâmica de metais (e.g. legumes absorvem mais metais do que gramíneas e dicotiledôneas).

Existem vegetais que são considerados de pouca, de moderada ou de alta capacidade de acumulação de metais. Entre os que apresentam pouca acumulação temos as leguminosas (feijão). Entre os que contém uma capacidade moderada de acumulação, temos o alho, a cebola, a abóbora, a melancia, o coentro e a cenoura. Entre os que têm uma alta capacidade de acumulação encontram-se o espinafre, couve, brócolos, repolho, tomate, alface e girassol. (Passos, 2004). Segundo Mapanda *et al.* (2007), os vegetais de folhas têm maior potencial de acumulação de metais pesados nas suas partes comestíveis do que as culturas de cereais ou frutas. Assim, segundo estes mesmos autores, as concentrações de metais pesados em vegetais por unidade de matéria seca geralmente seguem a ordem: folhas > frutas > sementes.

Como é evidente, a toxicidade manifesta-se em relação à presença do metal em formas biodisponíveis e o seu efeito é mais importante para valores crescentes desta fração. De acordo com Martins e Mourato (2008), para os metais essenciais, a curva dose/resposta apresenta fases de deficiência, crescimento ótimo e toxicidade (Figura 2.3. a)); para metais não-essenciais, a fase de deficiência não existe, e apenas ocorrem as fases de tolerância e toxicidade para concentrações mais elevadas (Figura 2.3.b)).

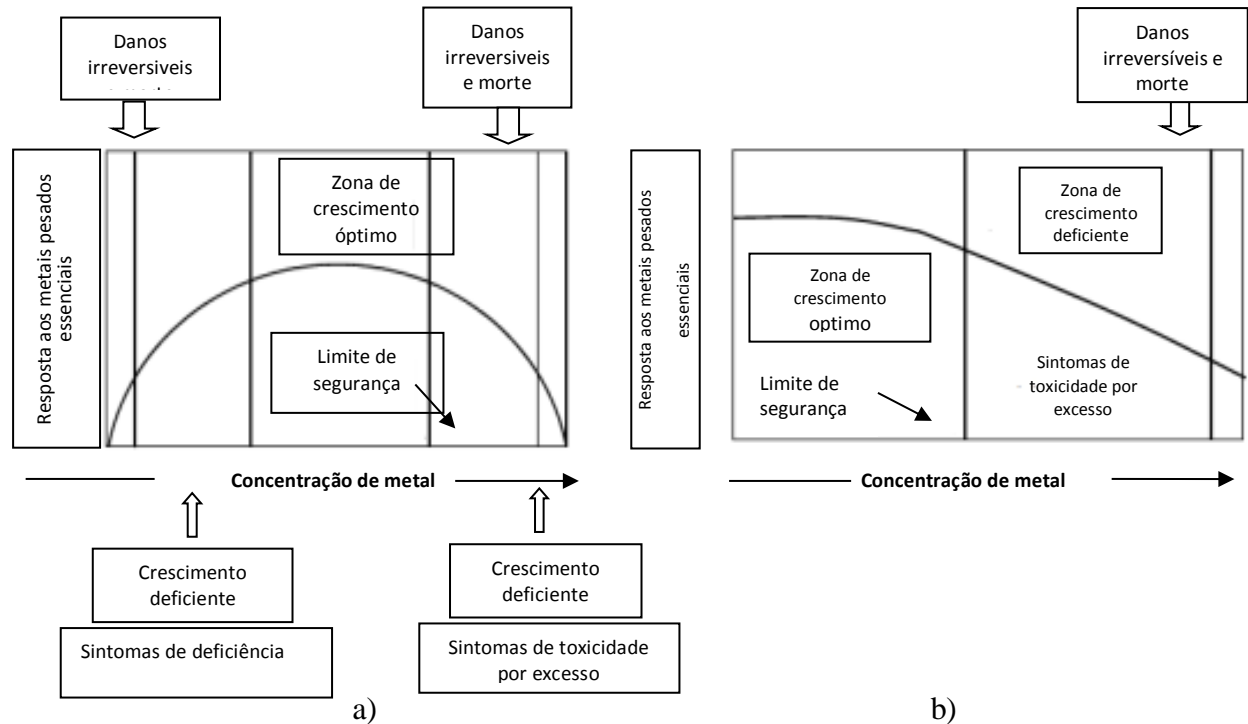


Figura 2.3. Curva dose/resposta para um elemento essencial (a) e para um elemento não-essencial para as plantas (adaptado de Prasad, 2004; Martins e Mourato, 2008).

As plantas tolerantes desenvolvem alterações fisiológicas que combatem os efeitos indesejáveis provocados pelo stresse causado pelos metais pesados. A tolerância resulta da ativação de mecanismos de defesa, variáveis em função da planta, do tipo de metal tóxico e da dose. Estes mecanismos permitem evitar os danos provocados pelos metais pesados nos materiais biológicos.

Há uma grande variação quanto à sensibilidade das espécies vegetais aos metais pesados. Mesmo para plantas da mesma espécie vegetal, a tolerância ou sensibilidade pode variar. Segundo Baker (1987) e Marques *et al.*, (2000), a sobrevivência das espécies que crescem em solos contaminados está relacionada com a capacidade destas de tolerar, e não de anular, a toxicidade do elemento contaminante.

A concentração e a acumulação de metais nos tecidos da planta dependem da sua disponibilidade na solução do solo, pois a concentração na raiz e na parte aérea da planta aumenta com o aumento da concentração na solução do solo. As espécies tolerantes geralmente acumulam maiores concentrações de metais pesados na raiz em relação à parte aérea (Marques *et al.*, 2000; Baker, 1987; Verkleij e Prast, 1989). Isso indica que as plantas que crescem nessas condições não conseguem evitar a absorção dos metais, mas limitam sua translocação.

As concentrações dos metais pesados variam nos diferentes tecidos da planta e, em geral, os grãos contêm concentrações menores do que as partes vegetativas (Silva, 2007).

A absorção de metais pesados pelas plantas é normalmente o primeiro passo para a entrada destes na cadeia alimentar. A absorção e subsequente acumulação dependem em primeiro lugar do movimento (mobilidade das espécies) dos metais da solução do solo para a raiz da planta. O processo de transferência de elementos traço do solo para as raízes e a sua translocação para a parte aérea pode ser descrito em quatro passos. A Figura 2.4. ilustra estes passos que incluem: a partição do elemento entre a fase sólida e a solução do solo; a adsorção do elemento em solução à superfície da raiz da planta; a absorção do elemento pela raiz e a translocação para a parte aérea (Kalis *et al.*, 2007).

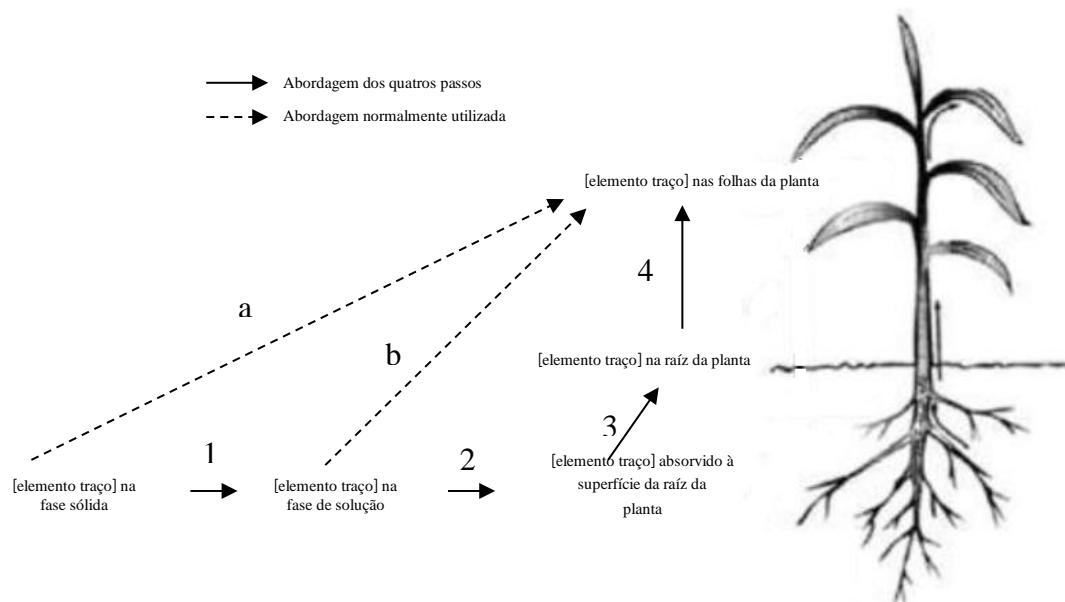


Figura 2.4. Esquema representativo da transferência de metais do solo para a planta. Adaptada de Kalis *et al.*, 2007.

Existem vários estudos que relacionam a concentração de um elemento-traço na parte aérea das plantas quer com o seu conteúdo na fase sólida, quer com a concentração deste na solução do solo (Kalis *et al.*, 2007). A disponibilidade de elementos traço nos solos para serem absorvidos pelas raízes das plantas é determinada pela partição elemento adsorvido:elemento na solução do solo, e pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo o pH, a percentagem de matéria orgânica e o teor em hidróxidos de ferro (Kalis *et al.*, 2007).

2.4.1. Classificação das plantas em relação à quantidade de elementos traço absorvido

As plantas podem adotar diferentes estratégias para lidar com a presença de metais no solo (Baker, 1981; Barceló et al. 2003; Clemens *et al.*, 2002). Uma baseia a sua resistência na exclusão, restringindo o transporte do metal para a parte aérea. Outras, acumulam o metal na parte aérea de uma forma não tóxica para a planta. A exclusão é mais característica de espécies sensíveis e tolerantes a metais, e a acumulação é mais comum em espécies que ocorrem sempre em solos contaminados.

Baker (1981) sugere a classificação das plantas em três categorias diferentes relativamente à concentração de metal nas suas partes aéreas:

- (1) Acumuladoras: o elemento é concentrado nas partes aéreas da planta, sendo retirado do solo quer esteja em baixas ou altas concentrações. A concentração do elemento nos tecidos da planta aumenta gradualmente à medida que no solo também aumenta até que todos os locais da planta estejam ocupados, estabilizando então em determinado valor. Martins e Mourato (2008) referem que estas plantas manifestam capacidade para se desenvolverem num solo que é tóxico para outras plantas, pelo que são plantas tolerantes para determinado metal.
- (2) Indicadoras: a absorção e transporte do elemento são regulados de tal forma que a sua concentração na planta reflete a que existe no solo.
- (3) Exclusoras: a concentração dos elementos nas partes aéreas da planta são mantidas baixas e constantes até que a concentração crítica no solo é alcançada, acima do qual o mecanismo de exclusão deixa de ser eficaz. Ocorre então um aumento do transporte dos elementos para as diversas partes da planta e fenómenos de toxicidade.

São ainda identificadas por alguns autores, plantas capazes de acumularem metais pesados acima das concentrações limite e superiores a outras espécies nos mesmos solos denominadas de hiperacumuladoras. Estas plantas são utilizadas nos programas de fitorremediação de solos.

2.5. Elementos traço estudados neste trabalho

Dos vários elementos traço foram seleccionados os metais As, Cu, Pb e Zn por estarem direta ou indiretamente ligados às explorações mineiras em estudo e, por isso, terem um papel importante na qualidade do ambiente circundante (Matos e Martins, 2006 Alvarenga, 2009). Estes elementos podem ser encontrados entre os elementos típicos das mineralizações do estudo para além de serem considerados poluentes, podendo de alguma forma chegar à cadeia alimentar na qual o Homem é o consumidor final. Deste modo, é feita em seguida uma breve descrição destes elementos (As, Cu, Pb e Zn) no que diz respeito às principais fontes de contaminação, ao seu comportamento nos solos, às funções que estes podem desempenhar nas plantas, assim como aos problemas causados no solo e nas plantas quando presentes em elevadas concentrações.

2.5.1. Chumbo

2.5.1.1. Chumbo no solo

O chumbo (Pb) é um poluente/contaminante ambiental altamente tóxico, e a sua presença no ambiente é principalmente devido a atividades antropogénicas como indústria, mineração e fundição. A fonte primária de Pb no ambiente é a emissão antrópica do metal para a atmosfera e posterior deposição de poeiras (Varenes, 2003). Pode ainda ocorrer em excesso nos solos, pela utilização de pesticidas e fertilizantes (Alloway, 1995). Este elemento pode permanecer nos solos por vários anos.

Varenes (2003) refere que o teor de chumbo nos solos varia normalmente entre 20 e 200 mg Pb kg⁻¹, enquanto que Kabata-Pendias e Mukherjee, (2007), indicam que a sua concentração média nos solos a nível mundial varia entre 15 e 28 mg kg⁻¹. No entanto, o limite máximo admitido nos solos para uso agrícola na legislação canadiana é de 70 mg kg⁻¹ (CCME, 2006).

Os problemas associados ao Pb nos solos dependem da mobilidade e disponibilidade das formas em que o elemento se encontra, as quais, por sua vez, são função da fonte e quantidade de Pb, da mineralogia, do conteúdo em matéria orgânica, da textura do solo e ainda do fator tempo, pH, e capacidade de troca catiónica (Tavares *et al.*, 2003). O chumbo é, de entre os metais pesados, considerado o menos móvel (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007),

precipitando na forma de fosfatos, carbonatos, sulfatos e sulfuretos, que são formas mais frequentes sob as quais o Pb se encontra no solo (Varenes, 2003).

O chumbo apresenta-se na natureza principalmente, em dois estados de oxidação Pb(II) e Pb(IV), sendo a primeira a mais vulgar e também a mais gravosa em termos ambientais (Godinho, 2009). Segundo Kabata-Pendias e Mukherjee, (2007) a fixação do Pb no solo aumenta com o aumento do teor em matéria orgânica e em argila, devido à afinidade dos iões Pb^{2+} relativamente aos constituintes orgânicos que incluem grupos OH e COOH e com os constituintes minerais que têm na sua constituição grupos OH e óxidos de Fe, Al ou Mn. O aumento do valor do pH provoca um decréscimo da solubilidade deste elemento nos solos.

Segundo Hettiarachi e Pierzynski. (2002), o Pb presente nos solos contaminados pode ser inibido pela aplicação de óxidos de fósforo e de magnésio, mas estes tratamentos podem afectar a biodisponibilidade de outros metais essenciais, tais como o zinco. Em solos geralmente contaminados com Pb pode também encontrar-se Cd e Zn (Hettiarachi e Pierzynski, 2002), por analogia entre as suas propriedades metálicas. Nestes casos, a barreira solo-planta limita a translocação de Pb para a cadeia alimentar, quer seja por processos de imobilização química no solo, segundo relatado por Laperche (1996) ou limitando o crescimento da planta antes que o Pb absorvido atinja valores que podem ser prejudiciais aos seres humanos

2.5.1.2. Chumbo nas plantas

O chumbo é pouco translocado para a parte aérea das plantas, de modo que a intoxicação com este metal pela via alimentar não é de recear, a não ser que se consumam alimentos mal lavados que contenham à sua superfície poeiras contaminadas (Varenes, 2003).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), apesar de o Pb existir naturalmente na constituição das plantas, não parece ter papel essencial no seu metabolismo, no entanto é considerado benéfico para a planta em concentrações de 2 a 6 $\mu\text{g kg}^{-1}$, podendo ser assimilado tanto pela via foliar como radicular, acumulando-se nesta última zona, uma vez que este elemento é pouco translocado para a parte aérea. Estes mesmos autores referem ainda que, um excesso deste metal no solo pode originar uma elevada absorção do mesmo pela planta, considerando-se que ocorre toxicidade para estas, a partir de valores entre 100 e 500 mg kg^{-1}

de Pb no solo, com conseqüente inibição da respiração e problemas na fotossíntese. A translocação dentro da planta é feita sazonalmente (Alloway, 1995), podendo a época de colheita do fruto coincidir com um pico de translocação da raiz para a parte aérea (Batista, 2003).

A concentração do Pb nos solos, em formas disponíveis, também só em casos extremos de poluição atinge níveis considerados de toxicidade para as plantas. De acordo com Tavares *et al.* (2003), tal facto deve-se, por um lado à sua grande capacidade de imobilização na maioria dos solos e, por outro, à capacidade que as plantas têm de reter o elemento nas raízes, evitando a sua translocação para a parte aérea e tornando-se assim tolerantes a teores de Pb no solo relativamente elevados. Adriano (1986), salienta que, muitas vezes, a quantidade de chumbo absorvida pelas plantas, não sendo suficiente para impedir o seu crescimento, torna-as tóxicas para os seus consumidores, animais ou Homem, que são muito menos tolerantes ao Pb do que a maioria das plantas. Segundo Yadav (2010), o excesso de Pb pode provocar efeitos adversos na morfologia, no processo de crescimento e no processo de fotossíntese, assim como também pode provocar a inibição da atividade enzimática, o desequilíbrio hídrico e alterações na permeabilidade das membranas.

2.5.2. Arsénio

2.5.2.1. Arsénio no solo

As principais causas de contaminação dos solos com arsénio (As) são a extração mineira, as fundições, a queima de combustíveis fósseis e a aplicação de pesticidas. O arsénio é ainda usado na indústria de semicondutores, em pigmentos e na indústria de vidro (Varenes, 2003).

De acordo com Batista (2003) e Tavares *et al.* (2003), este elemento pode formar compostos muito tóxicos porém, as formas que geralmente assume nos solos não são as mais graves e, ao contrário de muitos outros elementos, forma complexos orgânicos geralmente menos tóxicos do que os inorgânicos. Estes autores referem que a sua toxicidade depende também do seu estado de oxidação. Os estados de oxidação mais comuns deste elemento são As(III) e As(IV), sendo o primeiro a forma mais disponível para as plantas (Varenes, 2003).

Os teores de arsénio no solo, segundo Varenes, (2003) variam entre 5 a 100 mg kg⁻¹, embora em zonas vizinhas de minas possam ser detetados níveis mais altos. Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) indicam que a concentração média de As em solos não contaminados é de

5 mg kg⁻¹. No entanto, o limite máximo admitido nos solos para uso agrícola, pela legislação canadiana é de 12 mg kg⁻¹ (CCME, 2006).

A mobilidade do As no ambiente geoquímico primário está associada a fases finais de recristalização em veios ou fraturas, ocorrendo em associação geoquímica com, por exemplo, calcopirite (Batista, 2003). No entanto, no ambiente geoquímico secundário, a mobilidade do As é mais fraca, sendo porém importante em ambientes oxidantes. Assim, embora os minerais e os compostos formados por As sejam no ambiente geoquímico secundário, em geral, muito solúveis, a formação destes é muito condicionada pela forte adsorção nos minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganésio (Mn) e na matéria orgânica (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Por exemplo, a mobilidade e disponibilidade de As é maior em solos arenosos do que em solos argilosos, uma vez que estes últimos têm, mais minerais argilosos e eventualmente mais óxidos e hidróxidos de Fe e Al que adsorvem o As (Adriano, 1986).

Os complexos aniônicos deste elemento AsO_2^- , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} (predominantes nos solos alcalinos) e H_2AsO_3^- (predominantes nos solos ácidos) são as formas móveis mais comuns de As, embora os catiões As^{3+} e As^{5+} também possam ocorrer (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

2.5.2.2. Arsénio nas plantas

O arsénio (As) é constituinte da maior parte das plantas, embora não haja evidências de que seja essencial para o seu crescimento (Batista, 2003; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Acumula-se, normalmente, nas raízes das plantas, sendo pouco translocado para a parte aérea, onde raramente se encontra em teores superiores a 10 mg As kg⁻¹ de matéria seca. Este elemento em excesso torna-se fitotóxico, levando à inibição do crescimento radicular (Varenes, 2003). O limite de toxicidade para as plantas é, em geral, de 5 - 20 mg kg⁻¹ de matéria seca (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Kabata-Pendias e Mukherjee, (2007) indicam a existência de uma relação linear entre o conteúdo de As existente nos solos e o conteúdo existente na planta, o que pode ser indicativo de que ocorre translocação deste elemento para a parte aérea da planta, possivelmente de forma passiva através do fluxo da água.

Segundo Varenes (2003), a alimentação não é frequentemente causa de perigo, uma vez que não há a elevada translocação do As para a parte aérea da maioria das plantas, no

entanto pode acontecer, pela má lavagem dos alimentos, dando-se a ingestão de poeiras ou pesticidas. A toxicidade deste elemento para os animais, incluindo o Homem, resulta essencialmente da ingestão de água contaminada com este elemento.

Estudos efectuados em áreas mineiras por Jung *et al.* (2002), em Dalsung na Coreia revelaram a existência de plantas com grande tolerância ao arsénio tendo valores mais elevados nas folhas do que nas sementes.

2.5.3. Cobre

2.5.3.1. Cobre no solo

O cobre (Cu) encontra-se distribuído nos ecossistemas terrestres, sendo um elemento considerado essencial para as plantas e humanos.

A deposição de Cu nos solos resulta em grande parte da poluição antropogénica, como por exemplo a utilização de fertilizantes e pesticidas, resíduos agrícolas e urbanos, atividades industriais (incluindo indústrias de produção deste metal, indústrias de fundição e químicas), atividades mineiras, utilização em materiais de construção e queima de combustíveis fósseis. (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

A retenção e disponibilidade deste elemento nos solos é influenciada por diversos fatores, incluindo o pH, o teor em matéria orgânica, textura e a interação com outros elementos (Varenes, 2003; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007), como por exemplo o Fe, S e P. Tal como outros elementos que tendem a formar catiões em solução, a disponibilidade deste elemento diminui com o aumento do valor do pH. A sua mobilidade nos solos pode estar limitada pela forte adsorção em argilas e matéria orgânica (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), indicaram que a sua concentração média nos solos a nível mundial é de 20 mg kg⁻¹. O valor dado pelas normas canadianas é de 63 mg kg⁻¹ em solos para uso agrícola.

Geralmente, o Cu é um elemento com pouca mobilidade nos solos, no entanto os solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica podem ser excepção. A biodisponibilidade do cobre está comprometida com o excesso de vitamina C e do zinco, ambos diminuem o processo de absorção do cobre (Andrade *et al.*, 2004).

2.5.3.2. Cobre nas plantas

O cobre é um dos micronutrientes, essenciais na nutrição das plantas, em geral, sendo necessário em pequenas quantidades. As plantas absorvem Cu sobretudo a partir de quelatos de Cu(II) (Varenes, 2003). As concentrações normais de cobre nas plantas situam-se entre 5 – 20 mg Cu kg⁻¹ de matéria seca (Varenes, 2003; Alloway, 1995). O limite apresentado serve de patamar, abaixo do qual ocorre deficiência e acima do qual ocorre toxicidade de Cu, para a generalidade das plantas. A toxicidade por Cu causa nas plantas a destruição das membranas, sobretudo nas raízes, uma vez que o cobre se acumula preferencialmente neste local, em resultado de uma restrita translocação para a parte aérea (Varenes, 2003).

As plantas que acumulam grandes quantidades de Cu e fazem parte da cadeia alimentar do Homem podem constituir riscos para a saúde pública (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). O cobre, em pequenas quantidades é benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e o seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano. O cobre é um micronutriente essencial para animais e plantas, porém quando presente em concentrações elevadas nos solos, torna-se tóxico, causando por vezes danos nas raízes das plantas ou mesmo a sua morte (Baker, 1987).

Este elemento é considerado um micronutriente para as plantas e desempenha um papel importante na assimilação do dióxido de carbono e na síntese da adenosina trifosfato (ATP). É também um componente essencial de várias proteínas do sistema fotossintético e da enzima citocromo oxidase da cadeia transportadora de eletrões. O excesso de Cu nos solos pode ser prejudicial para as plantas, pois pode induzir stresse oxidativo nas plantas, podendo provocar distúrbios metabólicos e danos celulares (Nagajyoti, 2010; Yadav, 2010).

2.5.4. Zinco

2.5.4.1. Zinco no solo

O zinco (Zn) é um elemento que se apresenta distribuído uniformemente no ambiente e é considerado um elemento essencial para as plantas, animais e seres humanos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Ocorre naturalmente na Natureza, no entanto pode ocorrer excesso deste elemento no solo sobretudo devido a emissões industriais (fundição e química), junto a zonas mineiras, através da aplicação de compostos orgânicos, fertilizantes e pesticidas

muito ricos neste elemento, galvanização e queima de borracha e as drenagens fluviais (Varenes, 2003; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

De acordo com Varenes, 2003, os solos contém entre 50 a 300 mg Zn kg⁻¹, sendo que os valores máximos admissíveis para os solos agrícolas, segundo as normas canadianas são de 200 mg kg⁻¹. Os valores mais elevados correspondem a solos de textura fina e ricos em matéria orgânica. Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) indicaram que a sua concentração média nos solos a nível mundial é de 63 mg kg⁻¹.

O zinco apresenta-se essencialmente na forma de sulfuretos simples (ZnS), embora se saiba que pode substituir o Mg²⁺ em silicatos (Batista, 2003). O ião Zn²⁺ pode também formar complexos iónicos em solução aquosa (Adriano, 1986). De facto, a solubilização de minerais de Zn origina a formação de Zn²⁺ que é especialmente móvel em ambientes ácidos e oxidantes (Batista, 2003). A sua mobilidade na solução aquosa pode ser diminuída por coprecipitação e adsorção em óxidos de ferro e manganês (Levinson, 1980 citado por Godinho, 2009). Nos solos, os factores que controlam a mobilidade do Zn são sobretudo, o pH e a matéria orgânica.

A mobilidade do Zn nos solos é possível quando o cálcio e o fósforo não se encontram em quantidades significativas, caso contrário, os mesmos promovem a sua imobilização.

Segundo, Kabata-Pendias e Pendias (2001) a presença de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês diminuem a quantidade de Zn disponível para ser absorvido pelas plantas. A deficiência em Zn pode surgir em solos pobres neste nutriente, como sejam os solos arenosos sujeitos a intensa lixiviação e em solos calcários ou muito ricos em matéria orgânica.

Quanto ao seu comportamento nos solos, é referido em alguns estudos (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) que a sua adsorção está dependente de diversos factores, entre os quais se destacam o pH, o teor de matéria orgânica e de argila. A adsorção do Zn na fração sólida pode diminuir para valores de pH inferiores a 7, devido à competição cationica. O Zn interage com a matéria orgânica dissolvida formando complexos ou quelatos com os ácidos fúlvicos, o que pode aumentar a sua solubilidade e mobilidade. As interações com os ácidos húmicos apresentam características opostas e são fortemente dependentes do pH. A solubilidade e a disponibilidade do Zn nos solos é também afetada pela concentração dos elementos cálcio e fósforo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

2.5.4.2. Zinco nas plantas

O zinco é um elemento essencial para o desenvolvimento das plantas (Méndez, 2009), embora possa ser tóxico quando em excesso. Para as plantas, a deficiência em zinco é muito mais comum do que o seu excesso, uma vez que o zinco é um elemento pouco tóxico e, por outro lado, essencial para o desenvolvimento normal de qualquer ser vivo (Tavares *et al.*, 2003). Porém, segundo estes autores, podem ser atingidos níveis de toxicidade para as plantas em zonas de mineralização ou em zonas industriais. Este elemento é absorvido pelas plantas e translocado a partir da solução do solo, principalmente na forma do ião Zn^{2+} , mas também em complexos com a matéria orgânica dissolvida (Varenes, 2003).

Dos 10 – 20 mg Zn kg^{-1} considera-se existir deficiência deste elemento nas plantas. Pelo contrário, as plantas podem apresentar sintomas de toxicidade a partir dos 300 – 400 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007), que se reflecte na diminuição do crescimento. Segundo Varenes (2003), os teores normais deste elemento na planta são da ordem de 25 - 150 mg Zn kg^{-1} de matéria seca.

A existência de elevados níveis de Zn no solo pode inibir funções metabólicas das plantas, podendo resultar num crescimento tardio. A exposição prolongada a este metal pode também estar associada à incidência de clorose nas plantas. Outro efeito típico da toxicidade provocada pelo Zn é o aparecimento de uma coloração vermelha-arroxeadada nas folhas (Yadav, 2010).

Para Ohnesorge e Wilhelm, (1991) citado por Tavares *et al.*, (2003), a deficiência em Zn nas plantas é mais comum do que o seu excesso, uma vez que o Zn é um elemento pouco tóxico e, por outro lado, essencial para o desenvolvimento normal de qualquer ser vivo. Porém, Tavares *et al.*, (2003), referem ainda que, em zonas de mineralização, ou em zonas industriais que levem à contaminação dos solos, podem aí ser atingidos níveis de toxicidade de Zn para as plantas.

2.6. Entrada de elementos traço na cadeia alimentar

Os elementos traço podem causar efeitos adversos nas plantas, nos organismos do solo e aquáticos e noutros animais, incluindo o Homem. O Pb, Cd, Hg e As são os elementos traço mais frequentemente associados a intoxicações no Homem (Varenes, 2003).

Segundo Varenes, (2003), o envenenamento agudo, causado por estes elementos é raro e está associado a acidentes durante a sua extracção ou processamento, não sendo usualmente consequência de níveis elevados nos solos. No entanto, as doenças crónicas causadas pela ingestão ou inalação destes elementos durante períodos prolongados de tempo são muito frequentes. De acordo com Martins *et al.*, (2011), as vias de exposição humana a elementos traço podem ser as mais diversas, podendo percorrer caminhos diferenciados sendo, contudo, os solos, as plantas e as águas as principais vias directas de exposição humana, como já foi referido anteriormente. A Figura 2.5. ilustra algumas dessas vias de exposição, indicando também as principais fontes de contaminação de elementos traço no meio ambiente.



Figura 2.5. Diferentes vias de exposição dos metais-traço ao homem indicando as principais fontes de adição no meio ambiente (Martins *et al.*, 2011).

Os elementos traço presentes no solo, para além de se poderem acumular nos vegetais, também se podem acumular nas forragens e subsequentemente nos animais, podendo posteriormente ser transferidos para os humanos através dos alimentos de origem animal.

Pinto e Ramos (2008), refere que a absorção de metais pesados pelas plantas é variável, o que permite adaptar a escolha das culturas agrícolas locais em função do nível e do tipo de contaminação. Entre os efeitos nocivos para a saúde pública da concentração excessiva de metais pesados destacam-se, a curto prazo, intoxicações agudas, e a médio/longo prazo, caso haja concentração acrescida e prolongada na cadeia alimentar, efeitos cancerígenos. Para Arora *et al.* (2008), o consumo de alimentos contaminados com estes elementos pode seriamente esgotar alguns nutrientes essenciais ao organismo, causando uma diminuição nas defesas imunológicas, atraso no crescimento intra-uterino, alteração do comportamento psico-social, deficiências associadas à desnutrição e cancro gastrointestinal. O chumbo é um dos contaminantes ambientais mais perigosos para o homem e restantes animais. Este pode entrar no organismo, principalmente por inalação ou ingestão (através, por exemplo, de alimentos mal lavados). O Pb, em elevadas concentrações, acumula-se nos ossos (90 %), porém os primeiros efeitos adversos são observados no sistema nervoso, na medula óssea e rins e hipertensão (Moreira e Moreira, 2004; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Peralta-Videa *et al.*, 2009).

Ao longo dos últimos anos verificou-se uma preocupação acrescida acerca da transferência de elementos traço para a cadeia alimentar. Têm sido publicados vários artigos e desenvolvidos vários estudos com a problemática da exposição da população através do consumo de produtos hortícolas cultivados nas imediações das zonas mineiras. Destacam-se Liu *et al.* (2005), Pruvot *et al.* (2006), Lim *et al.* (2008), Onyedika e Nwosu (2008), Zhuang *et al.* (2009), Hamiani *et al.* (2010), Harmanescu, *et al.* (2011), Wu *et al.* (2011), Gonzalez-Fernandes, *et al.* (2011), Wilberforce e Nwabue (2012).

2.6.1. Produtos hortícolas em estudo

Para este estudo foram selecionados alguns produtos hortícolas existentes na maioria das explorações agrícolas familiares, vulgarmente designadas por hortas, situadas nas imediações das minas de Aljustrel, São Domingos e Lousal. A finalidade destas pequenas explorações é o cultivo de produtos alimentares como, vegetais e árvores de fruto, bem como plantas ornamentais ou aromáticas para auto-consumo.

Para a comparação dos resultados era necessário escolher culturas comuns em todas as hortas. As culturas hortícolas selecionadas foram a alface, os coentros e a couve, tendo em conta que:

→ São culturas consumidas com alguma frequência na alimentação humana, e por essa razão, com maior probabilidade de existirem em todas, ou quase todas, as hortas. Apesar de os coentros serem uma erva aromática e, por isso, não ser ingerida em grandes quantidades, é utilizado

com muita frequência no Alentejo, onde integra grande parte dos pratos tradicionais;

→ Serem culturas onde se consome a sua parte aérea.

2.6.1.1. Alface

A alface (*Lactuca sativa*) é originária do Leste do Mediterrâneo. É uma hortense anual ou bienal, utilizada na alimentação humana desde cerca de 500 a.C., é mundialmente cultivada para o consumo em saladas, com inúmeras variedades de folhas, cores, formas, tamanhos e texturas (Wikipédia, 2012). Actualmente, cultivada em todos os continentes e sob as mais diversas condições ambientais, a alface é a hortícola mais cultivada e a planta mais apreciada para elaboração de saladas (Ripado, 1993 citado por Pinto, 2007), e utilizada também em sopas. Pela sua enorme importância alimentar como fonte de vitaminas e sais minerais, destaca-se entre as hortaliças folhosas sendo das mais consumidas em todo o mundo (Pinto, 2007). É de referir que em Portugal se cultiva alface em quase todas as regiões e praticamente em todas as épocas do ano.

Para Santos *et al.* (1999) a alface é uma das espécies vegetais mais eficientes na absorção de elementos traço. Dinardi *et al.*, 2003, consideram este hortícola uma planta hiperacumuladora de metais pesados (principalmente de Zn, Cu, Pb, Cd e Ni), em especial na parte aérea. Sendo uma espécie particularmente susceptível, a alface é a hortícola que mais acumula chumbo no tecido foliar (Melo *et al.*, 2000). Vários autores referem que as espécies vegetais diferem quanto à capacidade de absorção e acumulação de metais pesados, considerando a alface uma das espécies mais eficientes na absorção e acumulação de metais pesados (Santos *et al.* 1999; Jordão *et al.*, 2006, Pinto, 2007).

A alface também é referida como uma das espécies folhosas propícias à acumulação de arsénio quando este se encontra disponível para absorção (Bunz *et al.*, 2001), apresentando uma maior concentração nas raízes, devido à maior interação com o solo.

2.6.1.2. Coentros

O coentro (*Coriandrum sativum*) é originário do sul da Europa e do Oriente Médio. É uma planta da família Apiaceae, de flores róseas ou alvas, pequenas e aromáticas, cuja folha é usada como tempero ou condimento, exalando um odor muito característico (Wikipédia, 2012). Em Portugal, é muito utilizado na cozinha tradicional Alentejana e na de outras regiões do sul do País.

Além do sabor peculiar, esta erva possui propriedades medicinais comprovadas. Apresenta porte baixo, com cerca de 50 cm de altura, raíz branca alongada e ramos delicados e ramificados. As folhas são aromáticas, verdes e de formas variadas, sendo as da base lobadas e as do ápice divididas em finos segmentos. As flores são pequenas, assimétricas e bonitas, de cor branca ou levemente rosada (Wikipédia, 2012).

Passos (2004), classifica este vegetal como possuindo uma capacidade moderada de acumulação de elementos-traço.

2.6.1.3. Couve

A Couve (*Brassica oleracea*) da família das Brassicaceae, é uma planta originária da costa ocidental Europeia. É muito utilizada na cozinha, para sopas (como a couve-galega para o caldo verde) e conservas (como o repolho para o chucrute), entre outros acompanhamentos.

É uma herbácea de cultivo anual, cujas folhas são ovais, oblongas, lisas, crespas ou circulares, dependendo da variedade, formando um broto compacto (Wikipédia, 2012).

2. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 . Amostragem

3.1.1. Recolha e preparação das amostras

Em cada uma das localidades referente às minas da FPI em estudo (Aljustrel, Lousal e São Domingos), foram selecionados vários pontos de amostragem representativos de pequenas explorações agrícolas (hortas populares) existentes em redor de cada uma das minas.

De modo a que os resultados fossem comparáveis era necessário que, em todas as hortas, as culturas escolhidas para este estudo fossem da mesma espécie. As culturas hortícolas selecionadas foram a alface (*Lactuca sativa*), os coentros (*Coriandrum sativum*) e a couve (*Brassica oleracea*) (Fig.3.1.), por serem culturas consumidas com muita frequência na alimentação humana, nomeadamente no Alentejo, fazendo com que a probabilidade de existirem em pequenas explorações ou hortas ser muito grande.



Figura 3.1. Fotografias das plantas utilizadas neste estudo: (A) couve (*Brassica oleracea*); (B) coentros (*Coriandrum sativum*); e alface (*Lactuca sativa*) (C).

As áreas correspondentes às hortas utilizadas neste estudo foram previamente selecionadas em mapa, tendo em consideração a zona de influência das atividades mineiras em cada uma das minas. Nos dias das amostragens, os contactos foram feitos porta-a-porta, explicando aos potenciais donos de hortas o objetivo do estudo e a necessidade da sua colaboração. Foi feita a identificação de cada uma das pessoas que colaborou no estudo (nome

e morada), para o eventual caso de ser necessário um contacto posterior (informação não apresentada deste estudo).

Em Aljustrel e São João de Negrilhos foram colhidas amostras em oito pontos de amostragem (Figura 3.2), em São Domingos foram colhidas amostras em seis pontos de amostragem (Figura 3.3) e no Lousal foram colhidas amostras em quatro pontos de amostragem (Figura 3.4), tendo-se registado as coordenadas geográficas relativas a cada um dos pontos de amostragem (Tabela 3.1.).

Foi escolhido um ponto de amostragem numa horta afastada da zona de influência de qualquer uma das minas (Alcácer do Sal), onde pudessem ser recolhidas as mesmas plantas. Essas amostras serão designadas por Controlo.

Tabela 3.1. Locais de amostragem em cada uma das zonas em estudo: Mina de Aljustrel, Mina de São Domingos e Mina do Lousal e Controlo.

Amostras	Coordenadas geográficas		
	N	W	
Mina de Aljustrel	1	37°52.244'	008°09.596'
	2	37°52.252'	008°09.650'
	3	37°52.052'	008°09.950'
	4	37°52.066'	008°09.972'
	5	37°52.185'	008°10.048'
	6	37°53.205'	008°10.949'
	7	37°53.314'	008°10.860'
	8	37°53.308'	008°10.855'
Mina de S. Domingos	9	37°40.267'	007°29.643'
	10	37°40.420'	007°29.572'
	11	37°40.302'	007°29.497'
	12	37°40.110'	007°29.725'
	13	37°40.020'	007°30.509'
	14	37°39.966'	007°30.497'
Mina do Lousal	15	38°01.923'	008°25.654'
	16	38°01.747'	008°25.637'
	17	38°02.427'	008°25.697'
	18	38°02.169'	008°25.428'
Controlo	19	38°22'2.71'	8°29'32.68

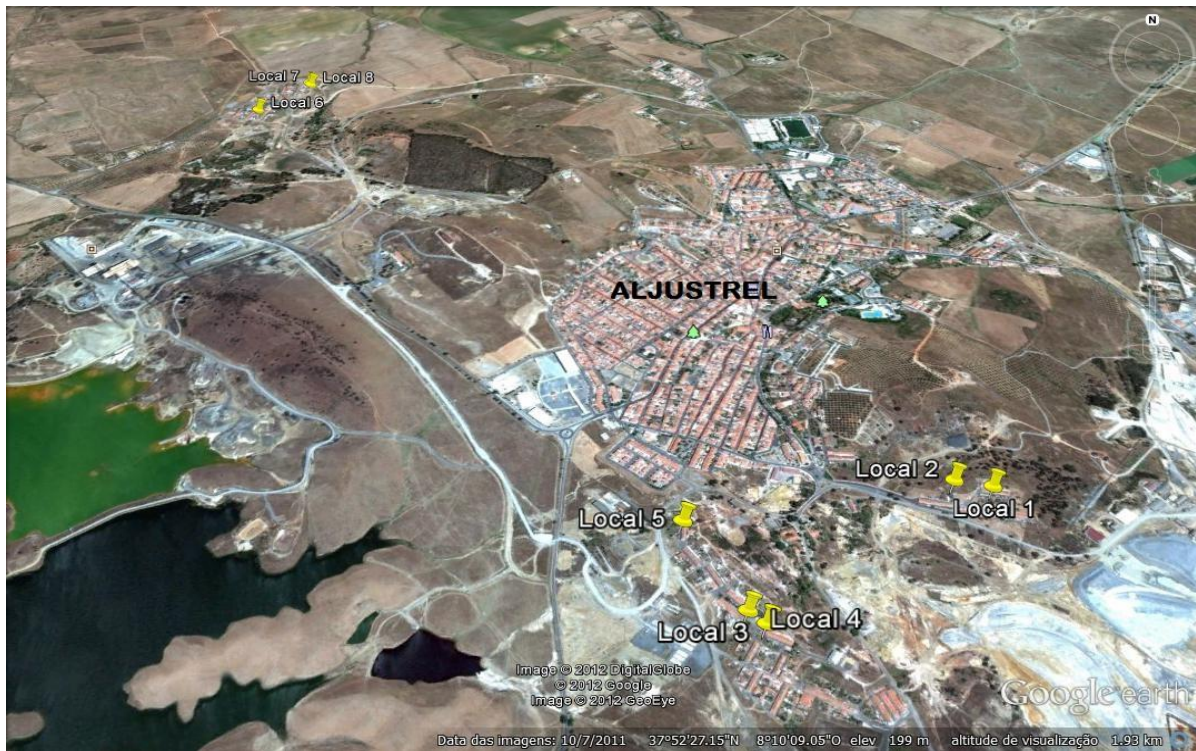


Figura 3.2. Mapa da localidade de Aljustrel com a localização dos pontos de amostragem, na própria localidade (de 1 a 5) e junto à povoação de São João de Negrilhos (de 6 a 8) (imagem trabalhada a partir do programa *Google Earth*TM).

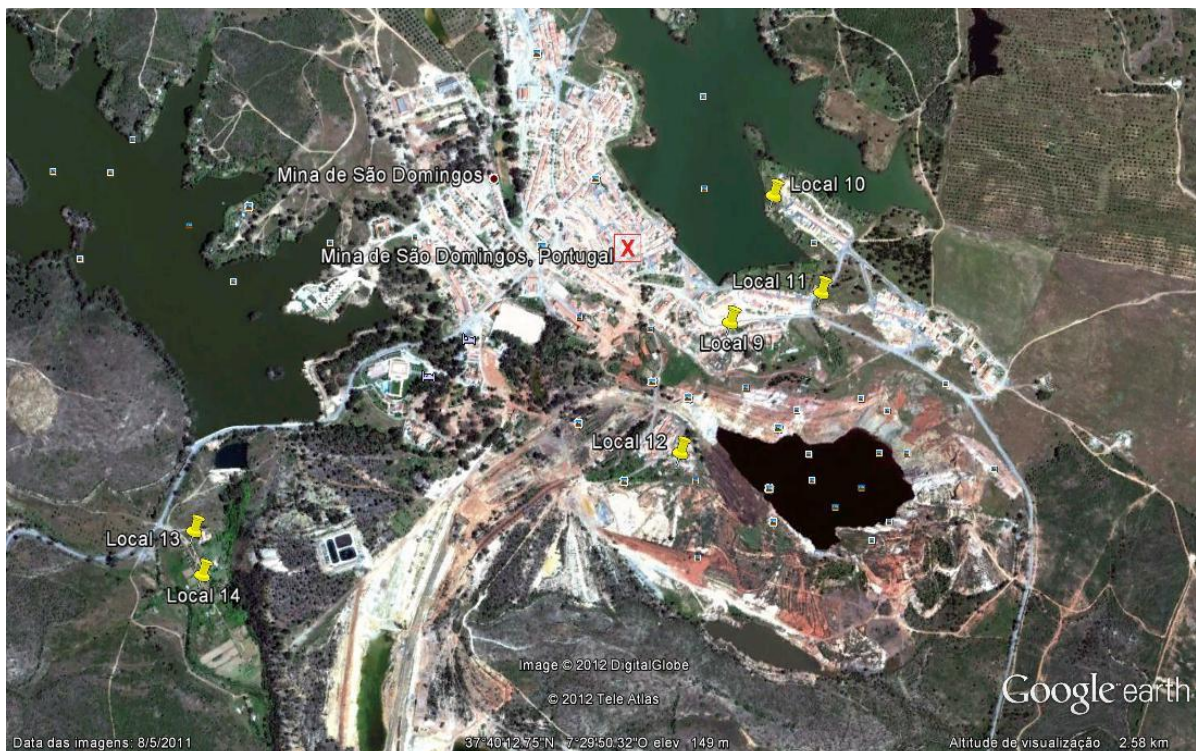


Figura 3.3. Mapa da localidade da Mina de São Domingos com a localização dos pontos de amostragem de 9 a 14 (imagem trabalhada a partir do programa *Google Earth*TM).



Figura 3.4. Mapa da localidade de Lousal com a localização dos pontos de amostragem (imagem trabalhada a partir do programa *Google Earth*TM).

Em cada um dos locais de amostragem foram recolhidas amostras de solo (entre 1,5 a 2 kg) e de cada uma das três plantas selecionadas neste estudo (Fig. 5). Em alguns dos locais escolhidos não foi possível recolher amostra de todas as plantas selecionadas neste estudo, uma vez que a horta não tinha essa cultura. No total foram recolhidas 19 amostras de solos e as respectivas amostras de plantas. Porém, em algumas hortas, não foi possível recolher alguma das plantas selecionadas, tendo-se recolhido: 16 amostras de alfaces, 18 amostras de couves e 18 amostras de coentros)

Os solos foram amostrados recolhendo uma amostra da camada 0-20 cm, e as plantas fazendo a recolha de uma amostra representativa da parte aérea de algumas plantas em cada local de amostragem.



Figura 3.5. Recolha de amostra de solo.

As amostras de solos constituíram amostras simples (de pontos únicos, sem mistura), as quais foram analisadas individualmente, preparando três réplicas laboratoriais por amostra.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, devidamente etiquetados, e transportadas à temperatura ambiente para o Laboratório de Controle de Qualidade de Águas da Escola Superior Agrária de Beja, onde se procedeu à preparação das amostras para posterior análise.

3.1.2. Amostras de solos

3.1.2.1. Secagem do solo

Após a receção no laboratório, as amostras de solos foram expostas a secar ao ar em tabuleiros, à temperatura ambiente, durante o período de tempo necessário para ficarem completamente secas, ou seja até se encontrarem com um teor de humidade mínimo. Durante estes dias os solos foram remexidos e os agregados foram desfeitos.

3.1.2.2. Crivagem e determinação de % da fração fina

Após secagem, desfizeram-se os torrões de maior dimensão. Posteriormente, procedeu-se à crivagem da amostra com um crivo de malha 2 mm, para separar a fração fina do solo dos elementos grosseiros. São as partículas de pequena dimensão (< 2 mm) que atravessam o crivo (terra fina) onde se concentram as características que permitem avaliar a fertilidade do solo, sendo sobre elas efetuadas as diferentes análises físico-químicas, quer para

a avaliação da fertilidade do solo quer para a avaliação do seu grau de contaminação ou de poluição. A fração < 2 mm (fração fina) foi armazenada em frascos de polietileno devidamente identificados à temperatura ambiente e na ausência de luz, até se proceder à sua análise.

Os parâmetros analisados nas amostras de fração fina de solo foram: pH (H₂O), condutividade elétrica, matéria seca, análise granulométrica, matéria orgânica, capacidade de troca catiónica, fósforo e potássio assimiláveis, azoto total (Kjeldahl), doseamento de metais totais (As, Cu, Pb e Zn), doseamento de metais efetivamente biodisponíveis (As, Cu, Pb e Zn), e doseamento dos metais potencialmente biodisponíveis (As, Cu, Pb e Zn).

3.2. Análise às amostras de solos

3.2.1. pH (H₂O)

A determinação do pH (H₂O) permite efetuar a avaliação da acidez real de um solo. Esta determinação foi efetuada numa suspensão de solo em água, numa proporção solo:água destilada de 1:2,5 em peso, a 20°C (Quelhas dos Santos, 1996).

As medições foram efetuadas por potenciometria direta utilizando um potenciómetro de marca Metrohm 654 equipado com um eletrodo de vidro combinado. Pesaram-se 20 g de amostra de terra fina e adicionaram-se 50 ml de água destilada, agitando regularmente, durante uma hora. Após agitação, a suspensão foi deixada em repouso. Calibrou-se o equipamento com soluções tampão de pH 4 e pH 9 e procedeu-se à leitura do pH das amostras. As leituras das amostras foram efetuadas em triplicado.

3.2.2. Condutividade elétrica (CE)

A condutividade (medida direta da salinidade do solo), embora mais rigorosamente devesse ser medida no extrato de saturação do solo, avalia-se de modo muito mais cómodo, através da medição da condutividade elétrica (expressa normalmente em mS/cm) em suspensões solo em água destilada de 1:5 (Quelhas dos Santos, 1996).

Pesaram-se cerca de 20 g de solo ao qual se adicionou 100 ml de água destilada. Agitou-se ocasionalmente durante aproximadamente uma hora. Após 30 minutos de repouso efetuaram-se as medições no líquido sobrenadante, em condutímetro Metrohm 660, após

calibração com uma solução padronizada de KCl a uma temperatura de 25 °C. As leituras das amostras foram efetuadas em triplicado.

3.2.3. Teor em matéria seca (humidade residual)

Todos os resultados são reportados à amostra isenta de humidade, devendo o mesmo ser utilizado na correção de todos os resultados. O teor em matéria seca nas amostras de solo foi determinado por gravimetria, secando uma porção de 1g de amostra a 105°C, até peso constante.

A % de matéria seca pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$\% \text{ matéria seca} = \frac{\text{massa de amostra seca}}{\text{massa de amostra húmida}} \times 100 = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \text{ (g amostra seca/100 g amostra)}$$

Onde:

m_1 – peso do cadinho vazio (g);

m_2 – peso do cadinho com amostra húmida (g);

m_3 – peso do cadinho com amostra seca a 100-105°C.

3.2.4. Análise granulométrica

Esta análise foi efetuada no Laboratório de Solos, do Departamento de Biociências da Escola Superior Agrária de Beja, de acordo com a metodologia descrita por Gee e Bauder (1986).

3.2.5. Capacidade de troca catiónica (CTC)

A determinação da capacidade de troca catiónica (CTC) nas amostras de solo foi efetuada utilizando o método do acetato de amónio (pH 7) de acordo com Sumner e Miller (1996). A capacidade de troca catiónica, mede a totalidade de catiões que um solo pode adsorver ou trocar a determinado pH, e é expressa em miliequivalentes de H^+ por 100 g de terra fina, isto é, é igual à carga negativa total das partículas de argila e húmus.

O método utilizado na determinação de CTC foi o do acetato de amónio a pH 7. Os catiões são substituídos pelos iões amónio de uma solução que percola através do solo, sendo, depois, os iões permutados pelos catiões de uma outra solução percolante, permitindo a sua quantificação. Os catiões permutados são depois quantificados. A amostra de solo é percolada com um excesso de acetato de amónio a pH 7, de maneira que a máxima troca ocorra num espaço de poucos minutos. O excesso de amónio é lavado com etanol e o amónio adsorvido é trocado pelo potássio, por percolação com KCl 1N acidificado. Para a determinação de troca catiónica foi utilizado 25 ml do percolado, alcalinizado com NaOH a 35% em que o amoníaco formado foi destilado por arrastamento em corrente de vapor e recebido numa solução de ácido bórico. O destilado obtido é titulado com uma solução de HCl 0,01 N. As amostras foram analisadas em triplicado.

A CTC pode ser calculada com a seguinte expressão:

$$CTC \text{ (meq/100 g)} = \frac{(V - EB) \times 100}{m \times v}$$

Em que :

V – volume de HCl 0,01 N gasto a titular a parte alíquota do balão B (ml);

EB – volume de HCl 0,01 N gasto para titular um volume de ensaio em branco, igual ao volume da parte alíquota do balão B (ml);

v – parte alíquota do balão B tomada para destilação (ml);

m – massa de terra fina seca a 100 – 105°C.

3.2.6. Matéria orgânica

Para a determinação da matéria orgânica nos solos utilizou-se o método Walkley e Black (1934), método de oxidação por via húmida, que permite determinar o carbono orgânico total. O método baseia-se na oxidação em meio ácido da matéria orgânica existente no solo por um excesso de dicromato de potássio, e na titulação do excesso com sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr). A matéria orgânica calcula-se multiplicando o teor em carbono orgânico total pelo fator 1,724, partindo do pressuposto que a matéria orgânica do solo é constituída por 58% de carbono. As amostras foram analisadas em triplicado.

$$\% \text{ Carbono orgânico (g Carbono orgânico/100 g amostra)} = \frac{(B - V) \times T \times 0,3}{m}$$

Onde:

B = média dos volumes (ml) de sulfato ferroso amoniacal gastos na titulação dos ensaios em branco;

V = média dos volumes (ml) de sulfato ferroso amoniacal gastos na titulação da amostra;

T = título do sulfato ferroso amoniacal (neste caso 0,5 N)

m = massa de amostra de solo (g).

Deste modo a % de matéria orgânica é dada pela expressão:

$$\% \text{ Matéria orgânica (g matéria orgânica/100g amostra)} = \% \text{ Carbono orgânico} \times 1,72$$

3.2.7. Teor em fósforo e potássio “assimiláveis”

A determinação do teor em fósforo e potássio “assimiláveis” é feita pelo método de Eigner-Riehm (Riehm, 1958). Estes elementos são determinados após uma extração simultânea por meio de uma solução de lactato de amónio e ácido acético tamponizada a pH compreendido entre 3,65 e 3,75, após agitação constante durante duas horas e posterior filtração.

O doseamento do fósforo e do potássico é feito no extrato obtido. O método utilizado para determinação do fósforo é o método colorimétrico do molibdato ácido-acido ascórbico e o potássio é analisado por fotometria de chama de emissão.

Preparação do extrato

Para a preparação do extrato foi pesada 2 g de terra, à qual se adicionou solução extrativa de ensaio (esta solução contém lactato de amónio 0,1M e ácido acético 0,45M tamponizada a pH entre 3,65 e 3,75). Esta suspensão foi agitada durante 2 horas num agitador “vai-vem” (Stuart Reciprocating Shaker SSL2) a velocidade constante. Posteriormente foi filtrado, desprezando as primeiras porções de filtrado.

3.2.7.1 Fósforo “assimilável”

A 5 ml do filtrado adicionou-se 5 ml da solução extrativa de ensaio e 20 ml da solução de ensaio (solução de molibdato de amónio em meio ácido e ácido ascórbico). Após 10 minutos de repouso é lido a absorvância a um comprimento de onda de 650 nm num espectrofotómetro de absorção molecular UV-VIS, marca Amersham Bioscience Ultrospec 2100 pro. Foi preparada uma recta de calibração de uma solução concentrada de 50 mg l⁻¹ de P₂O₅, bem como um branco preparado com a solução extrativa do ensaio. O procedimento das amostras foi efetuado em triplicado.

3.2.7.2. Potássio “assimilável”

O extrato obtido foi lido diretamente num fotómetro de chama de emissão Corning Photometer 410. O zero de emissão do equipamento foi acertado com a solução extrativa de ensaio e o valor de 10 de intensidade de radiação emitida foi acertado com uma solução de 10 ppm de K₂O. A concentração de potássio “assimilável” é obtida a partir da curva de calibração cujas intensidades da radiação emitida foram lidas no fotómetro de chama.

3.2.8. Azoto total (Kjeldahl)

O método utilizado no doseamento do azoto total (orgânico e amoniacal) designa-se por método de Kjeldahl. Baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos contidos na amostra em meio ácido, a quente e na presença de um catalisador metálico. Essa digestão leva à conversão de todo o azoto em ião amónio, que é posteriormente convertido em amoníaco, destilado em corrente de vapor e recolhido numa solução de ácido bórico, onde é doseado por titulação com uma solução de HCl de título conhecido. A determinação do azoto foi efectuada em triplicado.

A expressão utilizada para cálculo do azoto é a seguinte:

$$\% \text{ N (gN/100 g amostra)} = \frac{1,4 \times [\text{HCl}] \times (V_A - V_B)}{m} \times \frac{V_{(\text{balão volumétrico})}}{V_{(\text{pipetado para destilação})}}$$

Onde:

[HCl] = concentração exacta da solução de HCl, em Normalidade ou Molaridade;

V_A = volume da solução de HCl, em ml, gasto na titulação da amostra;

V_B = volume da solução de HCl, em ml, gasto na titulação do ensaio em branco;

m = massa da amostra mineralizada, em gramas.

3.2.9. Doseamento dos metais totais

A digestão de solos com água régia foi realizada de acordo com o procedimento da ISO 11466:1995. A água régia consiste numa mistura de HCl (37%) com HNO₃ (70%), numa proporção de 3:1. As amostras foram digeridas durante 16 horas à temperatura ambiente, seguida de digestão em condições de refluxo durante 2 horas. As concentrações dos elementos-traços nos extratos de água régia foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (Varian Spectra AA 220 FS) para determinação de Pb, Cu e Zn ou com atomização eletrotérmica (Varian Spectra AA 220Z) para determinação de As. As amostras de solo foram analisadas em triplicado.

Este procedimento de digestão fornece-nos a concentração de metal pseudo-total (Gupta et al., 1996; Ure, 1996), e não a total, uma vez que não envolve a dissolução dos silicatos, que só se consegue utilizando ácido fluorídrico. Porém, considera-se que esta digestão/extracção é suficiente, uma vez que, a maior parte da entrada de poluentes no ambiente se faz em formas do metal que não são as ligadas aos silicatos (Ure, 1996).

3.2.10. Doseamento de metais efetivamente biodisponíveis

A extração da fração efetivamente biodisponível (também designada por fração móvel) é efetuada utilizando uma solução salina de CaCl₂, conforme utilizado por outros autores (Conder e Lanno, 2000; Hodson *et al.*, 2001; Pueyo *et al.*, 2004; Alvarenga, 2009) As soluções salinas utilizadas nesta extração simulam a concentração de metal existente na solução do solo permitindo avaliar a concentração de metal que se encontra disponível para absorção pelas plantas (Alvarenga, 2009). Esta fração móvel do metal desempenha um papel fundamental em muitos dos mecanismos de transferência em que esse metal esteja envolvido, podendo, ser estimada com recurso a estes métodos de extração. Para o efeito foram utilizadas 10 g de amostra de solo ao qual se adicionou 100 ml da solução extratante de CaCl₂ 0,01 M. Esta solução é colocada num agitador de vai-vem, durante 2 h, a 30 rpm, à temperatura de 20 ± 2 °C. O sobrenadante obtido foi filtrado, conservado com 0,1 ml de HNO₃ concentrado

(65% e $d=1,3$) por cada 100 ml de amostra e acondicionado em frascos de polietileno a 4°C para análise elementar. Todas as suspensões foram preparadas em triplicado.

As concentrações dos elementos-traços nos extratos de CaCl_2 foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização por chama (Varian Spectra AA 220 FS) para determinação de Pb, Cu e Zn ou com atomização eletrotérmica (Varian Spectra AA 220Z) para determinação de As.

3.2.11. Doseamento de metais potencialmente biodisponíveis

Na extração da fração potencialmente biodisponível (também designada fração mobilizável), é utilizada uma solução composta por acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, a pH 4,7. Esta fração, envolve não só a fração do contaminante existente na solução do solo, e em equilíbrio com ela, mas também a fração do metal que poderá para ela ser extraída com a modificação das condições ambientais (*e.g.* aumento da acidez do solo, aumento da matéria orgânica solúvel) (Alvarenga, 2009). Esta solução é referida por Hammer e Keller (2002) e baseia-se na acção combinada do acetato de amónio e do EDTA, em que o catião amónio se permuta com os metais adsorvidos, atuando o EDTA como agente quelante, formando complexos estáveis com muitos dos iões metálicos, o que previne a sua precipitação secundária, como fosfatos, durante o processo de extração (Alvarenga, 2009).

Assim, foram utilizadas 10 g de amostra de solo ao qual se adicionou 100 ml da solução extractante composta por acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, a pH 4,7. Esta solução é colocada num agitador de vai-vem, durante 2 h, a 30 rpm, à temperatura de 20 ± 2 °C. O sobrenadante obtido foi filtrado, conservado com 0,1 ml de HNO_3 concentrado (65% e $d=1,3$) por cada 100 ml de amostra, e acondicionado em frascos de polietileno a 4°C para análise elementar. Todas as extrações foram preparadas em triplicado.

As concentrações dos elementos-traços a determinar nesta solução extractora foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização por chama (Varian Spectra AA 220 FS) para determinação de Pb, Cu e Zn ou com atomização eletrotérmica (Varian Spectra AA 220Z) para determinação de As.

3.3. Análises às plantas

3.3.1. Pré-tratamento das amostras de plantas

Após receção no laboratório, as amostras de plantas foram limpas de impurezas e pesadas, de modo a que se pudesse determinar o peso fresco da parte aérea de cada uma das amostras. Procedeu-se, de seguida, à lavagem do material foliar com água destilada de modo a retirar as impurezas depositadas à sua superfície. Após a lavagem, foram colocadas em estufa com circulação de ar, durante 48 horas a uma temperatura de 70 °C, até peso constante. Foi determinado o peso seco das amostras¹.

Posteriormente, as amostras foram trituradas em moinho de facas e acondicionadas em sacos de plásticos, devidamente etiquetados, à temperatura ambiente e na ausência de luz, até se proceder à sua análise.

Os parâmetros analisados nas amostras de plantas foram a concentração total de As, Cu, Pb e Zn.

3.3.2. Doseamento de elementos-traço em plantas

A análise dos metais e do As nas plantas foi efetuada por espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama (equipamento Varian Spectra AA 220FS) e com atomização eletrotérmica (equipamento Varian Spectra AA 220Z).

A mineralização das amostras por via seca e a sua solubilização com ácido, a quente, foi efetuada de acordo com a metodologia descrita por Alvarenga (2011). As amostras foram mineralizadas a 550°C durante 6 horas. Ao resíduo calcinado foi adicionado HCl 3 N e evaporado à secura. Após repetição deste passo três vezes, a última adição não é levada à secura. Após completar o volume para 100 ml, o líquido foi filtrado e acondicionado em frascos de polietileno e armazenado a 4° C até ao momento da análise. As amostras foram mineralizadas e analisadas em triplicado.

¹ A razão entre o peso seco da amostra e o seu peso fresco, determinado anteriormente, permitiu converter a concentração dos diferentes elementos nas plantas de mg kg⁻¹ de peso seco para mg kg⁻¹ de peso fresco.

3.3.3. Tratamento dos resultados obtidos para os elementos traço nas plantas

De forma a analisar os resultados obtidos para os elementos traço na planta, foram calculados dois tipos de coeficientes que permitem avaliar o comportamento da planta em relação aos elementos traço: coeficiente de transferência (CT) e coeficiente de bioacumulação (CB) (Zhuang *et al.*, 2009).

$$CT = [\text{teor do elemento na planta}]/[\text{teor total do elemento no solo}]$$

$$CB = [\text{teor do elemento na planta}]/[\text{teor efetivamente biodisponível do elemento no solo}]$$

Por outro lado, foi feita a estimativa da ingestão diária (EID) de elementos traço pelos indivíduos que se alimentam de vegetais com determinada concentração nesse elemento através da seguinte equação, adaptada de Zhuang *et al.* (2009):

$$EID = C_{\text{metal}} \times CMD \text{ (}\mu\text{g dia}^{-1}\text{)}$$

Em que:

C_{metal} : concentração do metal na planta ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso fresco);

CMD: Consumo médio diário dessa planta (g dia^{-1});

3.4. Tratamento estatístico dos resultados

Os resultados foram sujeitos a análise de variância a uma via (ANOVA), tendo-se adotado o teste *post-hoc* Tuckey HSD na separação das médias.

Foram calculados coeficientes de correlação de Pearson entre as principais propriedades físico-químicas dos solos analisados e os seus teores em elementos traço nas diferentes frações: total, efetivamente biodisponível e totalmente biodisponível. O mesmo tipo de tratamento foi efetuado entre as principais propriedades físico-químicas dos solos, os seus teores em elementos traço nas diferentes frações, e os teores em elementos traço nos vegetais. O nível de significância utilizado foi $P < 0,05$.

O tratamento estatístico dos resultados foi executado com o programa Statistica 6.0 (StatSoft, Inc., 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química dos solos

A caracterização físico-química dos solos utilizados neste estudo foi efetuada com recurso a diferentes tipos de parâmetros, nomeadamente: $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$, condutividade elétrica, matéria orgânica, capacidade de troca catiónica (Tabela 4.1), fósforo e potássio assimilável, e azoto Kjeldahl (Tabela 4.3).

Tabela 4.1. Caracterização físico-química do solo relativamente aos parâmetros $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$, CE, MO, CTC nas amostras de solos (média±desvio padrão, n=3). Valores da mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, , $p > 0,5$)

Amostras	$\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$			CE			MO			CTC		
	(1:2,5)			(mS cm^{-1})			(%)			$(\text{meq } 100\text{g}^{-1})$		
Mina de Aljustrel	1	7,28 ± 0,04	ghi	0,44 ± 0,02	i	3,78 ± 0,04	i	16,9 ± 0,1	cdef			
	2	6,51 ± 0,04	b	0,22 ± 0,02	def	6,8 ± 0,1	def	19,5 ± 0,8	def			
	3	7,294 ± 0,004	hi	0,80 ± 0,03	k	3,2 ± 0,1	k	14 ± 2	bcde			
	4	7,11 ± 0,04	e	0,26 ± 0,02	fg	4,3 ± 0,2	fg	14,8 ± 0,4	bcdef			
	5	7,54 ± 0,03	k	0,25 ± 0,02	fg	3,2 ± 0,1	fg	9,7 ± 0,7	abc			
	6	7,19 ± 0,07	efgh	0,21 ± 0,01	def	3,8 ± 0,2	def	12 ± 5	bcd			
	7	5,87 ± 0,03	a	0,72 ± 0,01	j	8,3 ± 0,2	j	19 ± 1	def			
	8	7,22 ± 0,08	efgh	0,10 ± 0,01	a	4,9 ± 0,1	a	19 ± 2	def			
Mina de S. Domingos	9	7,29 ± 0,02	hi	0,113 ± 0,002	ab	4,2 ± 0,1	ab	3 ± 1	a			
	10	7,37 ± 0,04	ij	0,193 ± 0,004	de	4,8 ± 0,1	de	3,1 ± 0,2	a			
	11	7,26 ± 0,02	fghi	0,47 ± 0,02	i	5,7 ± 0,1	i	14,8 ± 0,4	bcdef			
	12	7,686 ± 0,003	l	0,26 ± 0,01	fg	4,8 ± 0,3	fg	22,9 ± 0,1	ef			
	13	7,14 ± 0,01	ef	0,38 ± 0,05	h	9,5 ± 0,4	h	33 ± 1	g			
	14	7,457 ± 0,004	jk	0,131 ± 0,004	abc	4,9 ± 0,1	abc	20,2 ± 0,3	def			
Mina do Lousal	15	7,22 ± 0,04	efgh	0,13 ± 0,01	abc	8,1 ± 0,2	abc	23 ± 9	ef			
	16	7,3 ± 0,1	hi	0,30 ± 0,02	g	4,2 ± 0,1	g	20,0 ± 0,4	def			
	17	7,15 ± 0,01	efg	0,178 ± 0,004	cde	4,2 ± 0,3	cde	18,9 ± 0,1	def			
	18	6,87 ± 0,01	d	0,22 ± 0,02	ef	5,25 ± 0,04	ef	23,8 ± 0,2	f			
Controlo	19	6,69 ± 0,04	c	0,159 ± 0,003	bcd	1,56 ± 0,01	bcd	7 ± 1	ab			

De acordo com a classificação de Quelhas dos Santos (1996), com exceção do solo 7, que é considerado um solo pouco ácido, todos os outros são solos neutros. O solo 12 é

classificado como pouco alcalino. É possível, pois, afirmar que os solos em questão não estão afetados pela potencial acidez que se pode encontrar em solos nas imediações de atividade mineira, consequência da oxidação da pirite em contacto com a água. Por outro lado, é também importante salientar que o fato dos valores de pH do solo serem próximos da neutralidade, poderá contribuir para uma reduzida mobilidade/biodisponibilidade dos metais que, potencialmente, se encontrem nesses solos.

Relativamente à salinidade dos solos, os dois locais onde se encontraram valores de salinidade mais elevados, significativamente diferentes dos demais, são o local 3 e 7, ambos na Mina de Aljustrel. Todos os outros locais correspondem a solos pouco salinos, onde não se perspetivam problemas para as culturas.

Considerando os teores em MO dos solos analisados, e de acordo com a classificação de Quelhas dos Santos (1996), podemos classificar estes solos como possuindo teores médios em MO, exceto nos locais 7 (Aljustrel), 11 e 13 (Mina de São Domingos), e 15 (Lousal), onde foi possível encontrar solos com teores considerados altos em MO. Para esta análise foi utilizada a informação constante da Tabela 4.2, que nos permite distinguir entre os solos que possuem uma textura média (textura franca ou franco-limosa) ou ligeira (textura franco-arenosa). Estes teores médios e altos de matéria orgânica contrastam com os teores esperados em solos com aptidão agrícola do Baixo Alentejo, que se caracterizam por possuírem teores de MO muito baixos, ou baixos (JRC, 2008). Provavelmente, estes teores mais elevados de MO nos solos das hortas familiares resultam de incorporação de resíduos orgânicos efetuados pelos proprietários numa tentativa de melhorar a sua fertilidade. É também importante referir que, estes teores médios a altos em MO podem contribuir para uma imobilização dos metais no solo, contribuindo para a sua eventual reduzida biodisponibilidade.

É interessante verificar que os teores mais elevados de matéria orgânica correspondem justamente a locais onde a CTC é mais elevada, sendo inclusive o solo amostrado no local 13 o que possui valores mais elevados para ambos os parâmetros: MO e CTC. Este facto era esperado: o contributo da matéria orgânica no fornecimento de locais para permuta catiónica é conhecido (Costa, 2004).

Tabela 4.2. Resultados da análise granulométrica dos solos.

Amostras	Areia grossa (%)	Areia fina (%)	Areia (% total)	Limo (%)	Argila (%)	Classificação	
Mina de Aljustrel	1	33,0	30,9	63,9	27,7	6,6	Franco
	2	35,0	29,8	64,8	30,0	4,5	Franco-Limoso
	3	36,3	30,1	66,4	27,6	5,8	Franco Arenoso
	4	46,3	28,3	74,5	21,3	4,6	Franco Arenoso
	5	47,1	25,9	72,4	22,6	5,4	Franco Arenoso
	6	39,7	28,8	68,5	22,8	7,8	Franco Arenoso
	7	36,2	30,0	66,2	25,3	7,0	Franco
	8	36,7	30,0	66,7	27,4	4,9	Franco Arenoso
Mina de S. Domingos	9	43,2	39,0	82,2	12,8	4,1	Franco Arenoso
	10	35,9	24,7	60,6	26,0	13,6	Franco
	11	41,6	28,5	70,1	21,2	8,9	Franco Arenoso
	12	45,3	27,0	72,3	20,7	6,8	Franco-Arenoso
	13	38,9	32,9	71,8	22,2	4,5	Franco Arenoso
	14	33,5	23,3	56,7	30,5	12,5	Franco-Limoso
Mina do Lousal	15	32,0	36,0	68,0	25,0	5,5	Franco-Arenoso
	16	27,2	33,4	60,6	30,3	7,2	Franco Limoso
	17	27,6	28,0	55,6	34,5	9,5	Franco-Limoso
	18	33,4	30,8	64,2	29,9	4,1	Franco Limoso
Controlo	19	41,7	40,7	82,7	10,5	4,9	Franco-Arenoso

Relativamente aos teores em macronutrientes principais azoto (N), fósforo (P) e potássio (K), (Tabela 4.3), verificou-se que em todos os locais de amostragem o estado nutricional dos solos era bastante bom, fruto do constante esforço dos proprietários em incorporar nestes solos materiais que melhorem a sua qualidade, nomeadamente estrumes e outros resíduos orgânicos. De facto, de acordo com a Tabela 2.4, do capítulo 2, os teores em P assimilável podem ser classificados como “muitos altos” para todos os locais amostrados neste estudo, e os teores em K assimilável também foram classificados como “muito altos”, exceto para os locais 3 e 9, onde os teores encontrados podem ser classificados como “altos”.

Tabela 4.3. Caracterização físico-química do solo relativamente aos parâmetros fósforo e potássio assimiláveis e azoto Kjeldahl (média \pm desvio-padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostras	P _{assimilável}		K _{assimilável}		N _{Kjeldahl}		
	(mg P ₂ O ₅ Kg ⁻¹)		(mg K ₂ O Kg ⁻¹)		(%)		
Mina de Aljustrel	1	2351 \pm 169	d	532 \pm 12	cd	0,286 \pm 0,003	bcd
	2	2438 \pm 134	d	776 \pm 10	ef	0,4 \pm 0,1	defg
	3	7611 \pm 23	a	152 \pm 5	a	0,25 \pm 0,02	bc
	4	2483 \pm 135	d	389 \pm 12	bc	0,340 \pm 0,002	bcde
	5	1080 \pm 72	ab	320 \pm 18	b	0,212 \pm 0,009	f
	6	2284 \pm 87	d	370 \pm 4	b	0,232 \pm 0,002	ab
	7	2269 \pm 129	d	826 \pm 17	f	0,5 \pm 0,2	bc
	8	4040 \pm 557	f	1048 \pm 43	g	0,3271 \pm 0,0003	fg
Mina de S. Domingos	9	3811 \pm 74	ef	140 \pm 6	a	0,251 \pm 0,002	bcde
	10	993 \pm 59	ab	634 \pm 15	de	0,298 \pm 0,009	bc
	11	1469 \pm 198	bc	1189 \pm 193	g	0,295 \pm 0,003	bcd
	12	3828 \pm 195	ef	644 \pm 5	de	0,47 \pm 0,01	efg
	13	3371 \pm 75	e	1374 \pm 24	h	0,71 \pm 0,03	h
	14	1646 \pm 130	c	595 \pm 20	d	0,374 \pm 0,005	cdef
Mina do Lousal	15	3411 \pm 90	e	259 \pm 7	ab	0,559 \pm 0,005	gh
	16	765 \pm 75	a	281 \pm 16	ab	0,26 \pm 0,03	bc
	17	678 \pm 78	a	655 \pm 69	de	0,364 \pm 0,007	cdef
	18	2246 \pm 231	d	310 \pm 23	b	0,47 \pm 0,07	efg
Controlo	19	1062 \pm 98	ab	283 \pm 7	ab	0,07 \pm 0,03	a

De acordo com Wild (1993), os teores em azoto nos solos das regiões temperadas podem variar entre 0,1 e 0,3 % (g N/100g de solo) nos primeiros 15 cm do perfil dos solos,

sendo que nas regiões áridas, o mesmo valor pode andar abaixo dos 0,1% (g N/100 g solo), todos os outros apresentam teores acima do intervalo de concentrações considerado normal, o que, mais uma vez, confirma o bom estado nutricional destes solos.

4.2. Teores em elementos traço no solo

Nas tabelas 4.4 a 4.7, são apresentadas as concentrações dos elementos-traço As, Cu, Pb e Zn nas diversas frações analisadas (teor total, teor efetivamente biodisponível e teor potencialmente biodisponível, nas amostras de solos recolhidas nas três áreas mineiras em estudo.

Relativamente ao As (Tabela 4.4), todas as amostras de solos apresentam teores totais desse elemento que ultrapassam o valor estabelecido pela norma canadiana para solos agrícolas, que é de 12 mg kg^{-1} (CCME, 2006). Os valores mais elevados são encontrados nas amostras 7 e 8 (Aljustrel), e 9 e 12 (São Domingos), todos com teores totais de As superiores a 300 mg kg^{-1} . No entanto, os seus teores nas frações biodisponíveis apresentaram concentrações baixas, inferiores a 1% do total, no caso dos teores de As efetivamente biodisponíveis, e inferiores a 6% do total, no caso dos teores de As potencialmente biodisponíveis. Porém, apesar de este facto evidenciar um baixo risco de assimilação do As por parte das plantas ou de outros organismos do solo, é importante salientar que, em alguns desses locais, os teores de As na fração potencialmente biodisponível são elevados, locais 8, 9 e 12, ultrapassando inclusive o valor estabelecido pela norma canadiana para solos agrícolas, que se refere ao teor em elemento total. A fração potencialmente biodisponível simula o que poderá ficar disponível caso as condições ambientais se alterarem (*e.g.* abaixamento de pH, aumento do teor em compostos orgânicos solúveis) (Alvarenga, 2009). Por este facto, não pode ser descartado o risco potencial da mobilização de As nos locais acima mencionados. De acordo com Varennes (2003), um solo pode estar contaminado pela existência de determinado elemento em grande quantidade, quando avaliado no que se refere ao seu conteúdo total no solo. No entanto, só constitui verdadeiro perigo para a vegetação, ou para ser lixiviado se este elemento se encontrar em grandes quantidades na forma disponível.

Tabela 4.4. Resultados obtidos para o As nas diferentes frações analisadas (média \pm desvio-padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostra	As					
	Teor Total	Efetivamente Biodisponível		Potencialmente Biodisponível		
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	% Total	mg kg ⁻¹	% Total	
Mina de Aljustrel	1	68 \pm 4a	0,135 \pm 0,003abc	0,20	4,1 \pm 0,1cd	5,9
	2	23 \pm 1a	0,049 \pm 0,001ab	0,21	0,52 \pm 0,03a	2,2
	3	173 \pm 27abc	0,065 \pm 0,001abc	0,04	1,9 \pm 0,3abc	1,1
	4	97 \pm 4ab	0,151 \pm 0,008bc	0,15	3,6 \pm 0,3bcd	3,7
	5	91 \pm 9 ab	0,059 \pm 0,009abc	0,06	1,9 \pm 0,2abc	2,1
	6	167 \pm 66abc	0,18 \pm 0,02cd	0,11	7,1 \pm 0,5e	4,2
	7	381 \pm 27 cd	0,8 \pm 0,2g	0,22	6,2 \pm 0,2de	1,6
	8	329 \pm 27bcd	0,30 \pm 0,2de	0,09	18 \pm 2g	5,6
Mina de S. Domingos	9	1850 \pm 282e	0,42 \pm 0,01f	0,02	16 \pm 2g	0,9
	10	106 \pm 6ab	0,06 \pm 0,01abc	0,06	1,2 \pm 0,1ab	1,1
	11	140 \pm 17abc	0,05 \pm 0,01ab	0,04	0,40 \pm 0,04a	0,3
	12	570 \pm 203d	0,38 \pm 0,01ef	0,07	13 \pm 1f	2,4
	13	71 \pm 32a	0,100 \pm 0,003abc	0,14	3,5 \pm 0,2bc	4,8
	14	86 \pm 8ab	0,078 \pm 0,003abc	0,09	2,7 \pm 0,4abc	3,1
Mina do Lousal	15	74 \pm 22a	0,045 \pm 0,006ab	0,06	1,8 \pm 0,2abc	2,4
	16	76 \pm 1ab	0,06 \pm 0,02abc	0,08	3,3 \pm 0,3bc	4,3
	17	27 \pm 2a	0,037 \pm 0,005ab	0,13	0,433 \pm 0,004a	1,6
	18	40 \pm 4a	0,063 \pm 0,007abc	0,16	1,58 \pm 0,05abc	3,9
Controlo	19	1,7 \pm 0,3a	0,014 \pm 0,001a	0,81	0,09 \pm 0,01a	5,4

Considerando os valores encontrados em estudos semelhantes, Gonzalez-Fernandez *et al.* (2011), obtiveram teores médios de As total em solos de hortas na zona da Mina de São Domingos superiores aos obtidos neste estudo (2630 mg kg⁻¹). De facto, o local mais contaminado foi encontrado num solo dessa zona mineira, local 9, com 1850 mg As kg⁻¹, mas, mesmo assim, inferior aos valores referidos por esse autor.

Relativamente ao Cu (Tabela 4.5), com exceção das amostras de solo recolhidas nos locais 10, 11, 13, 16 e 17, todas as outras amostras excederam o valor limite dado pela norma canadiana para o teor de Cu total em solos de uso agrícola (63 mg kg⁻¹).

Tabela 4.5. Resultados obtidos para o Cu nas diferentes frações analisadas (média \pm desvio-padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostra	Cu					
	Teor Total	Efetivamente Biodisponível		Potencialmente Biodisponível		
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	% Total	mg kg ⁻¹	% Total	
Mina de Aljustrel	1	206 \pm 2bcd	0,30 \pm 0,01abcd	0,15	78 \pm 2def	37,8
	2	74 \pm 1ab	0,18 \pm 0,01a	0,24	24 \pm 2ab	33,0
	3	488 \pm 34g	0,71 \pm 0,01e	0,14	114 \pm 13fg	23,4
	4	1126 \pm 182h	0,91 \pm 0,02f	0,08	440 \pm 55h	39,1
	5	334 \pm 47def	0,26 \pm 0,04abc	0,08	70 \pm 7cde	21,0
	6	370 \pm 46efg	0,39 \pm 0,02cd	0,10	123 \pm 5g	33,3
	7	390 \pm 38fg	0,9 \pm 0,2f	0,24	91 \pm 6efg	23,4
	8	349 \pm 5efg	0,4 \pm 0,1d	0,12	88 \pm 11efg	25,2
Mina de S. Domingos	9	137 \pm 7abc	0,21 \pm 0,02ab	0,15	32 \pm 4abc	23,8
	10	60,5 \pm 0,9a	0,16 \pm 0,02a	0,26	22 \pm 1 ab	36,7
	11	52 \pm 1a	0,19 \pm 0,02ab	0,35	8,6 \pm 0,2a	16,4
	12	239 \pm 18cde	0,33 \pm 0,01bcd	0,14	52 \pm 3bcde	22,0
	13	60 \pm 1a	0,1352 \pm 0,0003a	0,23	15,4 \pm 0,7ab	25,6
	14	147 \pm 1abc	0,147 \pm 0,006a	0,10	40 \pm 5abcd	27,3
Mina do Lousal	15	104 \pm 3abc	0,134 \pm 0,010a	0,13	29 \pm 1abc	27,8
	16	46 \pm 1a	0,099 \pm 0,012a	0,21	14,5 \pm 0,8ab	31,3
	17	40 \pm 1 a	0,106 \pm 0,006a	0,26	14,8 \pm 0,3ab	36,4
	18	113 \pm 1abc	0,18 \pm 0,02a	0,16	25 \pm 3 ab	22,0
Controlo	19	17,3 \pm 0,8a	0,1111 \pm 0,0001a	0,64	8 \pm 1a	51,6

Considerando os teores de Cu total obtido nos solos de hortas na zona da Mina de Aljustrel, estes são, em média, superiores aos resultados da literatura (Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2011), que analisaram solos de hortas na Mina de São Domingos. De facto, também neste estudo que aqui se apresenta, se obtiveram teores de Cu total na Mina de São Domingos e do Lousal que são inferiores aos encontrados em Aljustrel, e semelhantes aos referidos por Gonzalez-Fernandez *et al.* (2011).

Os teores de Cu na fração efetivamente biodisponível apresentaram concentrações baixas, inferiores a 1% do teor em metal total. Porém, os teores em Cu potencialmente biodisponível nos solos recolhidos na zona de influência das minas são elevados, quando comparados com os seus teores totais, com valores que variam entre 21,0 e 39,1 % do total. Este resultado está relacionado com o facto do Cu ser um metal que se encontra fortemente

associado à matéria orgânica do solo, formando quelatos (Ross, 1994), podendo estar imobilizado, no caso da matéria orgânica constituir o complexo de troca do solo (complexo argilo-húmico), mas podendo passar à solução, caso a matéria orgânica sofra reações que a transformam em compostos solúveis (Bauer e Blodau, 2006; Wang e Mulligan, 2006). Ora, este facto poderá evidenciar um risco em alguns dos locais onde esses teores de Cu na fração potencialmente biodisponível são elevados. É o caso das amostras 1, 3, 4, 6, 7 e 8, todas pertencentes a pequenas explorações situadas na zona mineira de Aljustrel, as quais ultrapassaram o teor em Cu estabelecido pela norma canadiana para solos de uso agrícola.

Para todas as amostras, com exceção do local 17, o Pb (Tabela 4.6) ultrapassa o valor estabelecido na norma canadiana que é 70 mg kg^{-1} , tendo-se encontrado concentrações muito elevadas nas amostras 7, 9, e 12, destacando-se a amostra 9 com 4945 mg kg^{-1} . No estudo já citado anteriormente (Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2011), foi obtido um teor médio de Pb nos solos de hortas em São Domingos de 6500 mg kg^{-1} , por isso, acima dos valores encontrados na avaliação que aqui se apresenta.

Nas amostras 1, 6, 8, 9, 12, 13,14, 16 e 18, foi possível encontrar teores de Pb na fração potencialmente biodisponível superiores ao indicado na norma, destacando-se as amostras 9, 12, 13, e 18 com valores muito elevados. Não foi possível quantificar os teores em Pb efetivamente biodisponível nas amostras de solo, uma vez que todas as amostras apresentaram teores inferiores ao limite de deteção da técnica.

Tabela 4.6. Resultados obtidos para o Pb nas diferentes frações analisadas (média \pm desvio-padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostra	Pb					
	Teor Total	Efetivamente		Potencialmente Biodisponível		
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	% Total	mg kg ⁻¹	% Total	
Mina de Aljustrel	1	242 \pm 8a	< LD *	-	74 \pm 2e	30,6
	2	103 \pm 2a	< LD *	-	32 \pm 3abc	31,8
	3	336 \pm 20a	< LD *	-	22 \pm 2,2ab	6,8
	4	230 \pm 18a	< LD *	-	42 \pm 2,5bcd	18,3
	5	231 \pm 21a	< LD *	-	30 \pm 2,1ab	13,1
	6	373 \pm 33a	< LD*	-	76 \pm 2,1e	20,4
	7	1597 \pm 648c	< LD*	-	28 \pm 4ab	1,8
	8	972 \pm 29b	< LD *	-	71 \pm 5ab	7,4
Mina de S. Domingos	9	4945 \pm 192d	< LD *	-	257 \pm 39g	5,2
	10	269 \pm 13a	< LD *	-	62 \pm 3de	23,0
	11	334 \pm 24a	< LD *	-	58 \pm 1cde	17,6
	12	1919 \pm 354c	< LD*	-	387 \pm 16h	20,2
	13	382 \pm 100a	< LD *	-	152 \pm 3f	39,7
	14	341 \pm 13a	< LD*	-	73 \pm 5 e	21,4
Mina do Lousal	15	253 \pm 18a	< LD *	-	57 \pm 1cde	22,9
	16	316 \pm 7a	< LD *	-	81 \pm 2e	25,6
	17	62 \pm 2a	< LD *	-	20,6 \pm 0,8ab	33,1
	18	260 \pm 48a	< LD *	-	136 \pm 4f	52,3
Controlo	19	23 \pm 6a	< LD *	-	14 \pm 1a	60,6

*LD – Limite de Detecção Pb = 1,667 mg kg⁻¹

O valor limite para o Zn para solos de uso agrícola referido na norma canadiana é de 200 mg kg⁻¹, o que nos leva a verificar que todas as amostras de solos recolhidos nas hortas da zona mineira de Aljustrel ultrapassam esse valor (Tabela 4.7.). Para além destes, os solos correspondentes às amostras 9, 12, 15 e 18 também apresentaram valores que excedem o valor limite. Na fração potencialmente biodisponível, os solos 6, 7, 8, 12, 15 e 18, ultrapassam o valor limite, destacando-se as amostras 7, 15 e 18 com percentagens de Zn na fração biodisponível superiores a 50% do teor total. Estes valores são indicativos de um risco considerável de disponibilização de Zn para as culturas, caso as condições ambientais se alterarem, nomeadamente acidificação dos solos ou aumento de compostos orgânicos solúveis.

Os teores de Zn total nos solos de hortas na zona mineira de Aljustrel destacam-se relativamente aos valores das demais amostras analisadas e, também se destacam quando comparados com os valores referidos por outros autores, nomeadamente por Gonzalez-Fernandez *et al.* (2011), que encontraram um teor médio de Zn nos solos de hortas na Mina de São Domingos de 300 mg kg^{-1} .

Tabela 4.7. Resultados obtidos para o Zn nas diferentes frações analisadas (média \pm desvio-padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostra	Zn					
	Teor Total	Efetivamente Biodisponível		Potencialmente Biodisponível		
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	% Total	mg kg ⁻¹	% Total	
Mina de Aljustrel	1	341 \pm 52defg	< LD *	-	67 \pm 39abcd	19,66
	2	212 \pm 12abcde	0,26 \pm 0,02a	0,12	75 \pm 9bcde	35,62
	3	1223 \pm 115k	0,1 \pm 0,2a	0,01	20 \pm 1a	1,66
	4	1022 \pm 37j	0,25 \pm 0,04a	0,02	191 \pm 8f	18,72
	5	413 \pm 62fgh	<LD *	-	76 \pm 11cde	18,46
	6	763 \pm 89i	0,26 \pm 0,06a	0,03	343 \pm 33g	45,00
	7	280 \pm 32cdef	3,8 \pm 0,1c	1,36	224 \pm 13f	79,88
	8	1171 \pm 61jk	0,2 \pm 0,1a	0,02	379 \pm 19g	32,39
Mina de S. Domingos	9	250 \pm 21bcdef	0,03 \pm 0,06a	0,01	125 \pm 21e	49,98
	10	176 \pm 7abcd	<LD *	-	65 \pm 3abcd	37,02
	11	119 \pm 9abc	<LD *	-	25 \pm 1a	21,45
	12	547 \pm 148h	<LD *	-	204 \pm 10f	37,34
	13	157 \pm 5abc	<LD *	-	85 \pm 17de	53,86
	14	141 \pm 2abc	0,02 \pm 0,03	0,01	55 \pm 5abcd	39,20
Mina do Lousal	15	360 \pm 2efg	0,12 \pm 0,09a	0,03	213 \pm 3f	59,28
	16	180 \pm 62abcd	<LD*	-	25 \pm 1ab	14,37
	17	80 \pm 2ab	<LD *	-	32 \pm 9abc	39,84
	18	503 \pm 21gh	0,6 \pm 0,2b	0,13	359 \pm 9g	71,40
Controlo	19	44 \pm 2a	0,04 \pm 0,01a	0,10	34 \pm 18abc	79,17

*LD = Limite de Detecção Zn = $0,167 \text{ mg kg}^{-1}$

O cálculo dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as principais propriedades físico-químicas dos solos e os seus teores em elementos traço nas diferentes frações: total, efetivamente biodisponível e totalmente biodisponível (Tabela 4.8.), permitem-

nos observar um facto já referido anteriormente por diversos autores: a diminuição de pH nos solos contribui para a imobilização dos elementos traço, reduzindo a sua solubilidade e disponibilidade para as culturas, o que é evidente pelas correlações negativas observadas entre o pH e os teores em Cu, Zn e As efetivamente biodisponíveis no solo. Por outro lado, nos solos analisados, o teor em MO dos solos correlaciona-se de forma positiva com os teores em elementos traço na fração efetivamente biodisponível, o que indicia um contributo do aumento do teor em matéria orgânica para a solubilização dos Cu, Zn e As nesses solos.

Quanto aos teores em elementos traço nos solos, verificaram-se correlações positivas significativas entre os teores totais de As, Cu, Pb e Zn e as suas frações potencialmente biodisponíveis, o que nos permite observar que, caso as condições se alterem no solo, os metais serão solubilizados na proporção direta do seu teor total. Esse é um risco real em locais em que os teores totais sejam superiores. Por outro lado, só se observaram correlações significativas entre os teores totais e os teores efetivamente biodisponíveis no caso do As e do Cu.

Tabela 4.8. Coeficientes de correlação de Pearson calculados entre as principais propriedades físico-químicas dos solos analisados e os seus teores em elementos traço nas diferentes fracções: total, efectivamente biodisponível e totalmente biodisponível. As correlações marcadas a vermelho são significativas para um nível de significância $P < 0,05$ ($n = 57$).

	CE	MO	N _{Kjel}	P _{assim}	K _{assim}	CTC	Pb _{tot}	Zn _{tot}	Cu _{tot}	As _{tot}	Pb _{Efec}	Zn _{Efec}	Cu _{Efec}	As _{Efec}	Pb _{Pot}	Zn _{Pot}	Cu _{Pot}	As _{Pot}
pH	-0,32	-0,32	-0,13	0,02	-0,15	-0,10	0,04	0,16	-0,02	0,10	0,04	-0,77	-0,37	-0,45	0,39	-0,16	-0,02	0,18
CE	-	1,00	0,07	-0,27	0,13	0,12	-0,08	0,21	0,23	-0,12	0,10	0,52	0,58	0,31	-0,20	-0,23	0,12	-0,21
MO	-	-	0,07	-0,27	0,13	0,12	-0,08	0,21	0,23	-0,12	0,10	0,52	0,58	0,31	-0,20	-0,23	0,12	-0,21
N _{Kjel}	-	-	-	0,48	0,48	0,72	0,01	-0,09	-0,08	-0,08	-0,06	0,22	-0,03	0,21	0,29	0,24	-0,08	0,02
P _{assim}	-	-	-	-	0,26	0,32	0,53	0,25	0,12	0,48	0,00	0,03	0,07	0,43	0,61	0,60	0,11	0,72
K _{assim}	-	-	-	-	-	0,45	-0,15	-0,18	-0,19	-0,20	-0,01	0,15	-0,06	0,14	0,02	0,01	-0,18	0,07
CTC	-	-	-	-	-	-	-0,30	0,01	-0,09	-0,35	0,00	0,10	-0,03	-0,03	0,15	0,21	-0,09	-0,06
Pb _{tot}	-	-	-	-	-	-	-	0,00	-0,01	0,97	-0,05	0,17	0,07	0,63	0,64	0,15	-0,07	0,73
Zn _{tot}	-	-	-	-	-	-	-	-	0,72	0,03	-0,04	-0,05	0,61	0,12	-0,01	0,51	0,63	0,38
Cu _{tot}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	-0,01	0,16	0,83	0,24	-0,12	0,30	0,96	0,16
As _{tot}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,05	0,07	0,04	0,53	0,60	0,12	-0,05	0,72
Pb _{Efec}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,04	-0,02	-0,02	-0,02	-0,13	0,01	-0,01
Zn _{Efec}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59	0,78	-0,15	0,25	0,07	0,06
Cu _{Efec}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,54	-0,18	0,27	0,75	0,18
As _{Efec}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32	0,38	0,14	0,59
Pb _{Pot}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	-0,14	0,62
Zn _{Pot}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,26	0,52
Cu _{Pot}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09

Legenda: CE: condutividade eléctrica; MO: matéria orgânica; N_{Kjel}: N Kjeldahl; P_{assim} e K_{assim}: teor em P e K assimiláveis; CTC: capacidade de troca catiónica; Pb_{tot}, Zn_{tot}, Cu_{tot}, e Zn_{tot}: teores totais de cada um dos elementos; Pb_{Efec}, Zn_{Efec}, Cu_{Efec}, e Zn_{Efec}: teores efectivamente biodisponíveis de cada um dos elementos (extraídos com solução de CaCl₂ 0,01 M); e Pb_{Pot}, Zn_{Pot}, Cu_{Pot}, e Zn_{Pot}: teores potencialmente biodisponíveis de cada um dos elementos (extraídos com solução de NH₄CH₃COO 0,5 N, CH₃COOH 0,5 M, EDTA 0,02M a pH 4,7).

4.3. Teores em elementos traço nos vegetais

Os resultados obtidos para os teores em elementos traço nos produtos hortícolas analisados estão discriminados nas tabelas 4.9, 4.10 e 4.11. sendo que, todos os valores reportam a concentrações em relação à matéria seca. Na literatura, e em algumas das normas existentes, por vezes são encontrados teores de elementos traço reportados à matéria fresca. Por isso, no Anexo A, são também apresentados os resultados obtidos para os teores em elementos traço nos produtos hortícolas em mg kg^{-1} de matéria fresca.

Não existe qualquer tipo de legislação portuguesa que fixe limites para elementos traço em produtos hortícolas com vista ao consumo humano. O único documento regulamentar que existe relativamente a este assunto é o Regulamento (CE) N° 1881/2006 da Comissão de 19 de Dezembro de 2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. Neste regulamento, apenas o elemento chumbo é contemplado em termos de produtos hortícolas, com um valor máximo de $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso fresco (Brássicas, produtos hortícolas de folha e cogumelos de cultura).

Em relação ao Pb, verificamos que não foi possível quantificar o teor em Pb nas culturas em estudo, uma vez que os seus teores se apresentaram abaixo do limite de deteção da metodologia utilizada para determinação deste parâmetro ($16,7 \text{ mg kg}^{-1}$). De facto, também não foi possível analisar o teor em Pb efetivamente disponível no solo (Tabela 4.6), o que indicia uma reduzida disponibilidade desse elemento para ser assimilado pelas plantas. Por isso, podemos afirmar que os teores baixos desse elemento na parte aérea das plantas podem estar relacionados com facto desse elemento no solo formar compostos insolúveis com iões inorgânicos, ou ligar-se à matéria orgânica (Ross, 1994). McBride (1994) e Soares *et al.*, (2001) afirmam ainda que o chumbo pode ser complexado e imobilizado nas raízes após a absorção, não sendo translocada para a restante planta, dificultando assim o estabelecimento das relações entre concentrações de metais no solo e teores do mesmo na parte aérea da planta.

Tabela 4.9. Resultados obtidos nas amostras de alfaces (*Lactuca sativa*) nos elementos As, Cu, Pb e Zn (média \pm desvio-padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostra	<i>Lactuca sativa</i>				
	As mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	
Mina de Ajustrel	1	0,7 \pm 0,03ab	17 \pm 1bc	<LD**	63 \pm 2cde
	2	0,3 \pm 0,02a	13 \pm 1abc	<LD**	60 \pm 5bcde
	3	0,9 \pm 0,3abc	20 \pm 0,7cd	<LD**	80 \pm 3ef
	4	1,0 \pm 0,1abc	36 \pm 1e	<LD**	85 \pm 5f
	5	1,8 \pm 1,3c	37 \pm 11e	<LD**	68 \pm 5def
	6	1,8 \pm 0,04c	28,6 \pm 0,9de	<LD**	123 \pm 12g
	7	1,6 \pm 0,1bc	28 \pm 3de	<LD**	427 \pm 15i
	8	1,7 \pm 0,1bc	22 \pm 3 cd	<LD**	147 \pm 10h
Mina de S. Domingos	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	10	0,3 \pm 0,1a	6,9 \pm 0,2a	<LD**	41 \pm 4ab
	11	0,2 \pm 0,03a	6,8 \pm 0,1a	<LD**	46 \pm 2abc
	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	13	0,2 \pm 0,01a	6,8 \pm 0,2a	<LD**	40 \pm 1ab
	14	0,3 \pm 0,2a	10 \pm 3ab	16,8 \pm 0,7	51,1 \pm 0,2bcd
Mina do Lousal	15	< LD*	8,8 \pm 0,3ab	<LD**	86 \pm 2f
	16	< LD*	9,1 \pm 0,3ab	<LD**	54 \pm 10bcd
	17	< LD*	7,0 \pm 0,1a	<LD**	47 \pm 1bcd
	18	0,17 \pm 0,01a	8,8 \pm 0,1ab	<LD**	69 \pm 1def
Controlo	19	< LD*	4,2 \pm 0,7a	< LD**	29 \pm 5a

* LD = Limite Detecção As = 0,170 mg kg⁻¹

**LD = Limite Detecção Pb = 16,7 mg kg⁻¹

n.d. = não determinado

Tabela 4.10. Resultados obtidos nas amostras de coentros (*Coriandrum sativum*) nos elementos As, Cu, Pb e Zn (média \pm desvio-padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostra	<i>Coriandrum sativum</i>				
	As mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	
Mina de Aljustrel	1	0,2 \pm 0,1a	21 \pm 12b	<LD	39 \pm 4ab
	2	0,4 \pm 0,2ab	18 \pm 10ab	<LD	83 \pm 16 def
	3	< LD	17,7 \pm 0,9ab	<LD	78 \pm 2def
	4	0,2 \pm 0,1a	12,8 \pm 0,7ab	<LD	85 \pm 3ef
	5	< LD	13 \pm 3ab	< LD	47 \pm 20abc
	6	< LD	12 \pm 2ab	< LD	90 \pm 4f
	7	0,19 \pm 0,01a	16 \pm 4ab	< LD	306 \pm 9g
	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mina de S. Domingos	9	0,37 \pm 0,04a	13 \pm 1ab	< LD	68 \pm 12cdef
	10	< LD	8,0 \pm 0,2a	< LD	61 \pm 13bcde
	11	0,7 \pm 0,3b	12 \pm 2ab	< LD	32 \pm 1a
	12	< LD	14 \pm 1ab	< LD	68 \pm 6cdef
	13	0,257 \pm 0,003a	6,0 \pm 0,3a	< LD	28 \pm 2a
	14	< LD	12 \pm 1ab	< LD	38 \pm 1ab
Mina do Lousal	15	0,17 \pm 0,02a	12 \pm 1ab	< LD	38 \pm 1ab
	16	< LD	15 \pm 1ab	< LD	50 \pm 6abc
	17	< LD	11,4 \pm 0,3ab	< LD	25,7 \pm 0,8a
	18	< LD	13 \pm 1ab	< LD	59 \pm 1bcd
Controlo 19	< LD	9,5 \pm 0,2ab	< LD	47,8 \pm 0,7abc	

* LD = Limite Deteção As = 0,170 mg kg⁻¹

**LD = Limite Deteção Pb = 16,7 mg kg⁻¹

n.d. = não determinado

Tabela 4.11. Resultados obtidos nas amostras de couves (*Brassica oleracea*) nos elementos As, Cu, Pb e Zn (média \pm desvio padrão, n=3). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas (Tukey HSD, $p > 0,5$).

Amostra	<i>Brassica oleracea</i>				
	As	Cu mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	
Mina de Aljustrel	1	< LD*	6,9 \pm 0,2bc	< LD**	53 \pm 1cde
	2	0,22 \pm 0,04ab	7 \pm 1bc	< LD**	32 \pm 2abc
	3	< LD*	7,1 \pm 0,3bc	< LD**	75 \pm 10ef
	4	< LD*	12,4 \pm 0,9d	< LD**	64 \pm 3def
	5	0,24 \pm 0,02ab	9 \pm 3cd	< LD**	31 \pm 14abc
	6	< LD*	12 \pm 2d	< LD**	89 \pm 22f
	7	0,3 \pm 0,1c	10,6 \pm 0,4cd	< LD**	157 \pm 17g
	8	0,21 \pm 0,02ab	10,9 \pm 0,3d	< LD**	74 \pm 7ef
Mina de S. Domingos	9	0,27 \pm 0,05bc	2,9 \pm 0,2a	< LD**	26 \pm 1ab
	10	< LD*	2,1 \pm 0,5a	< LD**	14 \pm 3ab
	11	< LD*	5,3 \pm 0,1ab	< LD**	36,7 \pm 0,5abc
	12	0,20 \pm 0,01a	3,5 \pm 0,3ab	< LD**	21 \pm 2ab
	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	14	< LD*	2,8 \pm 0,04a	< LD**	12 \pm 1a
Mina do Lousal	15	< LD*	3,1 \pm 0,1a	< LD**	39 \pm 4bcd
	16	< LD*	2,5 \pm 0,3a	< LD**	21 \pm 3ab
	17	< LD*	2,8 \pm 0,2a	< LD**	24 \pm 1ab
	18	< LD*	2,0 \pm 0,4a	< LD**	33,2 \pm 0,9abc
Controlo	19	< LD*	3,6 \pm 0,3ab	< LD**	39 \pm 3bcd

* LD = Limite Detecção As = 0,170 mg kg⁻¹

**LD = Limite Detecção Pb = 16,7 mg kg⁻¹

n.d. = não determinado

Os teores de elementos traço encontrados na parte aérea dos produtos hortícolas analisados, variou com o elemento em estudo e com a espécie avaliada. O Zn, foi o metal absorvido em maiores quantidades, variando as concentrações encontradas entre 40 mg kg⁻¹ a 427 mg kg⁻¹ para a alface (média de 89,5 mg kg⁻¹), 25,7 mg kg⁻¹ a 306 mg kg⁻¹ para os coentros (média de 69,3 mg kg⁻¹) e 12 a 157 mg kg⁻¹ para as couves (média de 47,0 mg kg⁻¹). Estes teores médios de Zn encontram-se abaixo do intervalo de concentrações consideradas tóxicas em plantas, de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), que é de 100-400 mg kg⁻¹. Porém, é importante salientar os teores de Zn encontrados nas amostras de hortícolas colhidas no local 7, que se destacam com teores anormalmente elevados de Zn na parte comestível da planta, quando

comparados com os teores encontrados para plantas da mesma espécie amostradas nos outros locais deste estudo: 427 mg kg⁻¹ na alface, 306 mg kg⁻¹ nos coentros e 157 mg kg⁻¹ nas couves. Estes teores, quando comparados com o intervalo de concentrações consideradas tóxicas que referimos anteriormente, permitem-nos considerar que o teor de Zn nestes hortícolas são potencialmente tóxicas. Considerando os teores de Zn encontrados no solo neste local nas diferentes frações (total, efetivamente e potencialmente biodisponível, Tabela 4.7), verificou-se que, embora ele não se destaque por possuir teores significativamente superiores aos demais locais em Zn total, antes pelo contrário, é um dos que possui um teor em Zn total menor, destaca-se pelos teores superiores de Zn na fração efetivamente biodisponível 1,36% do total, e na fração potencialmente biodisponível, 79,88% do total. Este facto pode ser devido ao valor de pH(H₂O) do solo ser igual a 5,87, o que o permite classificar como sendo um solo pouco ácido. Sabe-se que o pH do solo é um dos fatores que mais contribui para a variação da solubilidade e disponibilidade dos metais e semi-metais nos solos, sendo que o aumento da acidez contribui para uma maior mobilização de metais no solo. Por isso, neste local, é maior o risco de assimilação de Zn por parte das culturas hortícolas.

O Cu, também considerado um micronutriente para as plantas, apresentou concentrações que variaram entre 4,2 mg kg⁻¹ a 37 mg kg⁻¹ para a alface (média de 16,1 mg kg⁻¹), 6,0 mg kg⁻¹ a 21 mg kg⁻¹ para os coentros (média de 13,4 mg kg⁻¹) e 2,0 a 12,4 mg kg⁻¹ para as couves (média de 6,0 mg kg⁻¹). Estes teores médios de Cu encontram-se abaixo do intervalo de concentrações consideradas tóxicas em plantas, de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), que é de 20-100 mg kg⁻¹. Porém, os teores de Cu encontrados em alfaces colhidas em hortas na zona mineira de Aljustrel foram significativamente superiores aos restantes valores encontrados nas mesmas plantas nas outras zonas mineiras, sendo que esses valores podem inclusive ser considerados característicos de plantas com teores tóxicos em Cu (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

No caso do As, apesar de não ter sido possível quantificar o seu teor em algumas das amostras colhidas, uma vez que os valores se encontravam abaixo do limite de deteção da técnica utilizada por espectrofotometria de absorção atómica, podemos, por comparação dos restantes com o intervalo de concentrações consideradas tóxicas para As em plantas, que é de 5-20 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Pendias, 2001), afirmar que os seus teores se encontravam todos abaixo desse intervalo de concentrações.

Num estudo efetuado por Gonzalez-Fernandez, *et al.* (2011), na zona mineira de São Domingos, obtiveram teores de Cu em *Brassica oleracea* e *Coriandrum sativum* semelhantes aos obtidos neste estudo, enquanto os teores de Zn analisados nas mesmas plantas foram superiores

neste estudo aos encontrados por esses autores, e o contrário foi verdade quando considerando os teores em As.

Na China, os teores máximos permitidos de Cu e Zn em vegetais são 10 e 20 mg kg⁻¹ (Zhuang et al., 2009), em peso fresco. Considerando os teores médios de Cu e Zn encontrados neste estudo (mg kg⁻¹ peso fresco, Anexo A), verificamos que, embora os teores encontrados não ultrapassem esses valores na generalidade dos locais, as amostras de vegetais colhidas no local 7 possuem um teor em Zn que ultrapassa os valores limite da legislação chinesa.

Relativamente aos teores de As e Pb encontrados nas plantas, a análise apresentada neste estudo revela algumas limitações, uma vez que os teores encontrados estavam abaixo dos limites de deteção da técnica para esses elementos. Porém, considerando os valores que se conseguirem dosear, e os valores dos limites de deteção da técnica como os teores máximos para os quais esses elementos podem ser encontrados nas plantas analisadas, podemos verificar que esses valores são, em todos os casos, inferiores aos valores de 1 e 10 mg kg⁻¹ peso fresco para o As e Pb, respetivamente, sendo estes os limites admissíveis para esses elementos em material vegetal para consumo humano permitido pela Organização Mundial de Saúde (WHO1998, citado por Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2011).

Por forma a avaliar as relações existentes entre os teores em elementos traço nas plantas e as principais propriedades físico-químicas dos solos e os seus teores em elementos traço nas diferentes frações: total, efetivamente biodisponível e totalmente biodisponível, foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre esses valores (Tabela 4.12).

Tabela 4.12. Coeficientes de correlação de Pearson calculados entre as principais propriedades físico-químicas dos solos, os seus teores em elementos traço nas diferentes fracções: total, efectivamente biodisponível e totalmente biodisponível, e os teores em elementos traço nos vegetais. As correlações marcadas a vermelho são significativas para um nível de significância $P < 0,05$ ($n=54$ para os coentros e a couve e $n=51$ para a alface).

	pH	CE	MO	N _{Kjel}	P _{assim}	K _{assim}	CTC	Pb _{tot}	Zn _{tot}	Cu _{tot}	As _{tot}	Pb _{Efec}	Zn _{Efec}	Cu _{Efec}	As _{Efec}	Pb _{Pot}	Zn _{Pot}	Cu _{Pot}	As _{Pot}	Zn _{coen}	Cu _{coen}
Zn _{coen}	-0,73	0,52	0,52	0,11	0,10	0,06	-0,03	0,25	0,15	0,33	0,15	-0,06	0,94	0,70	0,84	-0,11	0,35	0,22	0,22	-	-
Cu _{coen}	-0,13	0,31	0,31	-0,16	0,02	-0,18	-0,04	0,07	0,21	0,16	0,04	0,10	0,18	0,24	0,19	-0,05	0,00	0,10	0,08	0,24	-
As _{coen}	-0,04	0,09	0,09	0,04	0,11	0,39	-0,06	0,17	-0,23	-0,17	0,20	0,06	-0,09	-0,16	-0,02	0,05	-0,22	-0,15	0,01	-0,11	-0,10
	pH	CE	MO	N _{Kjel}	P _{assim}	K _{assim}	CTC	Pb _{tot}	Zn _{tot}	Cu _{tot}	As _{tot}	Pb _{Efec}	Zn _{Efec}	Cu _{Efec}	As _{Efec}	Pb _{Pot}	Zn _{Pot}	Cu _{Pot}	As _{Pot}	Zn _{couv}	Cu _{couv}
Zn _{couv}	-0,63	0,58	0,58	0,12	0,15	0,16	0,08	0,06	0,41	0,46	0,00	0,02	0,77	0,76	0,67	-0,28	0,41	0,36	0,18	-	-
Cu _{couv}	-0,24	0,27	0,27	-0,11	0,18	0,19	-0,03	-0,10	0,60	0,70	-0,09	0,03	0,30	0,68	0,32	-0,30	0,39	0,64	0,21	0,72	-
As _{couv}	-0,44	0,20	0,20	0,17	0,33	0,13	-0,19	0,60	-0,07	0,07	0,51	-0,07	0,63	0,33	0,74	0,14	0,15	-0,05	0,40	0,43	0,25
	pH	CE	MO	N _{Kjel}	P _{assim}	K _{assim}	CTC	Pb _{tot}	Zn _{tot}	Cu _{tot}	As _{tot}	Pb _{Efec}	Zn _{Efec}	Cu _{Efec}	As _{Efec}	Pb _{Pot}	Zn _{Pot}	Cu _{Pot}	As _{Pot}	Zn _{alfa}	Cu _{alfa}
Zn _{alfa}	-0,70	0,47	0,47	0,20	0,25	0,14	0,08	0,86	0,17	0,29	0,81	-0,04	0,94	0,67	0,96	-0,19	0,42	0,18	0,42	-	-
Cu _{alfa}	-0,06	0,22	0,22	-0,16	0,15	-0,20	-0,22	0,36	0,59	0,78	0,46	0,04	0,29	0,68	0,44	-0,28	0,35	0,69	0,38	0,46	-
As _{alfa}	-0,10	0,18	0,18	-0,21	0,20	-0,05	-0,21	0,48	0,53	0,50	0,63	0,01	0,35	0,54	0,52	-0,22	0,47	0,39	0,57	0,54	0,87

Legenda: CE: condutividade eléctrica; MO: matéria orgânica; N_{Kjel}: N Kjeldahl; P_{assim} e K_{assim}: teor em P e K assimiláveis; CTC: capacidade de troca catiónica; Pb_{tot}, Zn_{tot}, Cu_{tot}, e Zn_{tot}: teores totais de cada um dos elementos; Pb_{Efec}, Zn_{Efec}, Cu_{Efec}, e Zn_{Efec}: teores efectivamente biodisponíveis de cada um dos elementos (extraídos com solução de CaCl₂ 0,01 M); e Pb_{Pot}, Zn_{Pot}, Cu_{Pot}, e Zn_{Pot}: teores potencialmente biodisponíveis de cada um dos elementos (extraídos com solução de NH₄CH₃COO 0,5 N, CH₃COOH 0,5 M, EDTA 0,02M a pH 4,7); Zn_{coen}, Cu_{coen}, e As_{coen}: teores em elementos traço nos coentros; Zn_{couv}, Cu_{couv}, e As_{couv}: teores em elementos traço nas couves; Zn_{alfa}, Cu_{alfa}, e As_{alfa}: teores em elementos traço na alface.

Observaram-se correlações significativas ($P < 0,05$), com valores de r negativos, entre o pH do solo e os teores em Zn na parte aérea das plantas, indicativos de que a diminuição do pH está relacionada com a disponibilização desse metal para todas as plantas, com uma relação direta no aumento da concentração desse elemento pelas hortícolas analisadas. O contrário pode ser dito, para o mesmo metal, relativamente ao aumento em matéria orgânica no solo: as correlações observadas são significativas, com um r positivo, enfatizando o papel positivo do aumento do teor em matéria orgânica no solo na mobilização de Zn. Este facto deve ser devido ao aumento do teor em compostos orgânicos solúveis, com os quais o Zn pode estar associado na solução do solo, aumentando a sua biodisponibilidade para as culturas. Observando os resultados, verificamos que o mesmo pode ser dito para o Cu, mas apenas no caso dos coentros.

Os coentros foram a planta com correlações menos significativas entre os teores em elementos traço na planta e os teores dos mesmos elementos no solo. De facto, apenas foram observadas correlações significativas entre o teor em Zn na planta e os teores em Zn no solo nas frações efetiva e potencialmente biodisponíveis. Estes resultados poderão ser indicativos do facto dos coentros serem capazes de excluir os outros elementos das suas partes aéreas.

Tanto no caso da couve como da alface, foram observadas correlações significativas entre os teores em Zn, Cu e As nas partes aéreas das plantas e os teores nesses elementos traço no solo. Essas correlações significativas, todas com valores de r positivos, foram obtidos para os elementos em todas as frações no solo: total efetiva e potencialmente biodisponíveis, indicando que, para o caso destas plantas, existe uma relação mais direta entre os teores nesses elementos no solo e a sua assimilação pelas culturas.

4.4. Comportamento das plantas relativamente aos elementos traço no solo

O cálculo do coeficiente de transferência dos elementos traço na planta $CT =$ concentração do elemento em planta / teor total do elemento no solo, avalia a transferência de um elemento do solo para a planta, e representa a capacidade de uma espécie para acumular o elemento. A maioria das plantas tem um $CT < 1$ para elementos traços (metais pesados e metalóides). No entanto, existem algumas espécies de plantas que podem ser considerados acumuladoras pois possuem $CT > 1$ (Abreu *et al.*, 2009).

Para que se perceba o comportamento das plantas em relação aos elementos traço no solo, calcularam-se os valores dos coeficientes de transferência (CT) de cada planta em relação a cada um dos elementos analisados (Tabela 4.13).

O cálculo dos FC de cada planta em relação a cada elemento permite avaliar qual o seu comportamento em relação a esse metal (*e.g.* exclusora, indicadora, acumuladora, hiper-acumuladora) (Alvarenga, *et al.*, 2004):

- $CT > 1$: estamos na presença de uma planta acumuladora de metais ou metalóides (Alvarenga, *et al.*, 2004);
- $CT < 1$: estamos na presença de uma planta exclusora de metais ou metalóides (Alvarenga, *et al.*, 2004).

Considerando os resultados obtidos (Tabela 4.13), os valores de CT mais elevados, mas ainda assim < 1 na maioria dos casos, foram encontrados para o elemento Zn, em concordância com os resultados encontrados por outros autores (Alvarenga *et al.*, 2004; Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2011). Porém, mais uma vez, as amostras recolhidas no local de amostragem 7 evidenciaram valores significativamente diferentes dos demais quando considerando o Zn; neste caso, o CT para o Zn na alface e nos coentros foi > 1 , tendo sido igualmente obtido um valor superior aos demais no caso do CT para o Zn na couve ($CT = 0,56$). Este facto evidencia que, a elevada biodisponibilidade efetiva e potencial de Zn nesse local, já discutida anteriormente, provocou uma transferência superior desse metal para a parte aérea destes vegetais comestíveis.

Considerando os valores dos CT calculados para o As e o Cu nas amostras de plantas analisadas, podemos verificar que eles são < 1 em todos os casos, indicando que essas plantas se comportam como exclusoras relativamente a esses elementos, sendo até $\ll 1$, no caso do As, em concordância com os resultados encontrados por outros autores (Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2011).

Tabela 4.13. Coeficientes de transferências (CT = [teor do elemento na planta]/[teor total do elemento no solo]) para as plantas *Lactuca sativa*, *Brassica oleracea*, *Coriandrum sativum*.

Amostras	CT												
	Alface				Couve				Coentros				
	As	Cu	Pb	Zn	As	Cu	Pb	Zn	As	Cu	Pb	Zn	
Mina de Aljustrel	1	0,010	0,084	-	0,185	-	0,033	-	0,155	0,003	0,106	-	0,114
	2	0,014	0,183	-	0,284	0,009	0,096	-	0,154	0,017	0,244	-	0,392
	3	0,005	0,042	-	0,066	-	0,014	-	0,061	-	0,036	-	0,064
	4	0,010	0,032	-	0,084	-	0,011	-	0,063	0,002	0,011	-	0,083
	5	0,019	0,111	-	0,165	0,003	0,028	-	0,076	-	0,039	-	0,115
	6	0,011	0,077	-	0,161	-	0,034	-	0,117	-	0,033	-	0,119
	7	0,004	0,074	-	1,521	0,0008	0,027	-	0,560	0,0005	0,043	-	1,091
	8	0,005	0,064	-	0,126	0,0006	0,031	-	0,064	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mina de S. Domingos	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0001	0,021	-	0,105	0,0002	0,097	0,0002	0,273
	10	0,003	0,113	-	0,233	-	0,035	-	0,082	-	0,131	-	0,350
	11	0,001	0,129	-	0,393	-	0,101	-	0,308	-	0,241	-	0,269
	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0004	0,015	-	0,040	-	0,060	-	0,125
	13	0,002	0,113	-	0,257	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	0,100	-	0,178
	14	0,004	0,069	0,049	0,362	-	0,019	-	0,089	-	0,087	-	0,270
Mina do Lousal	15	-	0,084	-	0,239	-	0,030	-	0,108	0,002	0,116	-	0,106
	16	-	0,196	-	0,304	-	0,054	-	0,117	-	0,329	-	0,278
	17	-	0,172	-	0,588	-	0,069	-	0,299	-	0,279	-	0,321
	18	0,004	0,078	-	0,137	-	0,018	-	0,066	-	0,115	-	0,117
Controlo	19	-	0,245	-	0,661	-	0,208	-	0,894	-	0,552	-	1,086

(-) valores abaixo do limite de deteção.

n.d. – não determinado.

Os valores de coeficientes de bioacumulação (CB) refletem a capacidade da planta para absorver determinado elemento a partir do solo, quando o elemento se encontra na forma disponível. Os valores de disponibilidade de cada elemento para efeitos dessa avaliação neste trabalho foram os valores de biodisponibilidade efetiva, obtidos por extração com solução de CaCl_2 0,01 M. Valores de $\text{CB} > 1$ indicam que a planta em causa é tolerante ao elemento, ou seja, representa o nível de tolerância da planta ao elemento potencialmente tóxico (Abreu et al., 2008). Na impossibilidade de se calcularem os valores de CB para o Pb, calcularam-se os valores para os outros elementos: As, Cu e Zn (Tabela 4.14). Os valores de CB mais elevados, como seria de esperar, foram encontrados para o Zn, tendo seguido a ordem; $\text{CB}(\text{Zn}) > \text{CB}(\text{Cu}) > \text{CB}(\text{As})$. De facto, os valores elevados de CB encontrados para o Zn podem ser mais um indicador

de que, em locais em que a biodisponibilidade desse elemento é elevada, há um risco considerável da sua bioacumulação em vegetais que podem ser utilizados na alimentação humana.

Tabela 4.14. Coeficientes de bioacumulação (CB = [teor do elemento na planta]/[teor efetivamente biodisponível do elemento no solo]) para as plantas *Lactuca sativa*, *Brassica oleracea*, *Coriandrum sativum*.

Amostras	CB												
	<i>Lactuca sativa</i>				<i>Brassica oleracea</i>				<i>Coriandrum sativum</i>				
	As	Cu	Pb	Zn	As	Cu	Pb	Zn	As	Cu	Pb	Zn	
Mina de Ajustrel	1	5,0	58,0	-	-	-	23,0	-	-	1,5	73,3	-	-
	2	6,8	75,2	-	236,2	4,5	39,5	-	128,3	8,1	100,2	-	325,7
	3	13,4	29,0	-	600,0	-	10,0	-	560,4	-	25,0	-	587,1
	4	6,5	40,0	-	341,7	-	13,7	-	257,6	1,3	14,0	-	340,4
	5	30,0	141,9	-	-	4,1	36,1	-	-	-	50,1	-	-
	6	10,2	74,2	-	467,9	-	32,1	-	339,2	-	31,7	-	344,2
	7	1,9	30,9	-	112,2	0,4	11,4	-	41,3	0,2	18,0	-	80,4
	8	5,6	53,4	-	622,4	0,7	25,8	-	315,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mina de S. Domingos	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,6	13,8	-	773,1	0,9	63,2	-	2008,3
	10	5,0	43,8	-	-	-	13,4	-	-	-	50,8	-	-
	11	3,0	36,5	-	-	-	28,7	-	-	-	68,0	-	-
	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	10,5	-	-	-	42,9	-	-
	13	1,6	50,4	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,6	44,6	-	-
	14	3,9	69,4	-	2986,6	-	19,1	-	735,5	-	86,6	-	2230,4
Mina do Lousal	15	-	65,3	-	736,4	-	23,1	-	333,7	3,8	90,7	-	325,1
	16	-	91,4	-	-	-	25,2	-	-	-	153,3	-	-
	17	-	66,4	-	-	-	26,5	-	-	-	107,6	-	-
	18	2,7	48,8	-	107,1	-	11,0	-	51,5	-	72,4	-	91,8
Controlo	19	-	38,1	-	664,8	-	32,4	-	898,5	-	85,8	-	1091,9

(-) valores abaixo do limite de deteção.

n.d. – não determinado.

4.5. Estimativa da ingestão diária (EID) de elementos traço

A estimativa da ingestão diária (EID) de elementos traço (As, Cu, Pb e Zn) pela população que se alimenta de produtos hortícolas produzidos nas hortas situadas nas imediações das minas, dependerá da concentração de elemento traço existente em cada uma das culturas e da quantidade desse produto hortícola que seja ingerido por dia. A EID de determinado elemento traço por um adulto pode ser feita através da seguinte equação (adaptada de Zhuang *et al.*, 2009):

$$EID = C_{\text{metal}} \times CMD \text{ (}\mu\text{g dia}^{-1}\text{)}$$

Em que:

C_{metal} : concentração do metal ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso fresco);

CMD: Consumo médio diário de determinado produto alimentar (g dia^{-1});

Neste estudo utilizou-se uma estimativa de consumo médio diário (CMD) de 100 g de couve, de 50 g de alface e de 5 g de coentros, com base nos dados do estudo EPIPorto – Inquérito de Saúde e Nutrição no Porto (Lopes *et al.*, 2006). Com estes valores estimados para a ingestão destes alimentos por parte dos consumidores dos produtos hortícolas produzidos nas hortas das imediações das minas, e com os valores de concentração dos elementos traço em cada um dos vegetais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso fresco, Anexo A), foi efetuada uma estimativa da ingestão diária dos elementos traço (Tabela 4.15.).

Optou-se por não apresentar valores de EID para o As e Pb, uma vez que os teores desses elementos traço nos vegetais analisados se encontravam, para a maioria das amostras, abaixo dos valores dos limites de deteção da técnica. Por isso, apenas se apresentam os valores para o Cu e Zn.

Tabela 4.15. Estimativa da ingestão diária dos elementos traço (média \pm desvio-padrão, n = 3).

Amostra	EID ($\mu\text{g}/\text{dia}$)		
	Cu	Zn	
Mina de Aljustrel	1	150,3 \pm 11,3	796,7 \pm 9,9
	2	171,6 \pm 5,9	776,7 \pm 22,3
	3	167,5 \pm 2,2	1291,6 \pm 150,9
	4	270,1 \pm 7,0	1078,7 \pm 64,7
	5	380,6 \pm 71,3	931,9 \pm 220,5
	6	281,1 \pm 36,6	1633,9 \pm 231,0
	7	313,1 \pm 17,8	4699,6 \pm 293,8
	8	278,1 \pm 14,3	1856,4 \pm 98,3
Mina de S. Domingos	9	75,8 \pm 4,9	546,0 \pm 21,9
	10	57,0 \pm 7,8	377,8 \pm 55,4
	11	87,5 \pm 2,6	565,4 \pm 4,0
	12	73,0 \pm 2,6	378,5 \pm 24,9
	13	46,6 \pm 0,7	312,7 \pm 2,6
	14	77,3 \pm 6,8	337,7 \pm 18,5
Mina do Lousal	15	61,2 \pm 1,0	610,5 \pm 45,2
	16	71,8 \pm 3,3	490,1 \pm 36,6
	17	53,2 \pm 1,8	375,1 \pm 19,9
	18	61,9 \pm 6,4	688,9 \pm 14,4
Controlo	19	63,5 \pm 5,7	588,1 58,6

Os valores de EID para o Cu encontrados nas amostras de vegetais analisados neste trabalho situam-se abaixo dos valores recomendados como limite para a ingestão diária de Cu pelo *Institute of Medicine, Food and Nutrition Board* (2004), nos Estados Unidos da América², considerando crianças (340 – 440 $\mu\text{g Cu d}^{-1}$) e adultos de ambos os géneros (700 – 900 $\mu\text{g Cu d}^{-1}$). Porém, é importante salientar os valores de EID de Cu pelos consumidores de vegetais das hortas situadas nas imediações da zona mineira de Aljustrel, como sendo os que apresentam valores superiores de ingestão diária de Cu (150,3 – 380,6 $\mu\text{g Cu d}^{-1}$), em algumas situações a atingir valores muito semelhantes aos máximos admissíveis para crianças e a atingir cerca de 1/3 dos valores máximos admissíveis para adultos.

² Utilizaram-se estes valores como referência, uma vez que não existem valores de EID estabelecidos a nível Nacional ou Comunitário.

Relativamente aos valores de EID encontrados para o Zn nas amostras de vegetais, estes situam-se abaixo dos valores recomendados como limite para a ingestão diária de Zn pelo *Institute of Medicine, Food and Nutrition Board* (2004) para a maioria dos locais, considerando crianças (3 – 5 mg Zn d⁻¹) e adultos de ambos os géneros (8 – 11 mg Zn d⁻¹). A única exceção foi, mais uma vez, encontrada no local 7, situado na localidade de São João de Negrilhos, em Aljustrel, onde o EID de Zn ultrapassou o máximo admissível para a ingestão diária de Zn para crianças com 1 e 3 anos.

5. CONCLUSÃO

Neste estudo que teve como finalidade avaliar a influência da atividade mineira na eventual contaminação dos solos das pequenas explorações agrícolas existentes nas várias zonas mineiras em estudo, utilizados para produção de culturas para consumo humano, podemos realçar os seguintes aspectos:

- Os solos em estudo caracterizam-se por serem solos pouco salinos, encontrando-se o solo do local 3 e 7, localizados na zona mineira de Ajustrel, um pouco mais salinos.

- São todos solos neutros, com exceção do solo 7 e 12 classificados como pouco ácido e pouco alcalino, respetivamente. Em termos de MO, foram considerados como solos com teores médios em MO, com exceção dos locais 7, (Ajustrel), 11 e 13 (Mina de S. Domingos) e 15 (Lousal) que apresentaram teores em MO considerados altos. Os locais que apresentaram MO alta, por norma, também apresentaram CTC elevada.

- Os macronutrientes principais (N, P e K) apresentaram teores elevados, o que nos indicou o bom estado nutricional desses solos.

- Em relação ao teor total em elementos traço no solo, todos apresentaram teores acima do estipulado pela norma canadiana para o As, destacando-se os solos 7, 8 (Ajustrel) e 9 e 12 (São Domingos) por possuírem teores mais elevados. Na fração potencialmente biodisponível também excederam o valor limite da norma nos solos 8, 9 e 12.

- O teor total em Cu nos solos excedeu o valor do limite da norma canadiana para todas as amostras, com exceção dos locais 10, 11, 13, 16 e 17. Os teores de Cu na fração potencialmente biodisponível também ultrapassaram o valor da norma para solos de uso agrícola em todos os locais da zona mineira de Ajustrel.

- O teor total em Pb ultrapassou o valor de referência em todas as amostras, com exceção da amostra 17, destacando-se o local 9 com um valor muito elevado em Pb. As amostras 9, 12, 13, e 18 também se destacaram na fração potencialmente biodisponível, com valores elevados em Pb.

- O teor em Zn total da norma foi ultrapassado por todas as amostras de solo da zona mineira de Ajustrel, bem como nas amostras de solo 9 e 12 (São Domingos), e 15 e 18 (Lousal). Algumas amostras também ultrapassaram o valor limite do Zn na fração potencialmente biodisponível, apresentando valores de percentagem de Zn na fração biodisponível acima de 50% do total.

- Verificaram-se correlações positivas significativas entre os teores totais de As, Cu, Pb e Zn e as suas fracções potencialmente biodisponíveis o que nos permite observar que, caso as condições se alterem nos solos, os metais são solubilizados na proporção direta do seu teor total.

- Em relação aos teores em elementos traço nos produtos hortícolas, tanto o As como o Pb apresentaram valores abaixo do limite de detecção da técnica, impedindo a sua quantificação na maioria dos pontos. Esse facto já era esperado, uma vez que também os teores efetivamente biodisponíveis desses elementos no solo apresentaram teores baixos, abaixo do limite de detecção da técnica, o que indica uma reduzida disponibilidade desses elementos para serem assimilados pelas culturas.

- Para a reduzida disponibilidade efetiva dos elementos traço no solo contribui o pH muito próximo da neutralidade da maioria dos solos.

- O Zn foi o metal absorvido em maiores quantidades pelas três variedades de hortícolas utilizadas neste estudo. Com exceção das culturas colhidas no local 7, que se destacaram com teores anormalmente elevados de Zn na parte comestível da planta, todas as outras apresentaram teores abaixo dos valores utilizados como referência para plantas com concentrações tóxicas de cada um dos elementos. Segundo o intervalo considerado, as amostras do local 7 possuem teores de Zn que são consideradas potencialmente tóxicas. Este local, embora não apresente valores de Zn total significativamente mais altos que os outros, destaca-se pelos valores na fração potencialmente biodisponível no solo, com 79,88% do total, e na fração efetivamente biodisponível, com 1,36% do total. Este solo possui um pH classificado como pouco ácido, mais ácido do que os demais, podendo isso contribuir para uma maior mobilização dos metais no solo. Deste modo, neste local é maior o risco de assimilação de Zn por parte dos produtos hortícolas.

- Em relação ao Cu, destaca-se a cultura da alface colhida na zona de Aljustrel, que apresentou valores significativamente mais elevados que nas outras zonas mineiras.

- Os coeficientes de transferência calculados permitiram destacar, mais uma vez, as amostras colhidas no ponto de amostragem 7 quando considerado o Zn, evidenciando $CT > 1$ para as culturas da alface e dos coentros. Para os parâmetros As e Cu, as plantas foram consideradas excludoras desses elementos, por apresentarem $CT < 1$.

- Os coeficientes de bioacumulação mais elevados foram encontrados para o Zn, indicando-nos, mais uma vez que, em locais em que a biodisponibilidade desse elemento é elevada, há um risco considerável da sua bioacumulação em vegetais que podem ser utilizados na alimentação humana.

- Os valores de EID para o Cu, situam-se abaixo dos valores recomendados. Os valores de EID encontrados para o Zn nas amostras de vegetais situaram-se abaixo dos valores

recomendados como limite para a ingestão diária na maioria dos locais. A exceção foi, mais uma vez, o ponto de amostragem 7, situado na localidade de São João de Negrilhos, em Aljustrel, onde o EID de Zn ultrapassou o máximo admissível para a ingestão diária de Zn para crianças com 1 e 3 anos.

De realçar que estas comparações, tanto para os teores de elementos traço nos solos como nos vegetais, foram feitas considerando valores estipulados por organismos de regulamentação da qualidade externos, do Canadá ou dos EUA, devido ao vazio legal que existe a nível Nacional e Comunitário sobre a avaliação da qualidade de solos contaminados, e devido à insuficiência da Regulamentação existente sobre contaminantes em produtos alimentares (Regulamento (CE) N.º 1881/2006 da Comissão de 19 de Dezembro de 2006), que não abrange todos os elementos potencialmente tóxicos.

Futuramente, é necessário, o desenvolvimento de uma Estratégia Europeia sobre protecção de solo, em que se identifique a produção de alimentos de qualidade como uma das funções chave do solo, com a definição de valores limite para elementos traço potencialmente tóxicos em solos. Por outro lado, é necessário alargar o número de elementos traço contemplados no Regulamento já existente sobre teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios a nível Europeu, de modo a permitir a sua utilização em situações específicas de contaminação antrópica de solos com uso agrícola.

6. BIBLIOGRAFIA

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C. e Barberis, R. (2002). Distribution and mobility of metals in contaminated Sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*. **119**: 177-193.
- Abreu, M., Santos, E., Anjos, C., Magalhães, M. e Nabais, C. (2009). Capacidade de Absorção do chumbo por plantas do género *Cistus* espontâneas em ambientes mineiros. *Revista de Ciências Agrárias*. **32**: 170-181.
- Adriano, D. C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. New York., Springer, Verlag. 533 pp.
- Ajmone-Marsan, F. e Biasioli, M. (2007). Organic and inorganic diffuse contamination in urban soils: the case of Torino (Italy). *Journal of Environmental Monitoring*. **9**: 862-868.
- Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M. (2010). Trace elements in soil of urban areas. *Water, Air & Soil Pollution*. **213**: 121-143.
- Alloway, B.J. (1995). *Heavy metals in soils*. 2nd ed. New York: Blackie Academic & Professional. 368pp.
- Alvarenga, P. (1997). *Estudo da transferência de metais no sistema solo-planta na zona mineira de Aljustrel aplicados à esteva (*Cistus ladanifer* L.)*. Tese de Mestrado em Química Analítica. Universidade de Évora. 164 pp.
- Alvarenga, P. M., Araújo, M. F., Silva, A. L. (2004). Elemental uptake and root-leaves transfer in *Cistus ladanifer* L. growing in a pyrite contaminated mining area (Aljustrel-Portugal). *Water, Air and Soil Pollution*: **152**, 81-96.
- Alvarenga, P. (2009). *Utilização de Resíduos Orgânicos Biodegradáveis na Remediação de Solos Degradados por Actividades Mineiras*. Tese de Doutoramento em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. 254 pp.

- Alvarenga, P. (2011). Método de digestão de amostras de plantas para determinação dos metais totais. Método Interno. Escola Superior Agrária de Beja.
- Álvarez-Valero, A. M., Pérez-López, R., Matos, J. X., Capitán, M. A., Nieto, J. M., Sáez, R., Delgado, J. e Caraballo, M. (2008). Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*. **55**, 1797-1809.
- Andrade, E., Teodoro, A., e Takase, I. (2004). Determinação dos teores de cobre em diferentes extractos de hortaliças do tipo A e B. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*. **24**: 277-281.
- Armelin, M. J. A., Abreu, J. C. H., Catharino, M. G. M., Saiki, M., Ribeiro, A. C. S., Franco, A., Fernandes, H. M. G. (2010). Determinação de Antimônio, Arsênio, Cádmio e Tório em Amostras de Caldo de Cana Cultivada em Solo Tratado com Lodo de Esgoto. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*. **5**: 81-84.
- Arora, M., Kiran, B., Rani, A., Kaur, B., Mittal, N. (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with waste from different sources. *Food Chemistry*. **111**: 811-815.
- Baker, A.J.M. (1981). Accumulators and excluders. Strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal Plant nutrition*. **3**: 643-654.
- Baker, A.J.M. (1987). Metal Tolerance. *The New Phytologist*. **106**: 93-111.
- Banat, K. M., Honari, F. e Al-Hamad, A.A. (2005). Heavy metals in urban soils of central Jordan: should we worry about their environmental risks. *Environmental research*, **97**: 258-273.
- Barceló, J. e Poschenriader, C. (2003). Phytoremediation: principles and perspectives. *Contributions to science*. **2**: 333-344.
- Barriga, F.J.A.S., Carvalho, D. e Ribeiro, A. (1997). Introduction to the Iberian Pyrite Belt. *SEG Neves Field Conference*. Guidebook Series 27: 1-20.

- Batista, M.J.A.F. (2003). *Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-planta na área mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais*. Tese de Doutoramento. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro. 150 pp.
- Bauer, M. e Blodau, C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*. **354**: 179-190.
- Bunzl, K., Trautmannsheimer, M., Schramel, P. e Reifenhäuser, W. (2001). Availability of arsenic, copper, lead, thallium, and zinc to various vegetables grown in slag-contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*. **30**: 934-939.
- Carvalho, D.L. (2011). *Monitorização de áreas mineiras abandonadas: Metodologias de amostragem e análise*. Tese de Mestrado em Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos. Universidade do Minho. 114 pp.
- CCME. (2006). Canadian Environmental Soil Quality Guidelines: Chapter 7. *Canadian Soil Quality Guidelines Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*. Canadian Council of Ministers of the Environmental, acedida em: <http://sts-ts.ccme.ca/> a 21/11/2012).
- Chang, A. C., Page, A. L., Warneke, J.E. e Grgurevic, E. (1984). Sequential extraction of soil heavy metals following a sluge application. *Journal of Environmental Quality*. **13**: 33-38.
- Clemens, S., Palmgren, M. G, Krämer. U. (2002). A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science*. **7**: 309-315.
- Colaço, F. P., (2007). Minas de Aljustrel–Resenha histórica, <http://www.jf-aljustrel.pt>, acedido em 20/05/2012.
- Conder, J. M., Lanno, R. P. (2000). Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*. *Chemospher*. **41**: 1659-1668.
- Costa, J.B. (2004). *Caracterização e constituição do solo*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 7ª ed. 528 pp.

- Decreto-lei nº 276/2009 de 2 de Outubro. Diário da República nº 192 - *Série I-A*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.
- Dinardi, A. L., Formagi, V. M., Coneglian, C. M. R., Brito, N. N., Sobrinho, G. D., Tonso, S. e Pelegrini, R. (2003). Fitorremediação. *III Fórum de Estudos Contábeis*, São Paulo. 15 pp.
- Dinis, M.L.P.A. (2007). *Modelos fenomenológicos de distribuição intercompartimental de substâncias radioactivas*. Dissertação para obtenção de Doutoramento. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto. 458 pp.
- Ellis, S. e Mellor, A. (1995). *Soils and environment*. British Library, New York.
- Esteves, C.S.H. (2009). *Influência de aditivos em solos contaminados com arsénio na produção de hortícolas*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre. Instituto Superior de agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. 78 pp.
- Favas, P.J.C. (2008). *Biogeoquímica em áreas mineiras estano-volframíticas*. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. 805 pp.
- Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E., Matos, J. X., Patinha, C., Reis, P. e Santos Oliveira, J. M. (2005). The effect of unconfined mine tailings on the geochemistry of soils, sediments and surface waters of the Lousal Area (Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). *Land Degradation & Development* **16**, 213-228.
- Ferreira da Silva, E. F., Patinha, C., Reis, P., Cardoso Fonseca, E., Matos, J. X., Barrosinho, J. e Santos Oliveira, J. M. (2006). Interaction of acid mine drainage with waters and sediments at the Corona stream, Lousal mine (Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). *Environmental Geology* **50**, 1001-1013.
- Figueiredo, M.O., Silva e Mirão, J.P. (2006). Mineroquímica dos sulfatos de ferro secundários: uma aproximação ambiental em relação com a mina abandonada de S. Domingos.- VII Congresso de Geologia. Universidade de Évora.

- Franz, E., Romkens, P., Van Raamsdonk, L. e Van Der Fels-Klerx, I. (2008). A chain modeling approach to estimate the impact of soil cadmium pollution on human dietary exposure. *Journal of Food Protection*. **71**: 2504-2513.
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, pp. 383-412.
- Gerrard, J. (2000). *Fundamentals of soils*. British Library. New York.
- Godinho, B.R.C (2009). *Avaliação da qualidade ambiental da envolvente das Minas da Panasqueira. Vertente solo-água-Arbutus unedo. Um caso de estudo com orientação ambiental e social*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente - Tecnologias Ambientais. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. 79 pp.
- Gonzalez-Fernandez, O., Batista, M.J., Abreu, M.M., Queralt, I. e Carvalho, M.L. (2011). Elemental characterization of edible plants and soils in na abandoned mining region: assessment of environmental risk. *X-Ray Spectrometry*.**40**: 353-363.
- González-Mendoza, D., Juárez, O. G. e Díaz, L. C. (2008). Los elementos potencialmente tóxicos en las plantas de manglar: una revisión de los mecanismos de tolerancia involucrados. *Interciencia*. **33**.
- Guerra, F. (2011). *Cádmio na cadeia alimentar: proveniente de vegetais e avaliação da sua disponibilidade no solo com auxílio do ¹⁰⁹Cd*. Dissertação – Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo. 94pp.
- Guilherme, L., Marques, J., Pierangeli, M., Zuliani, D., Campos, M. e Marchi, G. (2005). Elementos traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos Ciência do Solo*. **4**: 345-390.
- Guimarães, T.M.C. (2012). *Modelação de Metais pesados nos solos e sedimentos na envolvente à Mina de Aljustrel*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica. Faculdade de Ciências e Tecnologias. Universidade Nova de Lisboa. 58 pp.

- Gupta, S. K., Vollmer, M. K., Krebs, R. (1996). The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment*. **178**, 11-20.
- Hall, J. L. (2002). Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*. **53**: 1-11.
- Hamiani, O. E., Khalil, H. E, Lounate, K., Sirguy, C., Mohamed, H., Bitton, G., Schwartz, C., Boularbah, A. (2010). Toxicity assessment of garden soils in the vicinity of mining areas in Southern Morocco. *Journal of Hazardous Materials*. **177**: 755–761.
- Hammer, D., Keller, C. (2002). Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality*. **31**: 1561-1569.
- Hanni, H. (1994). Soil pollution. In encyclopedia of agricultural science. Academic press. San Diego, USA, Vol. IV, 133-138 pp.
- Harmanescu, M., Alda, L.M., Bordean, D.M., Gogoasa, I., Gergen, I. (2011). Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania. *Chemistry Central Journal*. **5**:64
- Harmsen, J. (2007). Measuring bioavailability: from a scientific approach to standard methods. *Journal of Environmental Quality*, **36**: 1420-1428.
- Hettiarchchi, G.M. e Pierzynski, G.M. (2002). In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: Influence of plant growth. *Journal Environmental Quality*. **31**:564-573.
- Hodson, M. E., Valsami-Jones, E., Cotter-Howells, J. D., Dubbin, W. E., Kemp, A. J., Thornton, I., Warren, A. (2001). Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils - a leaching study. *Environmental Pollution* **112**, 233-243.

- Institute of Medicine, Food and Nutrition Board (2004). Dietary Reference Intake (DRIs): recommended intakes for individuals, elements. Washington, DC: National Academy Press.
- Intawongse, M. e Dean, J.R. (2006). Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants*. **23(1)**: 36-48.
- ISO 11466 (1995). Soil Quality - Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia. International Organization for Standardization, Geneva.
- Jordão, C. P., Fialho, L. L., Cecon, P. R., Matos, A. T., Neves, J. C. L., Mendonça, E. S., e Fontes, R. L. F. (2006). Effects of Cu, Ni and Zn on Lettuce Grown in Metal-Enriched Vermicompost Amended Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*. **172**: 21-38.
- JRC (Joint Research Center). (2008). Soil Atlas of Europe. Key threats to soil in Europe-Loss of organic matter. P.112, acedido em http://eusoiils.jrc.ec.europa.eu/projects/soil_atlas/index.html, a 30/11/2012.
- Jung, M.C., Thornton, I. e Chon, H. (2002). Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu–W mine in Korea. *The Science of the Total Environment*. **295**: 81–89.
- Kabata-Pendias, A., e Pendias, H. (2001). *Trace Elements in soils and plants*. Second Edition, CRC Press Inc. 431 pp.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., (2007). *Trace elements from soils to human*. Springer Berlin Heidelberg, New York.
- Kalis, E.J.J., Temminghoff, E.J.M., Visser, A., Van Riemsdijk, W.H. (2007). Metal uptake by *Lolium Perenne* in contaminated soils using a four-step approach. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **26**, 335-345.

- Laperche, V., Traina, S., Gaddam, P., Logan, T. (1996). Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: reactions with synthetic apatite. *Environmental Science Technology*. **30**: 3321-3326.
- Lavado, R.S. (2006). Concentration of potentially toxic elements in field crops grown near and far from cities of the Pampas (Argentina). *Journal of Environmental Management*. **80**: 116–119.
- Lei nº 11/87 (1987). Lei de Bases do Ambiente, Diário da República nº81/87, Série I de 7 de Abril. Assembleia da República.
- Lim, H., Lee, J. Chon, H. Sager, M. (2008). Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea. *Journal of Geochemical Exploration*. **96**: 223–230.
- Liu, H., Probst, A., Liao, B. (2005). Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of the Total Environment*. **339**: 153– 166.
- Lopes, C., Oliveira, A., Santos, A.C., Ramos, E., Gaio, A.R., Severo, M., Barros, H. (2006). Consumo Alimentar no Porto. Faculdade de Medicina da Universidade do Porto. Acedido em: www.consumoalimentarporto.med.up.pt.
- Luís, A.T.L.F. (2007). *Efeito da drenagem ácida nos cursos de água envolvente à zona mineira de Aljustrel*. Dissertação de mestrado. Universidade de Aveiro. 214 pp.
- Luo, X., Yu, S., Zhu, Y., e Li, X. (2011). Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of the Total Environment*. **421-422**: 17-30.
- Madejón, P., Barba-Brioso, C., Lepp, N. e Fernández-Caliani, J.C (2011). Traditional agricultural practices enable sustainable remediation of highly polluted soils in Southern Spain for cultivation of food crops. *Journal of environmental management*. **92(7)**:1828-1836.

- Mapanda, F., Mangwayana, E.N., Nyamangara, J. Giller, K.E. (2007). Uptake of heavy metals by vegetables irrigated using wastewater and the subsequent risks in Harare, Zimbabwe. *Physics and Chemistry of the Earth*. **32**: 1399–1405.
- Marques, T.C.L.L.S.M., Moreira, F.M.S. e Siqueira, J.O. (2000). Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. **35**:121-132.
- Martin, C.W. (2000). Heavy metals trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. *Catena*. **39**, 53-68.
- Martins, C. A. S., Nogueira, N. O., Ribeiro, P. H., Rigo, M. M. e Candido, A. O. (2011). A dinâmica de metais-traço no solo. *Revista Brasileira Agrociência*. **17**: 383-391.
- Martins, L.M.P. e Carvalho, J.M.F. (2007). Passado, presente e futuro da indústria extractiva em Portugal. *Colóquio “A indústria mineira: passado e futuro”*. Universidade de Coimbra. INETI.
- Martins, L.L., Mourato, M.P. (2008). Alterações no metabolismo de plantas em meios contaminados por metais pesados: stresse oxidativo. *Revista Técnico-científica Agros*. **2**: 14-18.
- Matos, J.X. e Oliveira, V. (2003). Mina do Lousal (Faixa Piritosa Ibérica). Percurso geológico e mineiro pelas cortas e galerias da antiga mina. IGME, Pub. Museo Geominero, nº 2, Espanha, pp. 117-128.
- Matos, J.X. e Martins, L.P. (2006). Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. *Boletín Geológico y Minero*. **117**: 289-304.
- Matos, J.X. e Relvas, J.M.R.S. (2006). Mina do Lousal (Faixa Piritosa Ibérica). Livro Guia Excursão C.4.1.VII Congresso Nacional Geologia. Estremoz. Évora. 23-25 pp.

- Matos, J., Pereira, Z. e Oliveira, J.T. (2010). *A Rota da Pirite*, uma rede de sítios geológicos e mineiros dedicada ao património e história da Faixa Piritosa Ibérica. *VII Congresso Nacional de Geologia*. Revista Electrónica de Ciências da Terra, 18.
- McBride, M. (1994). *Environmental Chemistry of Soil*. Oxford University Press. New York, Oxford. 406 pp.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J. e Verloo, M.G. (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*, **60**: 385-396.
- Melo, W., Marques, M., Melo, V., e Cintra, A. A. D. (2000). Uso de resíduos em hortaliças e impacte ambiental. *Horticultura Brasileira*. **18**: 67-82.
- Méndez, J.P., Ramírez, C.A.G, Gutiérrez, A.D.R., Garcia, F.P. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*. **10**: 29-44.
- Moreira, F. R. e Moreira, J. (2004). A cinética do chumbo no organismo humana e a sua importância para a saúde. *Ciência e Saúde Colectiva*. **9**.
- Moura, M.C.S., Lopes, A.N.C., Moita, G.C., Neto, J.M.M. (2006). Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. *Quimica Nova*. **29**.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D. e Sreekanth, T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*. **8**: 199–216.
- Oliveira, J.S., Farinha, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Machado, M., Daniel, F., Martins, L. e Leite, M. (2002). Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas do IGM*. **39(2)**: 67-85.
- Onyedika, G.O. e Nwosu, G.U. (2008). Lead, zinc and cadmium in root crops from mineralized galena-sphalerite mining areas and environment. *Pakistan Journal of Nutrition* **7**: 418-420.

- Owen, M. L. e Chilcott, D. L. (2007). Technical Report on the Aljustrel Mine, Southern Portugal. *Wardell Armstrong International Limited*. 159 pp.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., Toro, L. (2004). Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*. **132**:189-201.
- Passos, J.A.L. (2004). *Avaliação da transferência de metais pesados no sistema solo-planta e o seu desenvolvimento: estudo de caso do lodo da Cetrel*. Tese de Mestrado. Universidade Federal da Bahia. 115 pp.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Posthuma, L., Eijsackers, H.J.P. e Allen, H.E. (1997). A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **37**: 163-172.
- Peijnenburg, W. J. G. M. e Jager, T. (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **56**:63-77.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Zablotskaja, M., G. Vijver, G. (2007). Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **67**: 163–179.
- Peralta-Videa, J.R., Lopez, M.L., Narayan, M., Saupe, G., Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*. **41**: 1665-1677.
- Pineda, H.R. (2004). *Presencia de Hongos Micorrízicos Arbusculares y Contribución de Glomus Intraradices en la Absorción y Translocación de Cinc y Cobre en Girasol (Helianthus Annuus L.) Crecido en un Suelo Contaminado con Residuos de Mina*. Tese de Doutoramento em Ciências. Universidade de Colima.

- Pinto, R.S.B.F.F. (2007). *Hortas Urbanas: Espaços para o desenvolvimento Sustentável Urbano*. Mestrado em Engenharia Municipal Área de Especialização em Planeamento Urbanístico, Universidade do Minho. 250 pp.
- Pinto, R., e Ramos, R. (2008). Avaliação ambiental de hortas urbanas – o caso da cidade de Braga. *2.º Congresso de Gestão e Conservação da Natureza Desenvolvimento, Administração e Governança Local*. pp.1-29.
- Prasad, M. N. V. (2004). *Heavy Metal Stress in Plants*: Springer.
- Pruvot, C., Douay, F., Hervé, F. e Waterlot, C. (2006). Heavy Metals in Soil, Crops and Grass as a Source of Human Exposure in the Former Mining Areas. *J Soils Sediments*. **6**: 215–220.
- Pueyo, M., López-Sánchez, J. F., Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*. **504**: 217-226.
- Quelhas dos Santos, J. (1996). *Fertilização – Fundamentos da Utilização dos Adubos e Correctivos*. 2ª Edição. Publicações Europa América. 442 pp.
- Quental, L., Bourguignon, A., Sousa, A.J., Batista, M.J., Brito, M.G., Tavares, T., Abreu, M.M., Vairinho, e M., Cottard, F. (2002). Mineo Southern Europe environment test site: Contamination/impact mapping and modelling. Relatório Final, 131 pp.
- Regulamento (CE) nº1881/2006, da Comissão de 19 de Dezembro de 2006 - Jornal Oficial da União Europeia.
- Riehm, H. (1958). Die ammoniumlaktatessigsäure-methode zur bestimmung der leichtlöslichen phosphorsäure in karbonathaltigen boden. *Agrochimica*. **3**: 49-65.
- Reichman, S. M. (2002). *The Responses of Plants to Metal Toxicity: A review focusing on Copper, Manganese and Zinc*. 1ª Edição. Australian Minerals & Energy Environment Foundation, 54pp.

- Rodrigues S.M., Henriques B., Ferreira da Silva E., Pereira M.E., Duarte A.C., Römken P.F.A.M. (2010). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I - The role of key soil properties in the variation of contaminants reactivity. *Chemosphere*. 81: 1549-1559.
- Rodrigues, S. A. M. (2005). *Avaliação da qualidade do solo urbano utilizando SIG*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.
- Römken, P.F.A.M., Guo, H.Y., Chu, C.L., Liu, T.S., Chiang, C.F., Koopmans, G.F., (2009). Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid–solution partitioning. *Journal of Soils Sediments*, **9**: 216–228.
- Ross, S. M. (1994). Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In "Toxic Metals in Soil-Plant Systems" (S. M. Ross, ed.), pp. 3-25. John Wiley & Sons, Chichester.
- Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., Raskin, I. (1995). Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Bio/Technology*. **13**: 468-474.
- Santos, E., Abreu, M. e Macias, F. (2011). Importância do uso de tecnossolos na reabilitação de escombrelas da área mineira de São Domingos. *II Seminário Luso-brasileiro de Ciências do Ambiente e Empresariais*. Instituto Superior Dom Afonso III.
- Santos, E.S, Abreu, M.M., Ferreira, M.B., Magalhães, M.C.F. (2010). Disponibilidade de Cu, Pb e Zn nas áreas mineiras de Canal Caveira e São Domingos – Faixa Piritosa Ibérica. *Revista de Ciências Agrárias*. **33**: 358–366.
- Santos, I. C., Casali, V. W. D. e Miranda, G. V. (1999). Teores de metais pesados, K e Na, no substrato, em função de doses de composto orgânico de lixo urbano e de cultivares de alface. *Ciência Rural*. **29**: 415-421.
- Sauquillo, A., Rigol, A. and Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*. **22**: 152-159.

- Schroth, G., Sinclair, F.L. 2003. *Trees, crops and soil fertility. Concepts and research methods*. CABI Publishing, Wallingford.
- Sengupta, M. (1993). *Environmental Impacts of Mining, Monitoring, Restoration, and Control*. Lewis Publishers, London.
- Schermerhorn, L. J. G., Zbyszewski, G., Ferreira, V. O. (1987). "Notícia Explicativa da Carta Geológica de Portugal Folha 42-D," Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Silva, M. (2006). *Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais e solos contaminados sob o cultivo de plantas*. Tese para obtenção de Doutorado em Agronomia. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiróz. 112 pp.
- Silva, M.L., Vitti, G.C., Trevizam, A.R. (2007). Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivada em solo com diferentes níveis de contaminação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. **42**: 527-535.
- Soares, C.R.F.S., Graziotti, P.H., Siqueira, J.O., Carvalho, J.G., Moreira, F.M.S. (2001). Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. **36**: 339-348.
- Spain, A. (2003). Implications of microbial heavy metals tolerance in the environment. *Reviews In Undergraduate Research*. **2**:1-6.
- Sumner, M.E., Miller, W.P., (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients, in: Bartels, J.M. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin (USA), pp. 1201-1230.
- Tavares, M.T., Abreu, M.M., Quental, L.M., Vairinho, M.M. (2003). Influência do chumbo e do zinco na absorção de potássio, fósforo, magnésio, cálcio e sódio pela oliveira. *Anais do Instituto Superior de Agronomia*. **49**: 167-177.

- Taylor, R.W, Ibeabuchi, I.O., Sistani, K.R. e Shuford, J.W. (1992). Accumulation of some metals by legumes and their ex-tractability from acid mine spoils. *Journal of Environmental Quality*. **21**: 176- 180.
- Teixeira, P.S.M.N. (2007). Efeito da drenagem ácida da mina do Lousal nas comunidades de diatomáceas. Tese de Mestrado em Geoquímica. Universidade de Aveiro. pp 118.
- Tiller, K.G. (1989). Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in Soil Science*. **9**: 113-142.
- Tinoco, A., Matos, A.M.C.D., Ribeiro, I.M., Santos, M.L., Plácido, M., Póvoas, L., Lopes, C., Barriga, F. e Relvas, J. (2001). Valorização do património geológico e mineiro do Lousal *Congresso Internacional sobre Património Geológico e Mineiro*, Beja.
- Ure, A. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment*. **178**: 3-10.
- Varenes, A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora. Lisboa. 490 pp.
- Verkleij, J.A.C., Prast, J.E. (1989). Cadmium tolerance and co-tolerance in *Silene vulgaris*. *The New Phytologist*. **111**: 637-645.
- Vig, K., Megharaj, M., Sethunathan, N. e Naidu, R. (2003). Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Advances in Environmental Research*. **8**: 121-135.
- Vrščaj, B., Poggio, L., Ajmone Marsan, F.(2008). A method for soil environmental quality evaluation for management and planning in urban areas. *Landscape and Urban Planning*. **88**: 81–94.
- Walkley, A., Black, J.A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci*. **37**. 29-38.

-
- Wang, S. e Mulligan, C. (2006). Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*. **138**: 459-470.
- Wikipédia (2012). A enciclopédia livre. Acedido em <http://pt.wikipedia.org/wiki>, a 10/11/2012.
- Wilberforce, O. J. O., e Nwabue, F. I. (2012). Heavy Metals Effect due to Contamination of Vegetables from Enyigba Lead Mine in Ebonyi State, Nigeria Environment and Pollution; Vol. 2, No. 1; 2013 Online Published: September 27.
- Wild, A. (1993). Soil and Environment: An Introduction. Cambridge University Press, Cambridge.
- Wu, F., Liu, Y., Xia, Y., Shen, Z. e Chen, Y. (2011). Copper contamination of soils and vegetables in the vicinity of Jiuhuashan copper mine, China. *Environ Earth Sci*. **64**:761–769.
- Yadav, S.K. (2010). Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*. **76**: 167-179.
- Zhuang, P., McBride M.B, Xia, H., Ningyu, L. e Li, Z. (2009). Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of Total Environmental*. **407**: 1551-1561.

Anexo A – Calculo de EDI

Cálculo de EDI para o zinco (média ±desvio padrão, n=3)									
Local	µg g ⁻¹ de peso fresco			g			µg/dia		DP
	Cu_coen	Cu_alfa	Cu_couv	CMD_coentros	CMD_alfaces	CMD_Couves	EID	Média	
1.A	6,8	4,6	5,4	5	50	100	802,6	796,7	9,9
1.B	5,7	4,3	5,6	5	50	100	802,2		
1.C	7,1	4,6	5,2	5	50	100	785,2		
2.A	8,9	6,6	3,8	5	50	100	751,4	776,7	22,3
2.B	11,1	7,4	3,6	5	50	100	785,0		
2.C	13,2	8,0	3,3	5	50	100	793,7		
3.A	15,4	4,7	11,5	5	50	100	1465,9	1291,6	150,9
3.B	14,9	4,5	9,0	5	50	100	1202,6		
3.C	14,5	4,3	9,2	5	50	100	1206,3		
4.A	11,3	5,8	8,0	5	50	100	1142,5	1078,7	64,7
4.B	10,6	5,6	7,5	5	50	100	1080,3		
4.C	10,5	5,1	7,1	5	50	100	1013,2		
5.A	3,4	9,0	3,8	5	50	100	853,4	931,9	220,5
5.B	8,1	7,9	3,2	5	50	100	761,5		
5.C	8,6	7,8	7,5	5	50	100	1181,0		
6.A	10,5	12,7	10,0	5	50	100	1686,7	1633,9	231,0
6.B	11,7	11,6	7,4	5	50	100	1381,1		
6.C	11,4	10,4	12,6	5	50	100	1833,9		
7.A	44,5	43,9	19,6	5	50	100	4380,0	4699,6	293,8
7.B	47,4	46,3	24,1	5	50	100	4958,0		
7.C	45,7	43,2	23,7	5	50	100	4760,6		
8.A	2,0	12,3	11,2	5	50	100	1746,3	1856,4	98,3
8.B	2,0	10,9	13,8	5	50	100	1935,6		
8.C	2,0	12,2	12,6	5	50	100	1887,3		
9.A	7,3	0,7	4,9	5	50	100	561,4	546,0	21,9
9.B	7,2	0,7	4,5	5	50	100	520,9		
9.C	9,8	0,7	4,7	5	50	100	555,7		
10.A	8,5	3,0	1,9	5	50	100	381,5	377,8	55,4
10.B	10,9	2,5	2,5	5	50	100	431,2		
10.C	7,2	2,6	1,6	5	50	100	320,7		
11.A	4,5	2,9	4,0	5	50	100	570,0	565,4	4,0
11.B	4,2	2,6	4,1	5	50	100	563,0		
11.C	4,3	2,9	4,0	5	50	100	563,2		
12.A	10,8	0,7	2,7	5	50	100	355,3	378,5	24,9
12.B	10,0	0,7	3,2	5	50	100	404,8		
12.C	9,0	0,7	3,0	5	50	100	375,3		
13.A	3,9	2,4	1,7	5	50	100	311,3	312,7	2,6
13.B	4,5	2,4	1,7	5	50	100	311,1		
13.C	4,1	2,5	1,7	5	50	100	315,8		

Cálculo de EDI para o zinco (média ±desvio padrão, n=3)									
Local	µg g ⁻¹ de peso fresco			g			µg/dia		
	Cu_coen	Cu_alfa	Cu_couv	CMD_coentros	CMD_alfaces	CMD_Couves	EID	Média	DP
14.A	8,4	2,3	2,0	5	50	100	358,6	337,7	18,5
14.B	7,9	2,3	1,7	5	50	100	323,2		
14.C	8,4	2,3	1,7	5	50	100	331,4		
15.A	7,6	3,5	3,6	5	50	100	571,0	610,5	45,2
15.B	7,2	3,5	4,5	5	50	100	659,8		
15.C	7,5	3,3	4,0	5	50	100	600,6		
16.A	8,8	2,2	3,7	5	50	100	525,7	490,1	36,6
16.B	7,0	2,6	2,9	5	50	100	452,5		
16.C	7,2	3,2	3,0	5	50	100	492,1		
17.A	4,0	2,1	2,6	5	50	100	388,5	375,1	19,9
17.B	4,0	2,0	2,3	5	50	100	352,2		
17.C	3,8	2,1	2,6	5	50	100	384,6		
18.A	7,1	4,3	4,3	5	50	100	678,5	688,9	14,4
18.B	7,1	4,1	4,4	5	50	100	682,9		
18.C	7,3	4,3	4,5	5	50	100	705,3		
19.A	6,3	2,6	4,7	5	50	100	632,5	588,1	58,6
19.B	6,3	2,6	4,5	5	50	100	610,0		
19.C	6,2	1,8	4,0	5	50	100	521,7		

Cálculo de EDI para o cobre (média ±desvio padrão, n=3)									
Local	µg g ⁻¹ de peso fresco			g			µg/dia		
	Cu_coen	Cu_alfa	Cu_couv	CMD_coentros	CMD_alfaces	CMD_Couves	EID	Média	DP
1.A	2,9	1,4	0,7	5	50	100	152,2	150,3	11,3
1.B	6,1	1,2	0,7	5	50	100	160,5		
1.C	2,1	1,1	0,7	5	50	100	138,1		
2.A	1,4	1,5	0,9	5	50	100	172,8	171,6	5,9
2.B	1,9	1,7	0,7	5	50	100	165,2		
2.C	3,9	1,8	0,7	5	50	100	176,8		
3.A	3,5	1,2	0,9	5	50	100	167,8	167,5	2,2
3.B	3,2	1,2	0,9	5	50	100	165,1		
3.C	3,3	1,1	1,0	5	50	100	169,5		
4.A	1,6	2,3	1,6	5	50	100	276,7	270,1	7,0
4.B	1,6	2,4	1,4	5	50	100	270,9		
4.C	1,7	2,4	1,4	5	50	100	262,8		
5.A	1,3	6,1	1,2	5	50	100	437,0	380,6	71,3
5.B	2,0	3,8	1,0	5	50	100	300,5		
5.C	2,2	3,6	2,1	5	50	100	404,3		

Cálculo de EDI para o cobre (média \pm desvio padrão, n=3)									
Local	$\mu\text{g g}^{-1}$ de peso fresco			g			$\mu\text{g}/\text{dia}$		
	Cu_coen	Cu_alfa	Cu_couv	CMD_coentros	CMD_alfaces	CMD_Couves	EID	Média	DP
6.A	1,5	2,7	1,4	5	50	100	282,5	281,1	36,6
6.B	1,3	2,6	1,1	5	50	100	243,9		
6.C	1,8	2,7	1,7	5	50	100	317,0		
7.A	2,2	2,7	1,6	5	50	100	299,3	313,1	17,8
7.B	2,0	2,9	1,5	5	50	100	306,8		
7.C	3,3	3,4	1,5	5	50	100	333,1		
8.A	0,9	1,9	1,8	5	50	100	278,7	278,1	14,3
8.B	0,9	2,0	1,9	5	50	100	292,0		
8.C	0,9	1,5	1,8	5	50	100	263,5		
9.A	1,7	0,3	0,6	5	50	100	79,9	75,8	4,9
9.B	1,4	0,3	0,5	5	50	100	70,3		
9.C	1,7	0,3	0,5	5	50	100	77,1		
10.A	1,1	0,4	0,3	5	50	100	56,4	57,0	7,8
10.B	1,1	0,5	0,4	5	50	100	65,1		
10.C	1,2	0,4	0,2	5	50	100	49,6		
11.A	1,6	0,4	0,6	5	50	100	89,2	87,5	2,6
11.B	1,4	0,4	0,6	5	50	100	84,4		
11.C	2,1	0,4	0,6	5	50	100	88,7		
12.A	2,3	0,3	0,4	5	50	100	70,1	73,0	2,6
12.B	2,0	0,3	0,5	5	50	100	73,9		
12.C	1,9	0,3	0,5	5	50	100	75,0		
13.A	0,9	0,4	0,2	5	50	100	46,1	46,6	0,7
13.B	0,9	0,4	0,2	5	50	100	46,3		
13.C	0,9	0,4	0,2	5	50	100	47,4		
14.A	2,5	0,5	0,4	5	50	100	79,0	77,3	6,8
14.B	2,7	0,3	0,4	5	50	100	69,8		
14.C	3,0	0,6	0,4	5	50	100	83,1		
15.A	2,3	0,3	0,3	5	50	100	60,7	61,2	1,0
15.B	2,2	0,3	0,3	5	50	100	60,6		
15.C	2,7	0,4	0,3	5	50	100	62,4		
16.A	2,1	0,4	0,4	5	50	100	73,9	71,8	3,3
16.B	2,4	0,4	0,3	5	50	100	68,0		
16.C	2,4	0,5	0,4	5	50	100	73,6		
17.A	1,8	0,3	0,3	5	50	100	52,7	53,2	1,8
17.B	1,7	0,3	0,3	5	50	100	55,1		
17.C	1,7	0,3	0,3	5	50	100	51,7		
18.A	1,5	0,5	0,3	5	50	100	60,9	61,9	6,4
18.B	1,6	0,5	0,2	5	50	100	56,0		
18.C	1,7	0,5	0,3	5	50	100	68,8		
19.A	1,2	0,4	0,4	5	50	100	66,6	63,5	5,7
19.B	1,3	0,4	0,4	5	50	100	66,9		
19.C	1,3	0,3	0,4	5	50	100	56,9		

