

Avaliação de metais em solos com culturas de girassol e milho (caso de estudo: Aproveitamento Hidroagrícola Brinches-Enxoé)

Evaluation of metals in soils with sunflower and corn crops (case study: Brinches-Enxoé Hydroagricultural Area)

Adriana Catarino^{1,2,3,4,*}, Inês Martins¹, Clarisse Mourinha^{1,3}, Alexandra Tomaz^{1,3,5}, José Dôres¹, Manuel Patanita^{4,5,6} & Patrícia Palma^{1,2,3,5}

¹ Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Beja, R. Pedro Soares S/N, 7800-295 Beja, Portugal

² Instituto de Ciências da Terra (ICT), Polo do Instituto Politécnico de Beja, 7700-295 Beja, Portugal

³ Center for Sci-Tech Research in Earth system and Energy (CREATE), Polo do Instituto Politécnico de Beja, 7800-295 Beja, Portugal

⁴ MARE – Centro de Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade de Évora, Évora, 7000-671, Portugal

⁵ Universidade Nova de Lisboa, GeoBioTec, Campus da Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal

⁶ MED - Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrâneas & CHANGE - Instituto para as Alterações Globais e Sustentabilidade, Universidade de Évora, Évora, Portugal

(*E-mail: adriana.catarino@ipbeja.pt)

<https://doi.org/10.19084/rca.38522>

Recebido/received: 2024.08.31

Aceite/accepted: 2024.10.25

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar a concentração e biodisponibilidade de metais, em três solos plantados com girassol e milho no aproveitamento hidroagrícola Brinches-Enxoé, durante o ciclo vegetativo de 2018 (início: T1 (abril) e final: T2 (outubro)). A análise foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), posterior a uma digestão com água-régia para metais totais e uma extração com cloreto de cálcio 0,01 M para metais efetivamente biodisponíveis. Os elementos analisados foram os metais zinco, cobre, níquel, crómio, cádmio, chumbo e o semi-metal arsénio. As concentrações totais de As (GR1:12,15 mg/kg), Ni (GR1:56,02 mg/kg; M1:64,24 –66,80 mg/kg) e Cr (GR1:67,73 mg/kg; M1:74,84–75,96 mg/kg), excederam os valores limites presentes no Guia Técnico da APA (2019). A análise temporal permitiu identificar aumento de concentrações de Cd de T1 para T2, o que pode ser justificado pela aplicação de fertilizantes fosfatados que podem ter na sua constituição o Cd como um contaminante. As concentrações da fração efetivamente biodisponível são inferiores a 1% do teor total. Os resultados permitiram concluir que, apesar de haver concentrações superiores ao limite do guia técnico da APA, as frações biodisponíveis são muito baixas, não sendo expetável que tenham impacto no desenvolvimento das culturas.

Palavras-chave: Alqueva, girassol, milho, metais totais, metais efetivamente biodisponíveis.

ABSTRACT

The objective of the work was to evaluate the concentration and bioavailability of metals in three soils planted with sunflower and corn in the Brinches-Enxoé hydro-agricultural area, during the 2018 growing season (start: T1 (April) and end: T2 (October) at the end). The analysis was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), following digestion with aqua regia for total concentrations and with 0.01 M calcium chloride for potentially bioavailable concentration. The elements analyzed were the metals zinc, copper, nickel, chromium, cadmium, lead and the semimetal arsenic. The total elements concentrations were for: As (GR1:12.15 mg/kg), Ni (GR1:56.02 mg/kg; M1:64.24 –66.80 mg/kg) and Cr (GR1:67.73 mg/kg; M1:74.84–75.96 mg/kg), which exceeded the limit values present in the APA Technical Guide (2019). The temporal analysis allowed identifying an increase in Cd concentrations from T1 to T2, which can be justified by the application of phosphate fertilizers that may contain Cd as a contaminant. The concentrations of the bioavailable fraction are less than 1% in all. The results allowed us to conclude that, despite being found concentrations higher than the limit of the APA guide, the bioavailable fractions are very low and aren't expected to have an impact on crop development.

Keywords: Alqueva, sunflower, corn, total metals, effectively bioavailable metals.

INTRODUÇÃO

Os parâmetros agronómicos, apesar de serem os mais analisados, devem ser complementados com a análise de substâncias potencialmente tóxicas, como é o caso dos metais. A avaliação das concentrações de metais nos solos é uma prática importante, pois não só permite uma análise sobre os efeitos negativos no ecossistema, como também pode permitir aplicar medidas de prevenção/ remediação que evitem o aumento da contaminação dos solos, dificilmente reversível (Varenes, 2003). A concentração destes elementos no solo pode ser dividida em concentração “total” ou “disponível”, esta última é a fração que está potencialmente disponível para as plantas. Fundamentalmente, a concentração total inclui todas as formas do elemento presente no solo, tais como iões ligados à estrutura de minerais primários e secundários, adsorvidos na superfície de minerais secundários (argilas, óxidos e carbonatos) e ligados à fase sólida da matéria orgânica. Em muitos casos, a maior parte do teor total de um elemento, não está disponível para absorção imediata por parte das plantas, uma vez que a sua disponibilidade é afetada por fatores como pH, potencial de oxidação-redução, níveis de macronutrientes, teor de água disponível e temperatura, implicando a sua passagem para a solução do solo (Alloway, 2013).

A construção do Empreendimento de Fins Múltiplos do Alqueva (EFMA), na região do Alentejo (Sul Portugal), possibilitou o aumento da área regada e a expansão das culturas de regadio, alterando práticas agrícolas, e promovendo o aumento de culturas como o olival, o amendoal e a vinha. O desenvolvimento do regadio nesta região tem sido visto na perspetiva dos benefícios positivos que presta, permitindo a diversificação das culturas, a expansão e intensificação agrícola, e a melhoria da economia da região. Esta mudança do uso da terra foi acompanhada pelo aumento na utilização de fatores de produção (Catarino *et al.*, 2019). Esta nova realidade do sector agrícola no Alentejo, torna a avaliação da qualidade dos solos, um processo imprescindível para a sustentabilidade do ecossistema agrário (Martins *et al.*, 2021).

Durante as práticas agrícolas são utilizados muitos fertilizantes e fitofármacos que podem conter metais, o Cu é um exemplo disso, sendo utilizado como fungicida. (Alloway, 2013).

A concentração total de um determinado metal num solo contaminado é um bom indicador da extensão da contaminação, mas não é um parâmetro limitado para avaliar a disponibilidade do metal para os organismos-vivos. Para um contaminante ser assimilado tem de ser móvel/ estar biodisponível, possibilitando desta forma o seu transporte, ao longo da cadeia trófica.

Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar a concentração total e respetiva biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos, em solos de parcelas de girassol e milho regados na zona de influência do EFMA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização da área de estudo

O estudo foi desenvolvido no subsistema Ardila, aproveitamento hidroagrícola Brinches-Enxoé pertencente ao EFMA, em três explorações agrícolas monitorizadas no âmbito do Grupo Operacional (GO) FitoFarmGest. Todas elas foram regadas por *center-pivot*, com áreas cultivadas de 14 ha, 15 ha e 10 ha (Figura 1). No que diz respeito aos solos analisados estes são predominantemente cambissolos calcários e vertissolos crómicos, no caso da parcela do GR1 (Girassol 1) e M1 (Milho 1) e vertissolos pélicos e calcários no caso do GR2 (Girassol 2) (Tomaz *et al.*, 2021).

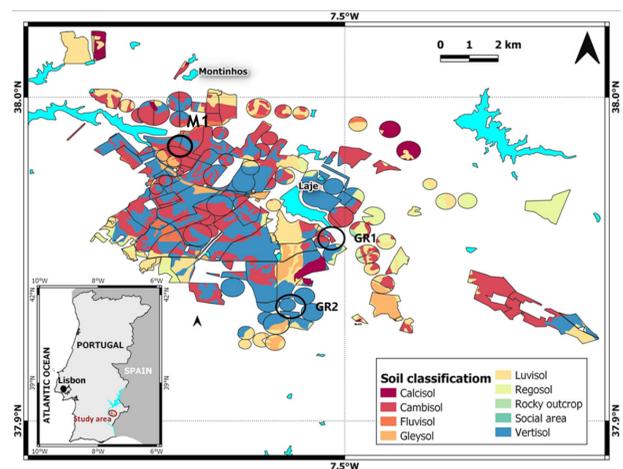


Figura 1 - Classificação de solos da área hidroagrícola Brinches-Enxoé (World Reference Base for Soil Resources, 2014; adaptado de Tomaz *et al.*, 2021).

Quadro 1 - Itinerário técnico das culturas de girassol (GR1, GR2) e milho (M1), durante a campanha de 2018

	Girassol 1 (GR1)	Girassol 2 (GR2)	Milho 1 (M1)
Sementeira	18-04-2018	27-04-2018	18-07-2018
Fertilização	Fundo abril: 20-17-0 (200 kg/ha) Cobertura maio: 3L/ha de 10%N e 2L/ha de 11%B; julho: 2 aplicações (170 L/ha e 120 L/ha) de 27% N; 8%P e 5%S	Fundo abril: 10-20-6 (200 kg/ha) Cobertura maio: 2 aplicações (150 L/ha cada) de 27 %N e 5%S maio: aplicação foliar Boro (1L/ha)	Fundo julho: 7-18-27 (800 kg/ha) Cobertura agosto: 3 aplicações (130 kg/ha, 130 e 100 L/ha) de 27 %N e 5%S setembro: 130 L/ha de de 27 %N e 5%S
Monda e tratamento fitofarmacêutico	abril: pendimetalina (4L/ha) e Deltametrina (0,125 L/ha)	abril: Pendimetalina (4L/ha)	agosto: foramsulfurão + isoxadifeno-etilo (2,5 L/ha)
Dotação de rega (m³/ha)	2517	4606	4800
Colheita	27-08-2018 (3470 kg/ha)	18-09-2018 (4156 kg/ha)	17-01-2019 (5500 kg/ha)

No Quadro 1 estão descritas as principais atividades do itinerário técnico de cada cultura estudada, onde podem ser observados os fertilizantes e tratamentos aplicados.

Metodologia

Realizou-se a recolha de amostras compostas, uma por cada 5 ha, obtidas a partir da mistura de sub-amostras recolhidas em pontos marcados aleatoriamente, em zig-zague (Varenes, 2003). As amostras de solos foram recolhidas em duas fases distintas do ciclo vegetativo da planta, no período de março/abril (T1) e setembro/outubro (T2) de 2018. As amostras foram posteriormente secas ao ar e crivadas com crivo de malha de 2 mm.

Foram avaliados os parâmetros agronômicos: pH (escala de Sorensen), condutividade elétrica (CE; $\mu\text{S}/\text{cm}$), e matéria orgânica (MO; % m/m).

Na preparação das amostras para quantificação de metais totais, seguiu-se a norma ISO 11466 (1995): (i) pesagem de ± 3 g de solo seco; (ii) adição de uma mistura de HCl (37%) com HNO₃ (70%), numa proporção de 3:1; (iii) repouso durante 16 horas; (iv) digestão a 130 °C durante 2 horas; (v) arrefecimento e filtração do preparado; (vi) transferência para balões de 100 ml e adição de HNO₃ 0,5 M até volume completo; (vii) armazenamento do preparado em frascos de polietileno a -18°C até leitura.

Para a quantificação de metais efetivamente biodisponíveis realizou-se uma extração com cloreto de cálcio 0,01 M segundo o descrito na norma ISO/DIS 17402 (2006): (i) pesagem de ± 10 g de solo seco; (ii) adição de 100 ml da solução extratante; (iii) agitação durante 2 horas; (iv) filtração com filtros de pregas; (v) armazenamento do preparado em frascos de polietileno a -18°C até leitura.

Foram analisados sete elementos potencialmente tóxicos: Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Pb e As, através de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Quadro 2 - Parâmetros agronômicos das parcelas em estudo (GR1, GR2 e M1) durante o ano de 2018 (T1 e T2). Os valores apresentados são a média das amostras compostas recolhidas em cada parcela (média \pm DP; n=3)

		pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	MO (% m/m)
GR1	T1	8,42 \pm 0,01	160,60 \pm 3,95	1,76 \pm 0,01
	T2	8,32 \pm 0,02	389,67 \pm 0,58	1,35 \pm 0,8
GR2	T1	8,45 \pm 0,10	124,10 \pm 1,73	1,21 \pm 0,6
	T2	7,98 \pm 0,02	264,33 \pm 0,58	2,65 \pm 0,2
M1	T1	8,06 \pm 0,01	220,33 \pm 4,73	1,24 \pm 0,1
	T2	8,48 \pm 0,02	270,67 \pm 0,58	2,96 \pm 0,15
	T1	8,07 \pm 0,01	173,63 \pm 0,60	1,06 \pm 0,1
	T2	8,43 \pm 0,02	192,47 \pm 0,47	1,63 \pm 0,12
	T1	8,09 \pm 0,01	194,23 \pm 4,10	1,39 \pm 0,11
	T2	8,36 \pm 0,02	221,00 \pm 173	1,55 \pm 0,15



Limites de detecção para elementos totais (LD): (mg/kg): Zn=0,045; Cu=0,206; Pb=0,041; Cd=0,082; Ni = 0,213; Cr = 0,083; As = 0,193.

Figura 2 - Concentrações totais dos metais potencialmente tóxicos (mg/kg) presentes nos solos das culturas de GR1, GR2 e M1 durante o ano de 2018 (T1 e T2) (n=3 ± DP).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos parâmetros agronômicos (Quadro 2) indicam que os solos em análise, segundo a classificação de Varennes (2003), são: ligeiramente alcalinos devido às suas propriedades calcárias; não salinos, onde se pode verificar que a CE aumenta de T1 para T2, provavelmente devido à água de rega e dos fertilizantes aplicados; o teor em MO predominantemente baixo, característico dos solos agrícolas do Alentejo, com influência do clima mediterrâneo.

Após quantificação da concentração total dos elementos em estudo consegue-se observar através da Figura 2 que as concentrações quantificadas de As (GR1: 12.15 mg/kg), Ni (GR1: 56.02 mg/kg; M1: 64.24 – 66.80 mg/kg) e Cr (GR1: 67.73 mg/kg; M1: 74.84 – 75.96 mg/kg), foram superiores aos valores descritos para solo agrícola na Tabela B do Guia Técnico de Valores de Referências para Solos Contaminados da APA (2019) (As: 11 mg/kg; Ni: 37 mg/kg; Cr: 67 mg/kg).

O Cd é um elemento não essencial encontrando-se em reduzida abundância na crosta terrestre (0,1 mg/kg). Mesmo que este não ultrapasse os limites estabelecidos pela APA as concentrações deste aumentaram de T1 para T2, o que pode ser justificado pela aplicação de fertilizantes fosfatados que apresentam como um dos principais contaminantes o Cd, justificada pela sua origem em rocha fosfatada mais ou menos contaminada. O mesmo acontece com o Pb, este apresenta aumentos de T1 para T2, podendo este aumento ser devido à passagem de veículos agrícolas.

No que diz respeito à fração de metais e As efetivamente biodisponíveis, esta foi bastante reduzida, correspondendo a uma percentagem inferior a 1% do total (Quadro 3) sendo obtidos valores, predominantemente, inferiores ao limite de deteção, com exceção do Zn para o qual foram obtidos valores entre 0,021 e 0,160 mg Zn/kg. Esta percentagem tão reduzida pode ser justificada pelo pH ligeiramente alcalino destes solos (7,8-8,5), que facilita a imobilização dos cátions metálicos por formação de sais de baixa solubilidade, tornando-os assim não disponíveis para as plantas.

CONCLUSÕES

É de extrema importância que os elementos potencialmente tóxicos sejam monitorizados nos solos agrícolas de modo a prever a sua influência, quer nas culturas quer, posteriormente, na saúde humana. Uma vez que estes metais e semi-metais se apresentam em concentrações totais que não apresentam, obrigatoriamente, uma fração que pode ser assimilada pelas plantas, é importante que a fração biodisponível seja avaliada. Este estudo permitiu identificar quais os elementos potencialmente tóxicos que se encontram em concentrações superiores ao proposto no Guia Técnico da APA para Solos Contaminados (Ni, Cr e As) e perceber que foram as suas frações totais que ultrapassaram os limites, sendo que as concentrações que se encontram biodisponíveis são muito baixas e não promovem toxicidade para as culturas de girassol e milho. No entanto, é importante que estes compostos sejam monitorizados regularmente, em conjunto com os parâmetros agronômicos, complementados com

Quadro 3 - Concentrações potencialmente biodisponíveis de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg) presentes nos solos das culturas GR1, GR2 e M1 durante o ano de 2018 (T1 e T2). (n=3 ± DP)

mg/kg	GR1		GR2		M1					
	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
Zn	0,032 ± 0,003	0,046 ± 0,001	0,059 ± 0,001	0,037 ± 0,003	0,103 ± 0,0107	0,0365 ± 0,000	0,160 ± 0,014	0,038 ± 0,001	0,021 ± 0,002	0,057 ± 0,005
Cu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ni	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
As	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Limites de deteção para metais efetivamente biodisponíveis (LD) (mg/kg): Zn=0,014; Cu=0,062; Pb=0,012; Cd=0,024; Ni = 0,064; Cr = 0,025; As = 0,058.

a análise aos pesticidas aplicados e com a componente biológica e ecotoxicológica, para uma gestão mais sustentável do agro-ecossistema.

AGRADECIMENTOS

O estudo é co-financiado pela União Europeia pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, incluído no COMPETE 2020 (Competitividade e Internacionalização do Programa Operacional)

através do projeto Instituto da Ciências da Terra (ICT; UIDB/04683/2020) com a referência POCI-01-0145-FEDER-007690, do projeto GeoBioTec (UIDB/04035/2020) (financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia) e pelo Fundo Europeu Agrícola de Desenvolvimento Rural através do Grupo Operacional FitoFarmGest (PDR2020-101-030926). Este trabalho faz parte do doutoramento de Adriana Catarino com bolsa 2023.04004.BD (<https://doi.org/10.54499/2023.04004.BD>).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alloway, B.J. (2013) - Sources of heavy metals and metalloids in soils. In: Alloway, B.J. (Ed.) - *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed.), United Kingdom, Springer.
- APA (2019) - *Solos Contaminados - Guia Técnico: Valores de Referência para Solos 2019*. Agência Portuguesa do Ambiente.
https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/AtQualSolos/Guia_Tecnico_Valores%20de%20Referencia_2019_01.pdf
- Catarino, A.; Mourinha, C.; Martins, I.; Tomaz, A.; Dôres, J.; Patanita, M.; Alvarenga, P. & Palma, P. (2019) - Estudo do efeito das práticas agrícolas nas características de solos do aproveitamento hidroagrícola Brinches-Enxoé (subsistema Ardila, Alqueva). *Encontro Anual das Ciências do Solo de 2019 (EACS 2019): "O solo – alvo prioritário do combate à desertificação"*. 17 junho 2019, Beja (Portugal).
- ISO 11466 (1995) - *Soil Quality - Extraction of trace metals soluble in aqua regia*. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland.
- ISO/DIS 17402 (2006) - *Soil quality - Guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability in soil and soil materials*. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland.
- Martins, I.; Catarino, A.; Mourinha, C.; Alvarenga, P.; Dores, J.; Patanita, M.; Tomaz, A. & Palma, P. (2021) - Avaliação de risco ecotoxicológico de pesticidas em solos agrícolas na zona de influência do Alqueva. *Congresso Ibérico "Solo e Desenvolvimento Sustentável: Desafios e Soluções"*. 17 a 18 junho 2021, Porto. (Plataforma Zoom).
- Tomaz, A.; Costa, M.J.; Coutinho, J.; Coutinho, J.; Dôres, J.; Catarino, A.; Martins, I.; Mourinha, C.; Guerreiro, I.; Pereira, M.M.; Fabião, M.; Boteta, L.; Patanita, M. & Palma, P. (2021) - Applying risk indices to assess and manage soil salinization and sodification in crop fields within a mediterranean hydro-agricultural area. *Water*, vol. 13, n. 21, art. 3070. <https://doi.org/10.3390/w13213070>.
- Varenes, A. (2003) - *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Lisboa: Escolar Editora.
- World Reference Base for Soil Resources (2014) - *World Reference Base for Soil Resources*. IUSS Working Group WRB Update 2015; FAO: Rome, Italy, 2014.