

Cádmio, Cobre, Níquel e Zinco em solos com ocupação agrícola em Portugal

Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Portuguese agricultural soils

R.M.S. Dias¹, A.M.O. Simões, J.C. Soveral-Dias, R. Oliveira,
P.C. Rodrigues & F. dos Santos

RESUMO

No decorrer da preparação da Estratégia Temática para a Protecção do Solo, promovida pela Comissão Europeia, foi salientada a importância da monitorização do solo, de modo a avaliar melhor as pressões e ameaças que sobre ele se exercem, o seu estado de maior ou menor degradação e a eficácia das medidas tomadas no sentido de assegurar a sua protecção. Segundo o grupo de trabalho sobre essa monitorização, criado no âmbito de tal estratégia, uma das acções a levar a cabo será o estabelecimento de um inventário para cada uma das sete principais ameaças ao solo definidas pela Comissão Europeia, que possa servir de base para futuras comparações. Em Portugal não existe nenhum sistema nacional de monitorização do solo, mas a sua criação deve ser encarada como prioritária, à luz da estratégia. O presente trabalho pretende ser uma contribuição para o referido inventário de base. Em 1999, o Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (LQARS) iniciou o levantamento da concentração de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em 110 solos com ocupação agrícola coincidentes com os nós

de uma rede europeia de 16 × 16 km de malha, distribuídos por todo o território continental português. Tal levantamento incidiu sobre amostras compósitas (16 sub amostras cada) colhidas nas camadas 0-20, 20-40, 40-60 e 60-80 cm de profundidade. As amostras de terra foram secas a 35-40 °C, destorroadas manualmente e passadas por um crivo de 2mm de polietileno de alta densidade (HDPE). Na terra fina foram analisados uma série de parâmetros. Neste trabalho apresentam-se os resultados referentes ao Cd, Cu, Ni e Zn 'totais'. A extracção dos metais pesados foi feita por água-régia (Norma ISO 11466) e o doseamento por espectrofotometria de absorção atómica com chama (Cu, Ni e Zn) ou com forno de grafite (Cd). A distribuição das concentrações destes metais na camada 0-20cm dos solos estudados foi (mín., P50, P90 e máx.): Cd (<0,02, 0,04, 0,11 e 0,23 mg kg⁻¹); Cu (<1,8, 21, 61 e 162 mg kg⁻¹); Ni (<1,9, 19, 39 e 1831 mg kg⁻¹) e Zn (4,3, 47, 89 e 132 mg kg⁻¹). Na camada 20-40cm: Cd (<0,02, 0,03, 0,10 e 0,22 mg kg⁻¹); Cu (<1,8, 22, 51 e 133 mg kg⁻¹); Ni (<1,9, 21, 45 e 3069 mg kg⁻¹) e Zn (3,2, 46, 89 e 131 mg kg⁻¹).

¹ INIAP - Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Tapada da Ajuda, Apartado 3228, 1301-903 Lisboa. Tel. 213 617 740, Fax 213 636 460, E-mail: lqars.terras@mail.telepac.pt

ABSTRACT

Soil monitoring has been considered, by the European Commission, as an essential tool under the development of the Thematic Strategy for Soil Protection. Monitoring of European soils should allow the production of data necessary to assess the pressures and threats to the soil, its state of degradation and the effectiveness of measures taken in order to protect it. According to the Working Group on Soil Monitoring, created under the development of this strategy, one of the first actions to be taken should be the establishment of a basic inventory, or baseline, for each of the seven main threats to soil identified by the Commission that could be the basis for future comparisons. In Portugal there is no national soil monitoring system and its creation is considered very important under the Thematic Strategy for Soil Protection. The present work intends to be a contribution to the above mentioned baseline, concerning the threat of soil contamination. This project aimed to assess the level of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn in 110 agricultural soils located on a 16 × 16 km grid, throughout the Portuguese continental territory. In each location soil was sampled at four depths (0-20, 20-40, 40-60 and 60-80 cm), randomly taking 16 sub samples per composite sample. Samples were dried at 35-40°C and sieved with a 2mm HDPE sieve. Several parameters were determined in the fine earth. In this paper we present the results concerning Cd, Cu, Ni and Zn, extracted by aqua regia (according to ISO Standard 11466) and determined by atomic absorption spectrophotometer with graphite furnace (Cd) and flame (Cu, Ni and Zn). The distribution of these elements on the surface layer (0-20cm) was (min., P50, P90 e max.): Cd (<0.02, 0.04, 0.11 and 0.23 mg kg⁻¹); Cu (<1.8, 21, 61 and 162

mg kg⁻¹); Ni (<1.9, 19, 39 and 1831 mg kg⁻¹) e Zn (4.3, 47, 89 and 132 mg kg⁻¹). On the 20-40cm layer: Cd (<0.02, 0.03, 0.10 and 0.22 mg kg⁻¹); Cu (<1.8, 22, 51 and 133 mg kg⁻¹); Ni (<1.9, 21, 45 and 3069 mg kg⁻¹) and Zn (3.2, 46, 89 and 131 mg kg⁻¹).

INTRODUÇÃO

No decorrer da preparação da Estratégia Temática para a Protecção do Solo, promovida pela Comissão Europeia, foi salientada a importância da monitorização do solo, de modo a avaliar melhor as pressões e ameaças que sobre ele se exercem, o seu estado de maior ou menor degradação e a eficácia das medidas tomadas no sentido de assegurar a sua protecção. Segundo o grupo de trabalho sobre essa monitorização, criado no âmbito de tal estratégia, uma das acções a levar a cabo será o estabelecimento de um inventário para cada uma das sete principais ameaças ao solo definidas pela Comissão Europeia, que possa servir de base para futuras comparações. A utilização dos sistemas de monitorização existentes em cada país é também considerada fundamental.

Em Portugal não existe nenhum sistema nacional de monitorização do solo, mas a sua criação deve ser encarada como prioritária, à luz da estratégia.

No que diz respeito especificamente aos metais pesados, foram feitos no nosso País alguns levantamentos procurando abarcar o território português, a partir de meados dos anos 90, em locais georeferenciados:

- 1.º Levantamento à escala europeia sobre o estado dos solos florestais (Vanmechelen *et al.* 1997), inserido no Programa de Cooperação Internacional para a Avaliação e Controlo dos Efeitos da Poluição Atmosférica nas

Florestas (ICP Forests; (www.icp-forests.org/)), no qual Portugal participou através da Direcção Geral dos Recursos Florestais e do INIAP/LQARS. Em Portugal continental foram amostrados, entre 1994 e 1996, 148 solos com ocupação florestal, coincidentes ou na vizinhança de nós da rede comunitária de 16x16 km de malha, distribuídos por todo o território continental português (Soveral-Dias, 1997; Dias *et al.*, 2002). Foi analisada uma vasta gama de parâmetros que determinam a vulnerabilidade dos solos (pH, Corg, CTC), bem como nutrientes e metais pesados (N, P, K, Ca, Mg, Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn);

- FOREGS (FOREGS-Forum of European Geological Surveys) *Geochemical baseline mapping project* (<http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>) feito numa rede de malha 160x160 km, no qual Portugal também participou, através do então Instituto Geológico e Mineiro (actualmente integrado no Inst. Nac. Engenharia Tecnologia e Inovação). Em Portugal foram amostrados 19 locais (horizonte orgânico, quando existente, camada 0-25 cm do solo mineral e horizonte C), entre Outubro 1998 e Março 2000 (Salminen *et al.*, s.d.). A terra foi analisada quanto a uma vasta gama de metais pesados e elementos raros (Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Pt, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr) (extração quer por água régia, quer por digestão da amostra com HF+HClO₄ seguida de fusão com metaborato de lítio + perborato de sódio). O primeiro volume do Atlas geoquí-

mico da Europa foi publicado em 2005 (Salminen *et al.*, 2004; Salminen *et al.* 2005);

- Mapeamento geoquímico de base em solos de Portugal utilizando amostragem de baixa densidade – projecto levado a cabo pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e concluído em fins de 2004, com uma tese de doutoramento da Dra. Maria Manuela Inácio Ferreira. Foram amostrados 652 locais (horizonte A e horizonte O, quando havia). As amostras, depois de moídas até uma dimensão <0,063 mm, foram analisadas quanto ao pH, matéria orgânica, condutividade eléctrica, bem como ao teor total de 32 elementos, incluindo uma série de metais pesados, segundo a metodologia do FOREGS. Num subconjunto de amostras foi feita também a análise na fracção terra fina. Está prevista a publicação de um atlas geoquímico dos solos de Portugal.

Entre 1999 e 2001 o INIAP/LQARS levou a cabo o Projecto Piddac 906/99 “Metais pesados em solos agrícolas de Portugal” com o objectivo principal de fazer o levantamento do teor de metais pesados Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn na camada superficial (camada arável) e em camadas sub-superficiais dos solos com ocupação agrícola do nosso País. É nesses solos que as práticas agrícolas poderão potencialmente ser mais contaminantes com aqueles elementos, pela maior intensidade de aplicação de produtos fitossanitários e de correctivos orgânicos (lamas de depuração, resíduos sólidos urbanos) e outros fertilizantes, especialmente adubos fosfatados.

O presente trabalho pretende divulgar parte dos resultados obtidos neste projecto e ser uma contribuição para o referido inventário de base.

MATERIAIS E MÉTODOS

Seleção dos locais

O estudo incidiu sobre amostras de solos agrícolas provenientes de 110 locais do território continental, situados nas imediações dos nós da rede europeia de malha 16 × 16 km, estabelecida no âmbito do Reg. CEE n.º 1696/87. Esta foi a rede utilizada para o 1.º levantamento à escala europeia sobre o estado dos solos florestais, acima mencionado. O tipo de ocupação do solo de cada um desses nós da rede é periodicamente actualizado pela Direcção Geral dos Recursos Florestais, ponto focal do ICP Forest em Portugal.

Na selecção dos locais utilizaram-se os dados do último levantamento efectuado (1997) pelos técnicos das Direcções Regionais de Agricultura quanto ao tipo de ocupação do solo (Quadro 1).

No decurso da colheita das amostras verificou-se que três dos pontos agrícolas tinham mudado para ocupação florestal (1) ou passado a incultos (2), pelo que o número total de locais amostrados foi de 110.

Colheita das amostras

Em cada um desses locais colheram-se 4 amostras compósitas de terra, distribuídas pelas profundidades 0-20, 20-40, 40-60 e 60-80 cm. Cada amostra é composta por 16 sub amostras colhidas em zig-zag na área a amostrar.

Evitou-se a colheita de terra em locais encharcados, próximos de caminhos, de habitações, de estábulos ou anteriormente ocupados com montes de estrume, adubos, cinzas ou outros produtos.

As amostras foram colhidas com sondas em aço inox previamente testadas para confirmar que não eram fonte de contaminação. Foram recolhidas em baldes e sacos de plástico tendo-se o cuidado de limpar os recipientes entre os locais de amostragem, de modo a evitar contaminações.

Em cada local de amostragem procedeu-se à recolha de informação adicional pertinente para a interpretação dos dados analíticos (topografia, uso da terra, fertilizantes e produtos fitofarmacêuticos aplicados nos últimos anos), de acordo com a ficha informativa preenchida no local pelos técnicos

QUADRO 1 - Distribuição dos nós da rede comunitária usada no projecto, consoante o tipo de ocupação do solo, de acordo com o levantamento de 1997

Região	Florestais	Incultos	Agrícolas	Urbanos	Zonas Húmidas	Total
Entre Douro e Minho	14	7	8	5	0	34
Trás-os-Montes e Alto Douro	12	16	19	0	1	48
Beira Litoral	26	8	11	2	1	48
Beira Interior	18	18	10	0	0	46
Ribatejo e Oeste	18	6	20	4	1	49
Alentejo	52	11	38	1	1	103
Algarve	4	8	7	1	0	20
Total	144	74	113	13	4	348

do LQARS, após contacto com o proprietário da parcela.

A colheita das amostras decorreu entre Outubro de 1999 e Setembro de 2001.

Preparação das amostras

Ao chegarem ao laboratório as amostras foram secas a 35-40 °C em estufa. Foram depois destorroadas manualmente (batendo com um pilão sobre uma tábua de plástico pousada sobre o saco de terra) e passadas por um crivo de 2 mm em polietileno de alta densidade.

Os crivos em polietileno de alta densidade foram mergulhados em HCl a 5% durante uma hora e lavados de seguida com água desmineralizada.

Métodos analíticos

As análises incidiram sobre a fracção terra fina (<2 mm), tendo sido determinados o pH (H₂O); carbono orgânico; carbono total; textura; bases de troca; capacidade de troca catiónica; grau de saturação em bases; Cd, Cu, Ni e Zn 'totais'. Neste trabalho apresentam-se os resultados referentes aos metais pesados.

A análise dos teores 'totais' de cádmio, cobre, níquel e zinco, feita em duplicado, foi operada por digestão das tomas de terra com água-régia (HCl conc. + HNO₃ conc., na proporção 3:1) segundo a Norma ISO 11466. O doseamento do Cd foi feito por espectrofotometria de absorção atómica (EAA) com atomização electrotérmica, num espectrofotómetro Perkin Elmer 4110ZL, e a determinação do Cu, Ni e Zn por EAA-chama, num espectrofotómetro PE 3100. A concentração total de metais pesados é referida à terra seca a 105 °C.

O teor de humidade foi determinado por secagem de 10g de terra a 105 °C até peso constante.

O material de vidro usado nas análises foi previamente mergulhado em HCl a 2,5% durante um mínimo de 12 horas, sendo passado de seguida duas vezes por água desmineralizada.

Representação gráfica

A representação gráfica com a distribuição espacial dos vários metais pesados foi feita com o programa Geomedia Pro, da Intergraph.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro 2 apresenta-se a estatística descritiva para a concentração 'total' de Cd, Cu, Ni e Zn nas camadas 0-20 e 20-40 cm de profundidade dos solos amostrados.

Para permitir alguma comparação, com a relatividade que essas comparações sempre apresentam, indicam-se no Quadro 3 os valores de concentração dos metais referidos frequentemente encontrados em solos não contaminados, os valores considerados como máximo tolerável (Kloke, 1982) ou sinal de alerta para a existência de contaminações (Baize, 1998). Apresentam-se também a mediana e o percentil 90 de cada elemento na camada superficial dos cerca de 840 solos amostrados, em toda a Europa, no âmbito do projecto FOREGS, atrás referido.

Nas Figuras 1 a 4 apresenta-se a localização dos solos amostrados, bem como a distribuição, por classes crescentes de riqueza, dos teores 'totais' dos diferentes metais na camada 0-20 cm.

QUADRO 2 – Estatística descritiva dos resultados obtidos para as camadas 0-20 cm (n=110) e 20-40 cm (n=106)

Prof.(cm)	Mín.	P10	P25	Mediana	MÉDIA	P75	P90	Máx.
				Cd (mg kg⁻¹)				
0-20	<0,02	<0,02	0,03	0,04	0,05	0,07	0,11	0,23
20-40	<0,02	<0,02	0,02	0,03	0,04	0,06	0,10	0,22
				Cu (mg kg⁻¹)				
0-20	<1,8	3,5	9,4	21	27	30	61	162
20-40	<1,8	3,6	9,8	22	26	34	51	106
				Ni (mg kg⁻¹)				
0-20	<1,9	3,9	7,3	19	37	30	39	1831
20-40	<1,9	3,4	8,7	21	51	33	45	3069
				Zn (mg kg⁻¹)				
0-20	4,3	12	24	47	49	67	89	132
20-40	3,2	14	26	46	48	66	89	131

P10, P25, P75 e P90 – Percentis 10, 25, 75 e 90, respectivamente. O Percentil 10 indica que 10% das amostras de terra têm um teor do elemento igual ou inferior ao valor indicado.

Adoptaram-se as mesmas classes que as consideradas no projecto do Joint Research Centre “Trace element and organic matter contents of European soils” (Utermann *et al.*, 2005). Este projecto procurou reunir toda a informação georeferenciada existente sobre metais pesados nos solos europeus. O critério empregue por Utermann *et al.* (2005) para o estabelecimento dos limites entre as classes parece ter sido apenas a distribuição de frequências do conjunto dos valores obtidos e não tanto critérios de fito ou zootoxicidade. Nesse sentido, a classe 5 não implica necessariamente e existência de toxicidade. Para isso, entre outras, terão de estar presentes no solo condições que favo-

reçam a mobilidade e a disponibilidade dos metais para os organismos do solo e as plantas, como o baixo valor de pH, o baixo teor em argila e a pobreza em matéria orgânica. Analisar-se-á, de seguida, cada elemento individualmente.

Cádmio

Os teores de cádmio encontrados foram baixos em todos os solos, com uma mediana de 0,04 mg kg⁻¹. O valor máximo foi de 0,23 mg kg⁻¹, ainda dentro da classe 1.

O intervalo de variação apresentado no Quadro 3 como valores frequentemente encontrados em solos considerados não

QUADRO 3 – Intervalo de teores frequentemente encontrados, sinal de alerta e teores máximos toleráveis de Cd, Cu, Ni e Zn no solo (mg kg⁻¹)

	Cd	Cu	Ni	Zn
Valores frequentemente encontrados em solos não contaminados [#]	0,1-1	1-20	2-50	3-50
Sinal de alerta*	0,6	30-35	70	150
FOREGS – mediana [▼]	0,145	12	14	48
FOREGS – percentil 90 [▼]	0,48	33	41	96
Teor máx. tolerável [#]	3	100	50	300

[#] Kloke (1982); * Baize (1998); [▼] água-régia, excepto Cd, que se refere a teor total;

contaminados (Kloke, 1982) é um intervalo bastante lato. Convém dizer que especialmente no caso do cádmio se observa que a melhoria das técnicas de doseamento se reflectiram muito nos valores considerados como médios. Concentrações que não eram detectadas em EAA-chama puderam passar a ser detectadas em EAA com forno de grafite, o que fez baixar a concentração de Cd considerada como média ao longo do tempo. Um exemplo disso é o caso inglês: quando foi publicado o *Soil geochemical atlas of England and Wales* os teores típicos de Cd nos solos agrícolas variavam entre 0,2 e 1,7 mg kg⁻¹, com uma mediana de 0,7 mg kg⁻¹ (McGrath & Loveland, 1992, cit. DEFRA & EA, 2002). A reanálise posterior de 10% dos locais levou a que se considerasse conveniente reduzir o valor da mediana para 0,37 mg kg⁻¹ (MAFF, 2000, cit. DEFRA & EA, 2002).

No âmbito do FOREGS, os 19 solos amostrados em Portugal apresentaram um teor total de Cd inferior a 0,100 mg kg⁻¹. Nos 840 solos amostrados em toda a Europa observaram-se teores mais elevados que em Portugal: a mediana e o percentil 90 foram 0,14 e 0,48 mg kg⁻¹, respectivamente (Salminen *et al.*, 2005).

Cobre

Em cerca de metade dos solos agrícolas amostrados os teores situam-se abaixo dos 20 mg kg⁻¹, valores considerados típicos de solos não contaminados.

Em 25% dos locais, sobretudo ocupados com hortas, vinhas e pomares, observa-se um enriquecimento dos solos agrícolas com este metal (> 30mg kg⁻¹), que se pensa ser resultante da utilização repetida de produtos fitofarmacêuticos com cobre. Esse facto é confirmado pelos valores dos percentis mais

elevados deste elemento: nos solos mais ricos em cobre, essa acumulação, porque de acumulação se pode falar, dá-se na camada superficial e o valor do mesmo percentil é inferior na camada 20-40 cm, sinal de contaminação antropogénica. Estes valores, situados ao longo do litoral Centro e Norte e também na região do Douro são bem visíveis na Figura 2.

Os três valores mais elevados foram encontrados na região do Entre Douro e Minho (162 e 134 mg kg⁻¹), em solos derivados de granito que tinham tido ocupação hortícola, e no Ribatejo e Oeste (107 mg kg⁻¹), num solo aluvionar ocupado com vinha.

Níquel

A quase totalidade dos solos estudados apresenta, em ambas as camadas, teores típicos de solos considerados não contaminados, teores esses que na quase totalidade dos solos (90%) não diferem entre a camada 0-20 e 20-40 cm.

No entanto, os solos mais ricos em níquel têm maiores concentrações na camada 20-40 cm, relativamente à camada superficial, o que sugere uma riqueza proveniente do material originário que deu origem ao solo e não contaminação antropogénica.

De facto, os nove solos encontrados com concentrações de níquel superior a 40 mg kg⁻¹ na camada superficial eram maioritariamente derivados de xisto. O teor mais elevado diz respeito a um solo do concelho de Mogadouro, derivado de um serpentinito, apresentando 1831 mg kg⁻¹ e 3069 mg kg⁻¹ nas camadas 0-20 e 20-40 cm, respectivamente.

Estes valores extremos de níquel reflectem-se na média do conjunto das amostras, que é muito superior à mediana na camada 0-20 e especialmente na 20-40 cm.

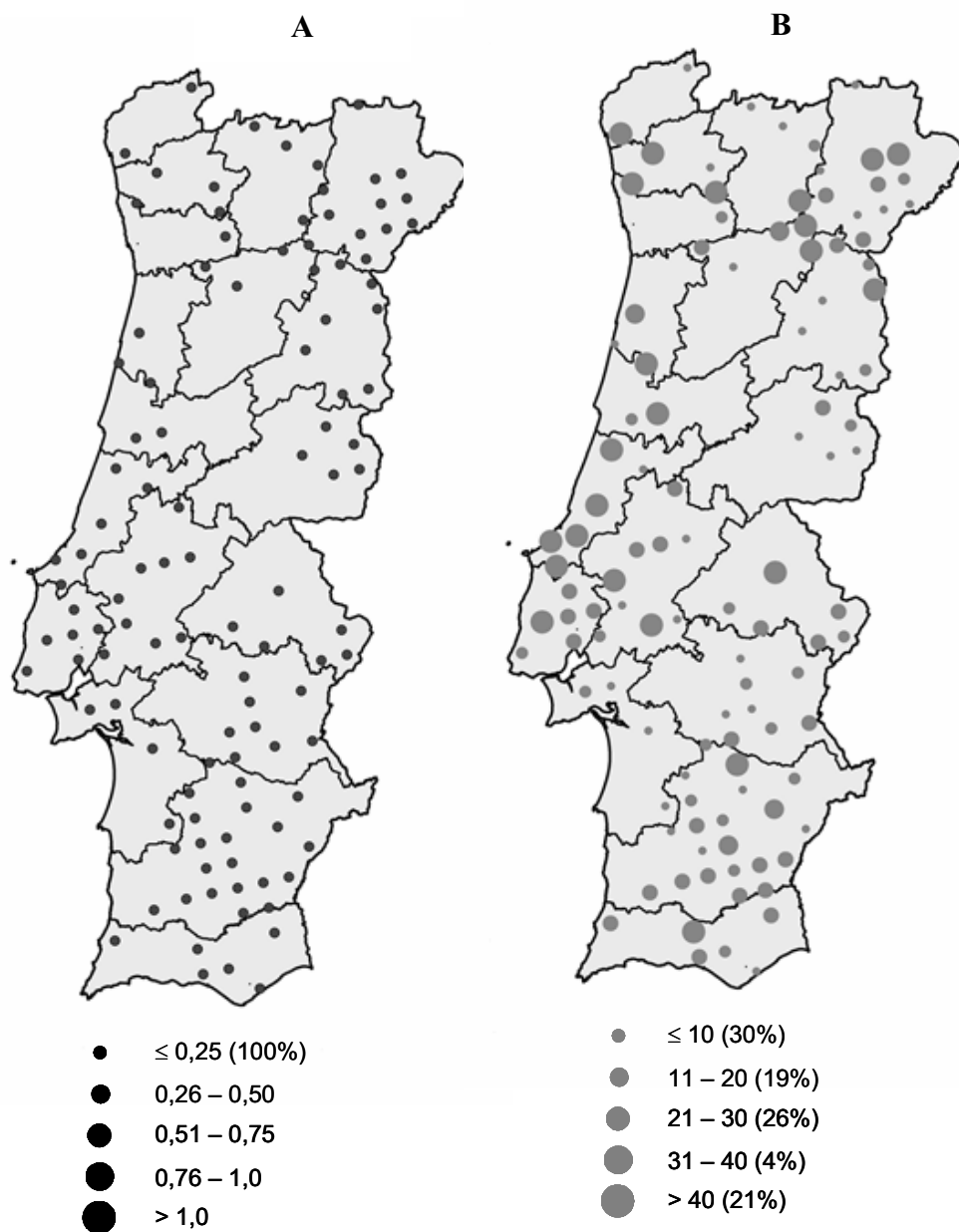


Figura 1 – Localização dos solos amostrados na camada 0-20 cm, e distribuição por classes dos teores (mg kg^{-1}) 'totais' de Cd (A) e Cu (B)

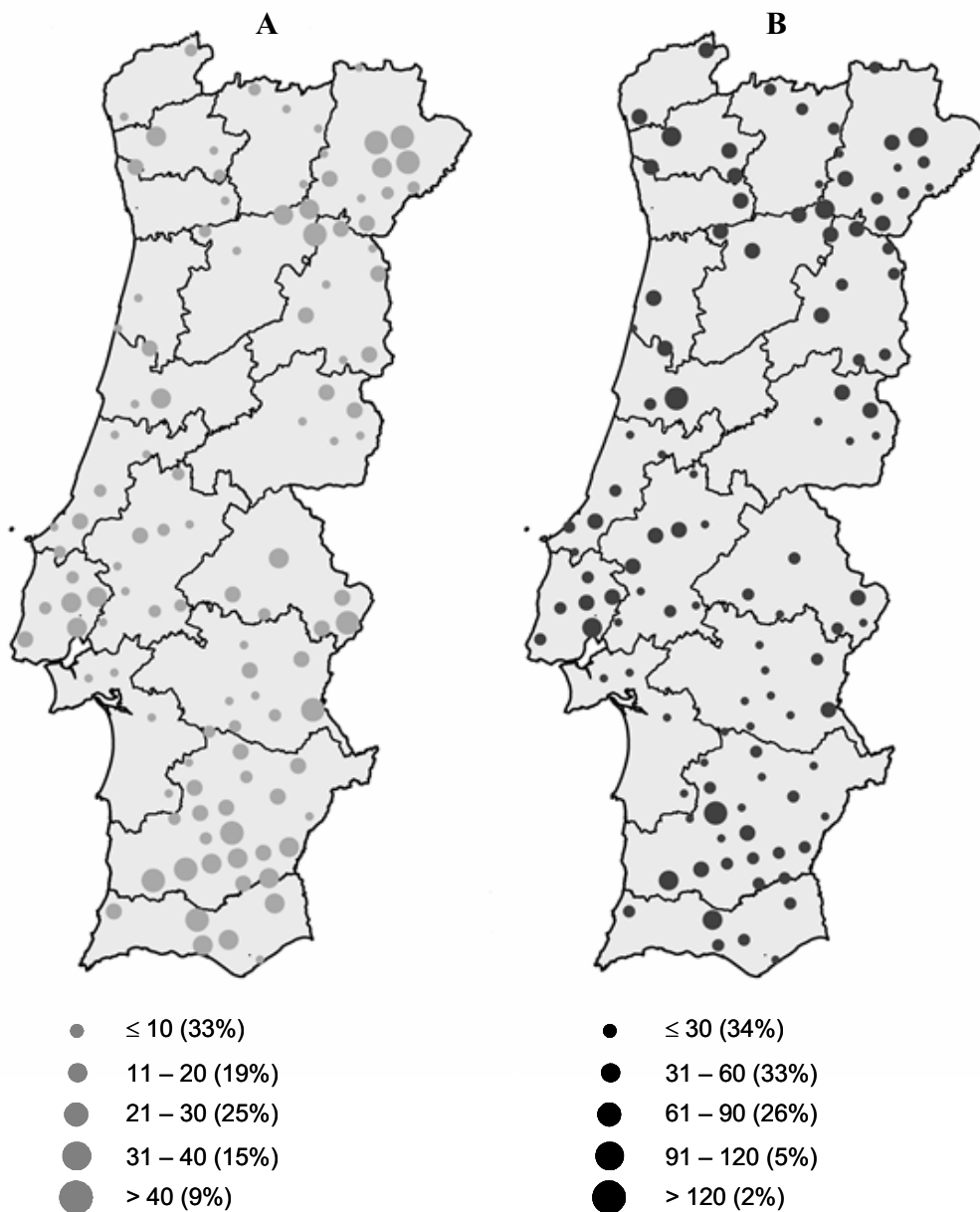


Figura 2 – Localização dos solos amostrados na camada 0-20 cm, e distribuição por classes dos teores (mg kg^{-1}) 'totais' de Ni (A) e Zn (B), bem como das classes consideradas (%)

Zinco

Em 53 % dos locais os teores são típicos de solos não contaminados ($<50 \text{ mg kg}^{-1}$). Em todos os solos a concentração de zinco é semelhante nas duas camadas.

Tal como para o caso do cobre, os valores mais elevados foram encontrados em solos ocupados com hortas, vinhas e pomares. No entanto, a média de Zn é bastante semelhante à mediana, indicando que não existem solos com concentrações muito elevadas neste metal. E, tal como para o Ni, os valores da mediana e P90 do Zn encontrados nos solos agrícolas do nosso País são muito semelhantes aos obtidos no conjunto dos solos europeus amostrados no âmbito do FOREGS.

Em nenhum dos solos é de reear ocorrência de fitotoxicidade.

CONCLUSÕES

A distribuição das concentrações de Cd, Cu, Ni e Zn na camada superficial dos solos agrícolas amostrados foi (mín., P50, P90 e máx.): Cd ($<0,02$, 0,04, 0,11 e $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$); Cu ($<1,8$, 21, 61 e 162 mg kg^{-1}); Ni ($<1,9$, 19, 39 e 1831 mg kg^{-1}) e Zn (4,3, 47, 89 e 132 mg kg^{-1}). Na camada 20-40cm: Cd ($<0,02$, 0,03, 0,10 e $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$); Cu ($<1,8$, 22, 51 e 133 mg kg^{-1}); Ni ($<1,9$, 21, 45 e 3069 mg kg^{-1}) e Zn (3,2, 46, 89 e 131 mg kg^{-1}).

Os resultados apontam, globalmente, para a existência de teores baixos de cádmio nos solos agrícolas amostrados no nosso País. Revelam também que, numa proporção significativa dos solos agrícolas amostrados, o teor de cobre é superior ao teor natural, reflectindo a utilização, nas culturas agrícolas, de produtos fitofarmacêuticos contendo este elemento. Evidenciam, ainda, uma distribuição dos

teores de níquel e zinco semelhante à do conjunto dos outros países europeus.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi elaborado no âmbito do projecto Piddac 906/99 “Metais pesados (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em solos agrícolas de Portugal”.

À Direcção Geral dos Recursos Florestais pela gentileza do fornecimento das coordenadas dos nós da rede. À Eng. Paula Duarte e ao Eng. Francisco Madeira pelo tratamento espacial dos dados e elaboração das figuras apresentadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baize, D. 1998. *Teneurs Totales en Éléments Traces Méalliques dans les Sols (France)*. INRA ed., Paris. ISBN 2-7380-0747-3.
- DEFRA & EA. 2002. *Soil Guideline Values for Cadmium Contamination*. Department for Environment, Food and Rural Affairs, The Environment Agency, Bristol, UK. ISBN 1857-05738-4.
- Dias, R.M.S., Simões, A.M., Costa, A.S.V., Rodrigues, J.M., Dores, P.M.N., Barros, M.C., Soveral-Dias, J.C. & Sempiterno, C.M. 2002. Protecção das florestas contra a poluição atmosférica. I – 1º Levantamento à escala europeia sobre o estado dos solos florestais: participação portuguesa. *Investigação Agrária*, 6:30-31, Instituto Nacional de Investigação Agrária, Lisboa.
- ISO 11466:1995(E). *Soil quality – Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia*. International Organization for Standardization, Genève, Suisse.

- Kloke, A. 1982. Tolerable amounts of heavy metals in soils and their accumulation in plants. In R.D. Davies, G. Hucker & P. L'Hermite (eds) *Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*, pp. 171-175. D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, The Netherlands.
- MAFF. 2000. *Comparison of Original and Resampled National Soil Inventory Data*. Project 0506. Ministry of Food and Fisheries, cit. DEFRA 2002.
- McGrath, S.P. & Loveland, P.J. 1992. *The Soil Geochemical Atlas of England and Wales*. Blakie, London.
- Salminen, R. (Chief-editor), Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A. & Tarvainen, T. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1. Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland (GTK) & Foregs, ISBN 951-690-913-2. <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>
- Salminen, R., Ahlsved, C., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., de Vos W., Duris, M., Frizzo, P., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Haugland, T., Heitzmann, P., Jordan, G., Kivisilla, J., Klaver, G., Klein, P., Lima, A., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., Mrnkova, J., O'Connor, P.J., Olsson, A.A., Ottesen, R.T., Pasieczna, A., Petersell, V., Pirc, S., Plant, J.A., Reeder, S., Sabatini, G., Salpeteur, I., Sandström, H., Schermann, O., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T. & Van der Sluys, J. 2004. Foregs Geochemical Baseline mapping program – a new European wide database and geochemical atlas. 32nd International Geological Congress 20-28 Agosto, Workshop DWO 16 Global Geochemical Baseline, Florence, Italia. Abstracts. Part 2, 1531-1532.
- Salminen, R., Batista, M.J., Demetriades, A., Lis, J. & Tarvainen, T. s.d *Sampling*. <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/articles/Sampling.pdf>
- Severina-Dias, J.C. 1997. National report summary on Portuguese forest soil condition results. In L. Vanmechelen *et al.* (eds) *Forest Soil Condition in Europe. Results of a Large Scale Soil Survey*, pp. 179-181. European Commission, United Nations Economic Commission for Europe, Ministry of the Flemish Community, Bruxelles & Geneva. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP-Forests).
- Utermann, J., Düvel, O. & Nagel, I. 2005. *Trace Element and Organic Matter Contents of European Soils*. Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), Hannover. Report to the EC / Joint Research Centre.
- Vanmechelen, L., Groenemans, R. & Van Ranst, E. 1997. *Forest Soil Condition in Europe. Results of a Large Scale Soil Survey*. European Commission, United Nations Economic Commission for Europe, Ministry of the Flemish Community. 259pp. Bruxelles & Geneva. ISBN 90-76315-01-9. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP-Forests).