

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Setor de Ciências Agrárias
Departamento de Solos e Engenharia Agrícola
Pós-Graduação em Ciência do Solo

YARA JUREMA BARROS

**INDICADORES BIOLÓGICOS DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA
DE MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CHUMBO, NO MUNICÍPIO
DE ADRIANÓPOLIS (PR)**

CURITIBA

2008

YARA JUREMA BARROS

**INDICADORES BIOLÓGICOS DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA
DE MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CHUMBO, NO MUNICÍPIO
DE ADRIANÓPOLIS (PR)**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências do Solo do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo – Área de Concentração em Qualidade e Sustentabilidade Ambiental – Linha de pesquisa: Poluição do Solo e Recuperação de Áreas Degradadas da Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.

CURITIBA

2008

À minha mãe, Rita Gandolfi Hamerski e à minha avó Frieda
Kraemer Barros.

AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que possibilitaram o acontecimento deste trabalho, tento aqui salientar as principais:

Ao Prof. Vander de Freitas Melo pela orientação, apoio, companheirismo e amizade, já que sem ele o término deste trabalho não seria possível;

Á Sonia Zanello por todo o incentivo, amizade e companheirismo;

Ao professor Valmiqui Costa Lima pelo conforto nas horas difíceis;

Ao pesquisador Edilson Batista Oliveira e aos Profs. Julio César Rodrigues de Azevedo e Ester de Moura Rios pela boa vontade em ajudar e dedicação;

Aos funcionários técnicos da UFPR Maria Aparecida Carvalho dos Santos do Laboratório de Mineralogia do Solo, ao secretário do Programa de Pós-Graduação Gerson Novicki, Elda Nazaré Leite Lubasinski do Laboratório de Física do Solo, Flóri Roberto Margraf Barberi e Reginaldo Bodziak do Laboratório de Fertilidade do Solo pela prestatividade, amizade e convivência prazerosa;

Aos amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação, especialmente à Larissa Kummer, Maurício Gomes de Andrade, Alessandro Góis Orrutéa e Silmara Gabriel pela parceria e mutuo apoio;

Aos amigos, em especial à Glória Coraça por sua sempre presente voz de incentivo e conforto, e à Caroline Zanello Broska por sua solidariedade e préstimos nas horas mais difíceis;

Aos estagiários e amigos Brenda Novaes Buschle, Francelize Chiarotti e Leandro Caron pela dedicação e cumplicidade no desenvolvimento do nosso projeto e;

Á minha família: minha avó, Frieda Kraemer Barros, meus pais, Romeu Barros Júnior e Rita Gandolfi Hamerski e minha tia, Frieda Saicla Barros.

RESUMO GERAL

No município de Adrianópolis, após mineração e metalurgia de chumbo, por quase 60 anos, foram deixadas milhares de toneladas de escória sobre o solo e sob a ação das intempéries. Em estudos prévios a disseminação da contaminação foi constatada nos altos níveis do metal no sangue de pessoas que viviam próximas à área. Em vista disso, objetivou-se determinar os teores de metais pesados de plantas nativas e avaliar a atividade microbiana e da mesofauna de solos da área de mineração e metalurgia de chumbo, no município de Adrianópolis (PR), de modo a gerar indicadores biológicos da qualidade destes solos. Foram feitas coletas em cinco locais dentro da antiga área de mineração (local 1, 2, 3, 5 e 6) em quatro épocas do ano. Realizou-se nos solos análises químicas de fertilidade, determinação dos teores totais (digestão com HF, HNO₃ e H₂O₂ em forno de microondas) e biodisponíveis (extração com HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ a quente) de Pb, Cu, Ni e Zn, e análises físicas. Coletaram-se amostras de capim-colonião (*Panicum maximum*) nos locais 1 (referência) e 3, grama-batatais (*Paspalum notatum*) nos locais 2 e 5 e capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) no local 6, e após digestão nitro-perclórica determinou-se os teores de metais pesados. A atividade microbiana do solo foi avaliada na profundidade de 0 a 5 cm através da contagem da população de bactérias (totais e esporuláveis) e fungos por inoculação em meio sólido, respiração (incubação do solo com NaOH e posterior titulação), biomassa (fumigação-extração) e quociente metabólico microbianos do solo, sendo os três últimos parâmetros também avaliados para a profundidade de 5 a 10 cm. Para o estudo da mesofauna do solo procedeu-se a coleta em 20 funis e Berlese na profundidade de 0 a 5 cm nos mesmos locais e épocas de amostragem. Determinaram-se os teores de metais totais no grupo Formicidae (digestão com HNO₃ em forno de microondas) em amostra composta por local. O tratamento estatístico dos dados foi realizado por análise de componentes principais e geração de índices de qualidade ambiental. Os resultados demonstraram que a microbiota mostrou-se mais sensível as oscilações climáticas do que aos diferentes níveis de metais pesados no solo. Já se utilizando a mesofauna pode-se diferenciar com mais clareza os ambientes, demonstrando que locais com maiores teores de Pb tiveram as populações de Aracnideos e Psocopteras favorecidas. Ressaltam-se os grupos Pseudoescorpiones, Mollusca e Isopoda, os quais se mostraram muito sensíveis a tais elementos, sendo detectados apenas no local 1, o qual apresentou maior biodiversidade. Os teores de Pb determinados no grupo Formicidade demonstraram-se coerentes com os teores deste metal no solo. Nas plantas as maiores quantidades de Pb foram encontradas nas raízes, em especial no local 3, o qual possui as maiores quantidades de Pb biodisponível. A translocação para a parte aérea ocorreu mais intensamente na grama-batatais. Ressalta-se que todas as plantas estão sob efeito fitotóxico, com exceção do local 1 (teores naturais de chumbo – referência).

Termos de Indexação: indicadores da qualidade do solo, metais pesados, Vale do Ribeira

ABSTRACT

*In the municipality of Adrianópolis, after mining and lead metallurgy for almost 60 years, thousand of rejects tonne were left on the soil, under action of weather's actions. In previous studies, the dissemination of contamination was observed through the high metal levels in people's blood, who lived around the area. Therefore, the objectives of this work are to determine heavy metals contents in native plants and to evaluate microbial and mesofauna activity in soils in the mining and metallurgy area, in Adrianópolis (PR), aiming generation of biological indicators of these soil quality. The collections were made in five different locations in the old mining area (locals 1, 2, 3, 5 e 6), in the four seasons. Fertility analysis, determination of total (HF, HNO₃ e H₂O₂ microwave extraction) and exchangeable (HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ extraction, hot) Pb, Cu, Ni and Zn contents and physical analyses. Samples of *Panicum maximum* were collected in locations 1 (reference) and 3, *Paspalum notatum* in locations 2 and 5 e *Pennisetum purpureum* in location 6, and after nitric-perchloric digestion total heavy metal contents were determined. The microbial activity in the soil were evaluated in the depths of 0 to 5 cm trough bacteria population (total and sporulable) and fungus counting by inoculation in solid media, respiration (soil incubation in NaOH and titulation), biomass (fumigation-extraction) and soil microbial metabolic quotient, being the last three parameters also evaluated in the depth of 5 to 10 cm. For mesofauna studies, 20 Berlese funnels were collected in the depth of 0 to 5 cm at the same locals and time of collection. Total heavy metal contents were determined in Formicidae group (HNO₃ microwave digestion) in the sample composed in the local. The data statistical treatment was made trough the principal compounds and anvironmental quality index generation. The results show that the microbiology of soil more sensible to climate oscillations than different heavy metal contents in soil. mesofauna differs moer clearly the environments, showing that the places with higher Pb levels had Aracnideos and Psocoptera populations favored. Pseudoescorpiones, Mollusca e Isopoda groups differs, in function of their sensibility to such elements, being detected just at location 1, wich presented the higher biodiversity. The Pb levels determined in the Formicidade group demonstrated coherent to the contents of this metal in the soil. In plants, the higher Pb levels were detected in the roots, specially in location 3, wich presented the higher exchangeable Pb contents. The translocation to the aerial parts occurred more intensively in *Paspalum notataum*. All plants are under phytotoxic effect, with exception of location 1 (lead natural contents – reference).*

Index words: soil quality indicators, heavy metals, Vale do Ribeira.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	01
OBJETIVO.....	04
OBJETIVO GERAL.....	04
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	04
CAPÍTULO 1 - INDICADORES DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE CHUMBO: I - AVALIAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	05
RESUMO.....	05
SUMMARY.....	06
1 INTRODUÇÃO.....	06
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	08
2.1 Área de Estudo e Amostragem dos Solos.....	08
2.2 Fertilidade.....	11
2.3 Metais Pesados Biodisponíveis.....	12
2.4 Metais Pesados Totais	12
2.5 Análises Físicas.....	12
2.6 Análise Quimiométrica.....	13
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	13
3.1 Caracterização Geral dos Locais.....	13
3.2 Metais Pesados.....	16
3.3 Propriedades Físicas e Químicas dos Solos.....	23
4 CONCLUSÕES.....	30
5 LITERATURA CITADA.....	30
CAPÍTULO 2 - INDICADORES DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE CHUMBO: II - AVALIAÇÕES MICROBIOLÓGICAS.....	33
RESUMO.....	33
SUMMARY.....	34
1 INTRODUÇÃO.....	35
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
2.1 Área de Estudo, Amostragem dos Solos e Preparo das Amostras.....	36
2.2 Análises Microbiológicas.....	38
2.2.1 Contagem da População de Bactérias (Totais e Esporuláveis) e Fungos.....	38
2.2.2 Respiração Microbiana.....	38
2.2.3 Biomassa Microbiana.....	39
2.3 Análise Estatística.....	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.1 Indicadores Microbiológicos na Profundidade de 0 a 5 cm.....	43
3.2 Indicadores Microbiológicos na Profundidade de 5 a 10 cm.....	51
4 CONCLUSÃO.....	54
5 LITERATURA CITADA.....	55
CAPÍTULO 3 - INDICADORES DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE CHUMBO: III - AVALIAÇÕES DA MESOFAUNA E METAIS PESADOS EM PLANTAS NATIVAS.....	58
RESUMO.....	58
SUMMARY.....	59

1 INTRODUÇÃO.....	60
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	61
2.1 Área de Estudo, Amostragem de Solos e Planta e Preparo das Amostras.....	61
2.2 Análises na Mesofauna.....	65
2.2.1 Composição da População da Mesofauna.....	65
2.2.2 Determinação dos Teores Totais de Metais Pesados nas Formigas.....	65
2.3 Determinação dos Teores Totais de Metais Pesados nas Plantas.....	65
2.4 Análise Estatística.....	66
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
3.1 Indicadores da Mesofauna na Profundidade de 0 a 5 cm.....	66
3.2 Metais Pesados em Formigas.....	74
3.3 Metais Pesados em Plantas Nativas.....	75
4 CONCLUSÃO.....	77
5 LITERATURA CITADA.....	77
CONCLUSÃO GERAL.....	80
LITERATURA CITADA.....	82

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo por metais pesados é resultante do desenvolvimento tecnológico e do crescimento demográfico, e está se tornando cada vez mais freqüente e preocupante considerando o impacto destes elementos no ecossistema. As principais fontes antropogênicas de metais no solo são: mineração e beneficiamento de metais, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, lodos de esgotos urbanos e/ou industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuárias, resíduos de indústrias de beneficiamento químico, manufatura e disposição de artigos eletrônicos, de caça e pesca e ainda de treinamento militar e de guerra. Fontes antropogênicas contribuem com cerca de 11% (no caso do Mn) a 96% (no caso do Pb) do total das emissões atmosféricas, além de serem responsáveis por adições de até 1,16 milhões de toneladas do metal (no caso do Pb) por ano a ecossistemas terrestres e aquáticos (Guilherme et al., 2002).

No Estado do Paraná, o evento mais importante no que diz respeito à mineração é o caso de Adrianópolis, onde a empresa Plumbum S/A, minerou e processou chumbo por quase 60 anos, sem controle efetivo com o meio ambiente, o que resultou numa Ação Civil Pública no ano de 2001. Desde o início de sua operação, até 1991, cerca de 177.000 toneladas de resíduos de beneficiamento de chumbo foram deixadas a céu aberto, sem nenhuma proteção. Além disso, segundo Cassiano (2001) cerca de $5,5 \text{ t ano}^{-1}$ de resíduos sólidos da referida empresa eram jogados diretamente no rio Ribeira, sendo que após este ano os resíduos, que deveriam ser armazenados em tanques, por determinação do órgão ambiental, passou a ser depositado diretamente sobre os solos da área de mineração.

Os metais pesados não se degradam e podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade, sendo os solos e sedimentos seus locais de fixação. O arsênio, o mercúrio, o cádmio, o chumbo, o cobre, o níquel e o cobalto são os mais potencialmente tóxicos (Camargo et al., 2001). Os quatro primeiros são particularmente tóxicos aos animais superiores, e os três últimos às plantas (Mcbride, 1994; Oliver, 1997). Mesmo os micronutrientes, quando presentes em altas concentrações, podem alcançar níveis tóxicos às plantas e aos microrganismos (Camargo et al., 2001).

Além do potencial de causar toxidez aos microrganismos, plantas e em animais, uma vez absorvidos, depositados nas superficiais de plantas, ou até mesmo ingerido pelos animais diretamente do solo, os metais pesados podem fazer parte da cadeia alimentar humana. Em altas concentrações ou acumulados ao longo do tempo nos organismos, os metais pesados podem causar diversos distúrbios ao metabolismo. Relatos de casos de contaminação humana por metais

pesados no passado, no Japão e na Inglaterra, e os aspectos toxicológicos da contaminação em animais e seres humanos são citados por Alloway (1990).

O termo “metal pesado”, embora muito utilizado, não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Na química costuma-se dar ênfase aos elementos cuja densidade atômica é maior que 6 g cm^{-3} . Porém, nas diversas áreas os metais pesados são elementos associados com poluição e toxicidade, mas também incluem alguns elementos que, em baixas concentrações, são essenciais para os seres vivos. Pode-se citar alguns exemplos de metais ditos como não essenciais o Pb, Cd, Hg, As, Tl e U, e também aqueles que são conhecidos como metais biologicamente essenciais o Co, Cu Mn, Se e Zn (Takamatsu, 1995).

Estudos sobre o comportamento destes elementos no solo têm concluído que a retenção destes elementos neste meio depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, de propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo. O Pb, por exemplo, na forma iônica Pb^{2+} é pouco móvel no solo, enquanto as formas orgânicas como Pb-tetraetila, trietila e dietila são extremamente móveis e chegam rapidamente às raízes das plantas (Sposito, 1984). Em faixas normais de pH dos solos, a espécie Pb^{2+} predomina na solução, sendo que apenas para valores de pH superiores a 7,0 a forma PbOH^+ torna-se importante.

O entendimento do solo como um corpo vivo significa que todos os seus processos e componentes estão funcionalmente integrados. Portanto, a vida do solo e seus processos vitais são expressos e regulados pela biota do solo. Essa regulação da biota dá-se sobre a decomposição de resíduos orgânicos, ciclagem de nutrientes, degradação de poluentes, além de sua forte influência no que diz respeito à estrutura do solo. Isto faz com que esses organismos e processos sejam naturalmente escolhidos como indicadores da qualidade do solo (Papendick & Parr, 1992).

Os microrganismos são os componentes mais numerosos da fração biológica do solo, e, contribuindo com os processos ligados à cadeia trófica, participam dos ciclos do carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre, o que é importante para a fertilidade do solo e a produtividade das culturas. Além disso, os microrganismos têm sido considerados essenciais para a decomposição de xenobiontes no ambiente (Scheunert, 1994) e para a funcionalidade do ecossistema (Walker & Reuter, 1996). Dick et al. (1996) propuseram um monitoramento da população e atividade microbiana do solo como indicador da qualidade do solo, pois tais são muito sensíveis á interferências do ambiente como incrementos na concentração de metais pesados.

De forma geral, os metais pesados possuem uma influência negativa clara sobre os processos mediados biologicamente do solo, como redução das transformações de compostos nitrogenados, principalmente reduzindo a taxa de nitrificação (Hassen, et. al., 1998; Munn, et. al., 2000), além de reduzir a taxa de decomposição microbiana da celulose (Chew et al., 2001) e a mineralização da matéria orgânica do solo (Reber, 1992).

As atividades tróficas da mesofauna incluem tanto o consumo de microrganismos e da microfauna como a fragmentação de material vegetal em decomposição. Nos ecossistemas terrestres, Dajoz (1978) observou que a maior parte da produtividade primária líquida não é utilizada pelos herbívoros, mas sim pelos decompositores. A mesofauna do solo contribui para a decomposição e ciclagem de nutrientes e é vital para regulação do sistema. Além disso, a fauna do solo pode atuar como vetor para dispersão de sementes e esporos, significando fundamental importância para a colonização inicial por fungos e micorrizas (Majer, 1989; Wolters, 1991),

É importante ressaltar que a fauna do solo, além de agente, é também reflexo das condições do solo. São as características do habitat, tanto a nível macro, ou seja, tipo de solo e fitofisionomia (Oliveira, 1996) quanto a nível micro, quantidades de serrapilheira acumulada (Álvarez-Sanches et al., 2003), qualidade da matéria orgânica (Tian et al., 1993), tipos de manejo (Curry & Good, 1992); que determinam quais os grupos da fauna do solo estarão presentes e em que quantidades. Desta forma, mudanças na abundância relativa e na diversidade das espécies de invertebrados do solo constituem um bom indicador de mudanças no sistema (Curry & Good, 1992; Stork & Eggleton, 1992).

Ainda que existam muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais pesados pelos vegetais, sobretudo daqueles não essenciais, geralmente o teor e o acúmulo do elemento nos tecidos são funções de sua disponibilidade na solução do solo, e os teores nas raízes e parte aérea aumentam com a elevação da concentração de metais na solução do solo (Gussarsson et al., 1995).

O acúmulo de metais pesados nas partes comestíveis da planta afeta direta e indiretamente o homem, sendo o efeito direto causado pela ingestão dos metais em plantas contaminadas e o indireto pelo consumo de animais previamente contaminados.

Os efeitos deletérios do chumbo no homem dependem da intensidade e da duração da exposição. Os primeiros sintomas são a fadiga, anemia e desordens neurológicas, e os efeitos crônicos produzem sintomas como a perda de apetite, constipação, anemia, fraqueza, cólicas e dores musculares e nas juntas, hipertensão, disfunção renal, más formações congênitas e danos ao sistema nervoso periférico (Moreira & Moreira, 2004).

Por estar no topo da cadeia alimentar, a contaminação do homem sugere bioacumulação de metais pesados em níveis tróficos inferiores, como nos solos das áreas contaminadas. E assim sendo, o antigo local de mineração constitui-se num passivo muito perigoso, uma vez que vários estudos demonstraram que o chumbo vem se difundindo, tanto nos solos, como para água, sedimentos de rio e população vizinha.

OBJETIVO

OBJETIVO GERAL

Determinar os teores de metais pesados de plantas nativas e avaliar a atividade microbiana e da mesofauna de solos da área de mineração e metalurgia de chumbo, no município de Adrianópolis (PR), de modo a gerar indicadores biológicos da qualidade destes solos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A. Estudar os microrganismos e mesofauna dos solos e plantas nativas da área, através dos seguintes parâmetros:
- Atividade microbiana por meio da estimativa de sua biomassa e respiração;
 - População de bactérias totais e esporuláveis e fungos totais do solo;
 - Identificar e quantificar a mesofauna, para determinar os teores totais de metais pesados em animais coletados.
 - Determinar os teores totais de metais pesados na parte aérea e na raiz em espécies de Poaceae (gramíneas) nativas da área.
- B. Determinar os teores totais e biodisponíveis dos metais pesados nos solos e correlacionar, por meio de procedimentos estatísticos, os parâmetros biológicos com o nível de contaminação ambiental.

CAPÍTULO 1 - INDICADORES DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE CHUMBO: I - AVALIAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS

RESUMO

A atividade mineração e metalurgia de Pb na área de estudo, em Adrianópolis (PR), causaram impactos visíveis ao meio ambiente, como intensa erosão e grande volume de rejeitos espalhados sobre os solos. Foram determinados os teores de metais pesados e algumas características físico-químicas (fertilidade, capacidade de campo e textura), com o objetivo de avaliar a qualidade dos solos da área, usando a análise quimiométrica por componentes principais (ACP). Foram amostrados solos (0 a 5 e 5 a 10 cm) de cinco locais em quatro épocas do ano, com as seguintes características em relação às formas de contaminação: local 1 - referência (mata nativa); local 2 - resíduos incorporados ao perfil; local 3 - próximo a uma chaminé da fábrica, com potencial de aporte de material particulado; local 5 - grande volume de rejeitos sobre o solo; local 6 - condições similares ao local 3, mas solo com textura arenosa. Os teores totais de Pb, Cu, Ni e Zn foram determinados por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), após digestão das amostras de solo com HNO₃, HF e H₂O₂ concentrados, em forno de microondas. Para extração das formas biodisponíveis dos metais pesados foi empregada solução de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ fervente. Os teores totais e biodisponíveis máximos de Pb foram de 25.930 e de 15.370 mg kg⁻¹, respectivamente. A incorporação dos rejeitos ao perfil do solo favoreceu a solubilização de Pb; menor diferença entre os teores totais e biodisponíveis no local 2 em relação ao local 5. Os locais 3 e 5 apresentaram maiores risco de contaminação ambiental: local 5 - amostras com maiores teores totais de Pb, associados a cota elevada do local e declividade acentuada do terreno - alto risco de contaminação das águas do rio Ribeira, por processos erosivos; local 2 - amostras com maiores teores biodisponíveis de Pb, em associação com a proximidade do local ao rio Ribeira - alto risco de contaminação do nível hidrostático por lixiviação. O local 5 apresenta restrições ao crescimento de plantas, onde as amostras de solo desse sítio foram agrupadas (ACP) em função da baixa fertilidade e do baixo teor de argila, o que pode potencializar a erosão dessa área. Por outro lado, os altos valores de CTC total e de pH em água (acima de 7,5) e os altos teores de argila reduzem a solubilidade e o potencial de lixiviação das formas biodisponíveis de Pb no local 3.

Termos de Indexação: vale do rio Ribeira, análise por componentes principais, metais pesados.

**SUMMARY: SOIL QUALITY INDICATORS IN LEAD MINING AND METALURGY AREA: I
PHYSICAL AND CHEMICAL ASSESSMENT**

The Pb mining and metallurgy activities in Adrianópolis (PR) caused visible impacts to the environment, such as intense erosion and great volume of rejects dispersed on the soil. Heavy metals content and some physical and chemical characteristics (fertility, field capacity and texture) were determined to assess the area soil quality, through the chemiometric Principal Component Analysis (PCA). Soils (0 to 5 and 5 to 10 cm) from 5 locations in 4 seasons of the year were sampled, with the following characteristics in regard to the contamination forms: site 1 – reference (native wood); site 2 – incorporated residue to the profile; site 3 – next to one of the factory's chimney, with potential transport of the particulate matter; site 5 – great reject volume on the soil; site 6 – similar conditions to site 3, but with sandy textured soil. The total Pb, Cu, Ni and Zn contents were determined through inductively coupled plasma – atomic emission Spectrometry (ICP-AES), after digestion of the soil samples with concentrated HNO₃, HF and H₂O₂ in microwave. To extract the heavy metals bioavailable forms, a boiling HNO₃ 0.5 mol.L⁻¹ solution was used. The maximum total and bioavailable contents were respectively 25,930 and 15,370 mg.Kg⁻¹. the reject incorporation to the soil profile collaborated to the Pb solubility, causing a lesser difference between the total and the bioavailable content in site 2 than in site 5. the sites 3 and 5 showed higher contamination risk: site 5 – samples with higher total Pb content, associated to the site height and the area pronounced declivity – high river Ribeira's water contamination risk by erosive process; site 2 – samples with higher bioavailable Pb contents, associated with the proximity to the hydrostatic level by leaching. Site 5 presents plants growing restrictions, where the soil samples were grouped (PCA) due to the low fertility and clay content, that can potentially cause erosion in this area. In other side, the high CTC and pH in water (above 7.5) and the high clay content reduce the solubility and the leaching potential from the Pb bioavailable forms in site 3.

Index Terms: river Ribeira valley, Principal Component Analysis, heavy metals.

1 INTRODUÇÃO

No município de Adrianópolis foram desenvolvidas as atividades de mineração e metalurgia de primeira fusão de Pb, sendo a área total da empresa de 485,5 ha. Tal atividade teve início em 1945, e ocorreu por quase 50 anos de forma inadequada, sem controle efetivo, quanto aos cuidados com o meio ambiente. O mineral de interesse econômico na área foi a galena (Moraes, 1997; Silva, 1997), associada com rochas carbonáticas. A jazida no município de Adrianópolis (Painéis de Brejaúvas) foi responsável por cerca de 55 % da produção de Pb do

Vale do Ribeira; foram extraídos aproximadamente 1.330.000 t de minério, com teor médio de 69 g kg⁻¹ de Pb (Moraes, 1997). Em 1995 a mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, cerca de 177.000 t de resíduos de beneficiamento de Pb (Eysink, 1988; Cassiano, 2001). Tessler et al. (1987) e Eysink et al. (1988) demonstraram que os sedimentos do rio Ribeira apresentavam elevados teores de metais pesados, principalmente Pb, em locais próximos à fábrica.

Estudos mais recentes demonstraram que os efeitos da mineração e metalurgia de Pb ainda se faziam presentes. Destaca-se o trabalho de Cunha (2003), que avaliou o sangue de 335 crianças em idade escolar (7 a 14 anos), entre 1999 e 2000, que moravam no entorno da antiga área de mineração (Vila Mota). Aproximadamente, 70% das crianças apresentaram teores de Pb três vezes superiores aos limites preconizados pelo U.S. Center for Disease Control (CDC) e Organização Mundial de Saúde (OMS). No mesmo estudo, verificaram-se altos teores de Pb nos solos do entorno da fábrica, os quais são eventualmente utilizados para agricultura.

Os solos possuem características únicas quando comparados aos outros componentes da biosfera, pois se apresentam não apenas como um dreno para contaminantes, mas também como tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A concentração natural de metais pesados no solo depende, entre outros fatores, do material de origem e dos processos de formação do mesmo (Fadigas et al., 2002; Campos et al., 2003). A intensificação das atividades industriais, agrícolas e de urbanização tem aumentado o risco de poluição dos solos por metais pesados. Entre as atividades industriais, destaca-se a metalúrgica de metais pesados, que produz grandes quantidades de rejeitos ricos nesses poluentes (Amaral Sobrinho et al., 1997; Dias-Júnior et al., 1998; Bosso et al., 2008). Fontes antropogênicas contribuem com cerca de 96% das emissões atmosféricas de Pb, além de serem responsáveis por adições de até 1,16 milhões de t do metal por ano a ecossistemas terrestres e aquáticos (Guilherme et al., 2002).

Os valores de referência de qualidade (VRQ) estabelecidos pela Cetesb (2005) refletem os teores médios de metais pesados dos solos sob condições naturais, indicando a não-contaminação. Os valores de prevenção (VP) indicam possibilidade de alteração prejudicial à qualidade dos solos, sendo utilizados em caráter preventivo; excedendo-se no solo, obrigatoriamente deverá ser feito o monitoramento dos impactos que venham a ocorrer. Já os valores de intervenção (VI) indicam a concentração limite em que acima destes existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Uma vez excedido esse limite, a área é considerada contaminada e deverá sofrer uma investigação, sendo necessárias ações de intervenção no sentido de recuperação ou mitigação dos efeitos deletérios (Cetesb, 2005).

Existem duas vias principais para os metais pesados em solos contaminados atingirem os corpos de água e promover a difusão da poluição no ambiente: arraste direto de rejeitos e de partículas de solo por processos erosivos, atingindo os rios e lagos e por percolação desses poluentes no perfil do solo (lixiviação), contaminando as águas subterrâneas. O primeiro processo é extremamente favorecido na área em estudo dado o relevo acidentado e a baixa profundidade efetiva dos solos (Andrade, 2008). Em solos mais férteis, o melhor crescimento das plantas reduz o potencial erosivo das áreas contaminadas com metais pesados. Alta fertilidade do solo também favorece o crescimento de microrganismos e indivíduos da meso e macrofauna, que além de serem bons indicadores de qualidade ambiental, melhoram as características químicas (p. ex., decomposição da matéria orgânica) e físicas (p. ex., agregação) dos solos. Com relação à lixiviação de metais pesados, os fatores mais importantes são: teor desses poluentes nos solos, pH, teor e qualidade da fração argila, teor e qualidade da matéria orgânica, profundidade efetiva do solo, concentração e natureza dos cátions e ânions acompanhantes, etc. (Ellis & Knezek, 1977; Farrah & Pickering, 1978; Logan & Chaney, 1983; Elliot et al., 1986; Harter & Naidu, 1995; Sparks et al., 1995).

Nesse estudo foram determinados os teores de Cu, Ni, Pb e Zn e algumas características físico-químicas (principalmente aquelas relacionadas à fertilidade), com o objetivo de avaliar a qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis (PR), usando a análise quimiométrica por componentes principais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo e Amostragem dos Solos

A área situa-se no município de Adrianópolis (PR), na localidade de Pannels de Brejaúvas, distante 12 quilômetros da sede do município e próxima às margens do rio Ribeira, fronteira com o Estado de São Paulo.

Na área era evidente a grande degradação do meio ambiente, com ocorrência de intenso processo erosivo, facilitado pelo relevo acidentado (Figura 1), grande número de bocas de túneis de mineração, estradas abandonadas, extensas áreas com escórias do beneficiamento de Pb espalhados sobre o solo e abandonada da fábrica.



Figura 1 - Foto aérea frontal da área de estudo.

De posse da digitalização das curvas de nível, com equidistância de 20 m, foi elaborado o modelo numérico do terreno (MNT), onde em imagem contínua com resolução espacial de 10 m teve-se o controle da variação altimétrica do terreno. A compartimentalização da paisagem em unidades mais homogêneas, com menor variabilidade das classes de solos, permitiu uma amostragem mais representativa da área (Figura 2). Maiores detalhes sobre a separação das unidades geomorfológicas, usando o geoprocessamento, podem ser obtidos em Andrade (2008).

Com base no contorno externo das seis unidades geomorfológicas mais centrais em relação à área sob influência direta das atividades de mineração e beneficiamento de Pb, foi estabelecido o perímetro, representado pelo contorno em vermelho na Figura 2, para amostragem dos solos. Em dezembro de 2006 foram feitas as primeiras incursões na área, coletando-se amostras de solo nessas seis unidades geomorfológicas, priorizando locais com maior nível de antropização dentro de cada unidade, o que direcionou a amostragem para o eixo central da área. Para comparação com os níveis naturais de metais pesados do solo, também foram amostradas áreas mais preservadas nas unidades geomorfológicas. Ao final, foram amostrados 29 locais (indicados em preto na Figura 2) coletando-se amostras de solo nas profundidades de 0 - 10, 10 - 20 e 20 - 40 cm (total de 87 amostras).

As amostras foram levadas ao laboratório, secas ao ar, moídas e peneiradas em malha de 2 mm (TFSA). Os teores de Pb da amostra foram determinados por espectrometria de absorção atômica, após extração em forno de microondas com mistura (3:1) de HNO₃ e HCl concentrados, segundo o método SW 846-3051A (U.S.EPA, 2007).

Por fim, com base nos teores de Pb e nas observações dos diferentes ambientes decorrentes das atividades de mineração e metalurgia, foram definidos cinco locais para amostragem dos solos para o presente estudo (Quadro 1 e pontos em vermelho na Figura 2).

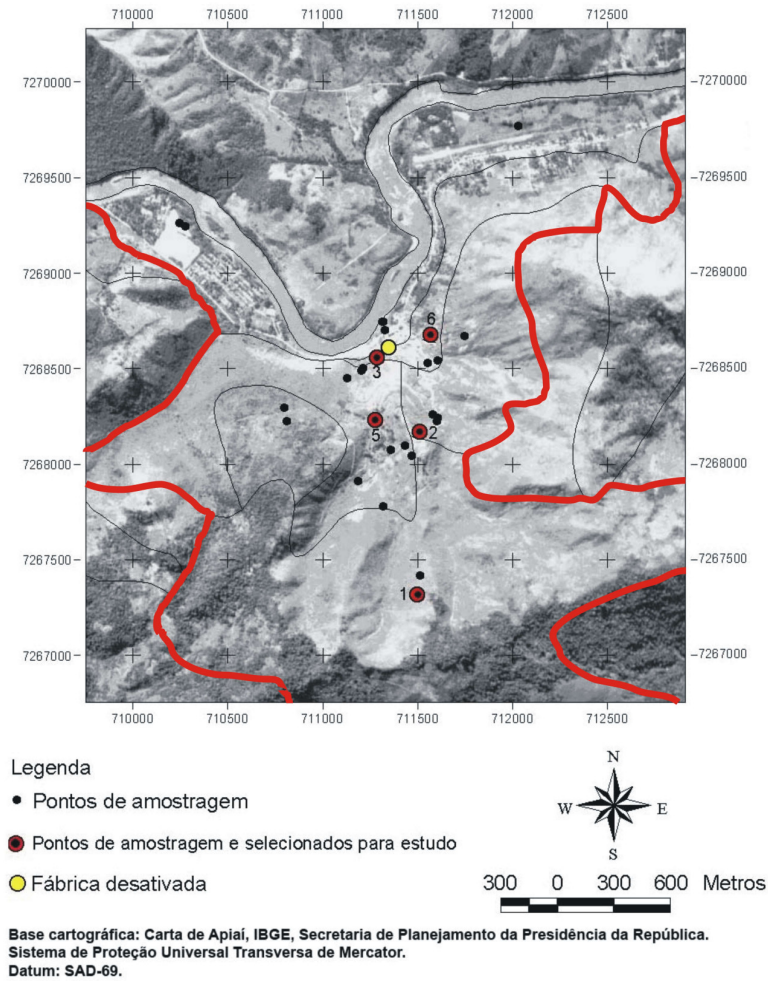


Figura 2 - Foto aérea georeferenciada com os compartimentos geomorfológicos (linhas em preto), localização da fábrica e locais de coleta dentro da área selecionada para o estudo (contorno em vermelho).

Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.

UTM (22J)					
Local	N-S (m) Latitude	E-W (m) Longitude	Altitude	Classe de solo	Observações
Solo 1	7267313 S	711502 W	546 m	Neossolo Litólico	Mata nativa (local de referência), solo argiloso.
Solo 2	7268164	711513	326 m	Cambissolo Háplico	Perfil em corte de estrada, com incorporação de rejeitos nos horizontes do solo (argiloso).
Solo 3	7268555	711287	165 m	Neossolo Litólico	Perfil em corte de estrada em pista de concreto de acesso à fábrica (solo argiloso).
Solo 5	7268070	711360	316 m	Mistura de solo mais rejeito grosso	Grande ocorrência de rejeito na superfície do solo (argiloso).
Solo 6	7268671	711572	202 m	Neossolo Quartzarênico	Solo arenoso a esquerda e próximo a fábrica.

Foram realizadas quatro coletas (22 de maio, 03 setembro e 26 de novembro de 2007, e 28 de janeiro de 2008) nos locais selecionados (Quadro 1 e Figura 2), sendo a área estabelecida para a retirada das amostras de solo um quadrante de tamanho, aproximado, de 1,5 x 1,5 m. Os quatro quadrantes foram dispostos lado a lado, totalizando uma área de amostragem de 3 x 3 m.

A amostragem dos solos (amostra composta por quadrante) para as análises químicas e físicas foi realizada em duas profundidades: 0 a 5 cm e 5 a 10 cm. A amostragem nas camadas mais superficial dos solos objetivou representar a região de maior contaminação e acúmulo de metais pesados (Gomes et al. 1997; Amaral Sobrinho, 1998; André et al. 2003), e de maior crescimento biológico (trabalhos de indicadores biológicos de qualidade de solos realizados com as mesmas amostras). Para a obtenção das amostras compostas, ainda no campo, foram homogeneizadas cerca de 10 amostras simples, retiradas no interior do quadrante previamente estabelecido. Com esses procedimentos, coletaram-se 40 amostras compostas (5 locais x 2 profundidades x 4 épocas de coleta). No laboratório, as amostras foram secas ao ar, moídas e passadas em peneira de plástico de malha de 2 mm (TFSA).

2.2 Fertilidade

Para a caracterização química de rotina (fertilidade) das amostras de TFSA, utilizaram os métodos descritos em Embrapa (1997): pH em H₂O; acidez potencial não-trocável (H); Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, K⁺ e Na⁺ trocáveis.

O C orgânico foi determinado pelo método fotocolorimétrico, com solução oxidante de Na₂Cr₂O₇ e H₂SO₄ concentrado a frio (UFPR, 2003).

Por se tratar de uma região calcária, a extração do P disponível foi com NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, pH ajustado em 8,5, na proporção de 1:20, por meio de agitação, filtragem e adição de carbono ativado para a obtenção de extrato sem turbidez. A concentração de P foi determinada, após a acidificação das amostras para pH 5, por reação colorimétrica pelo método do ácido ascórbico, através de leitura em espectrofotômetro de ultravioleta na faixa visível (UV-VIS) (Olsen & Sommers, 1982).

Para determinação do N total utilizou-se o método adaptado de Kjeldahl, em que 1 g de TFSA, previamente seco a 60°C, foi digerido em tubos com capacidade para 80 mL com pastilha de 1 g de CuSO₄ e K₂SO₄ combinados, como catalizador, e 7,5 mL de H₂SO₄ concentrado. A temperatura do bloco digestor foi elevada na taxa de 50 °C por hora até 350 °C, onde permaneceu até que a amostra apresentasse coloração clara ou esverdeada, e a mistura, após resfriamento, foi transferida para um balão de 100 mL. Retirou-se uma alíquota de 10 mL do extrato, ao qual foram adicionados 2 gotas de vermelho de metila, 10 mL de H₂SO₄ 0,125 mol L⁻¹ e 10 mL de

NaOH 10 mol L⁻¹. A mistura foi destilada e titulada com NaOH para obtenção do teor de N total do solo (Jackson, 1970).

2.3 Metais Pesados Biodisponíveis

Cerca de 10 g de TFSA, previamente seco a 60 °C durante 24 h, foi colocado para reagir com 25 mL de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ em frasco de vidro. Os frascos foram colocados em uma bandeja de alumínio contendo óleo vegetal, sobre uma chapa elétrica (temperatura do óleo ajustada em 113 °C), onde permaneceram por 25 min (Knudsen et al, 1986). Após o resfriamento, realizou-se a filtragem da suspensão, em balão de 100 mL, lavando-se o resíduo 4 vezes com alíquotas de 15 mL de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, o volume do balão foi completado com a mesma solução de lavagem. Os teores de Pb, Cu, Ni e Zn foram determinados por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), em aparelho PERKIN ELMER, modelo OPTIMA 3300 DV, com visão axial, potência de rádio frequência de 1.300 W, gerador de rádio frequência de 40 MHz, vazão de gás plasma 15 L min⁻¹ e vazão de gás auxiliar 0,7 L min⁻¹.

A escolha deste método para estimar os teores biodisponíveis de metais pesados foi com base nos resultados obtidos por Andrade (2008) em estudo de fitorremediação em solos da área. Segundo o autor a extração com HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ fervente foi o método que melhor se correlacionou com a absorção de metais pesados pelas plantas.

2.4 Metais Pesados Totais

A digestão das amostras de TFSA foi realizada em forno de microondas (Milestone Ethos Plus), colocando-se 0,25 g de solo, previamente seco a 60 °C por 24 h, na presença de 4 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 1 mL de H₂O₂ concentrados (Lim & Jackson, 1986, com modificações). Os frascos do forno microondas foram submetidos a 10 min de aquecimento a uma potência de 1.000 W até atingir a temperatura de 200 ± 2 °C, a qual foi mantida por 20 min. Após 30 min de resfriamento das amostras no interior do aparelho, a suspensão foi filtrada, aferindo-se a massa do extrato para aproximadamente 15 g com água deionizada. O volume foi determinado com base na massa e densidade do líquido. Os teores de metais pesados foram obtidos conforme descrito anteriormente.

2.5 Análises Físicas

A análise textural da TFSA foi determinada pelo método da pipeta, segundo procedimento apresentado por Embrapa (1997), após remoção prévia da matéria orgânica com H₂O₂ 30 % (v/v). A capacidade de campo foi determinada pelo método da mesa de tensão, com coluna de 60 cm (pressão de 6 kPa) (Embrapa, 1997).

2.6 Análise Quimiométrica

O conjunto de métodos analíticos físico-químicos, cujos resultados configuraram-se em uma matriz multidimensional, foi submetido à análise multivariada por técnicas de análise por componentes principais (ACP), que consiste de um conjunto de ferramentas estatísticas orientadas a comprimir a matriz original, sem perda de informação relevante. Segundo Geladi et al. (1989), o resultado de uma análise por ACP pode ser representado graficamente como um novo sistema de eixos chamados normalmente de componentes principais (CP), capazes de explicar praticamente toda a variância dos dados presentes na matriz original.

A primeira análise de ACP foi com teores de metais pesados visando discriminar os solos com maiores problemas de contaminação decorrentes das atividades de mineração e metalurgia de Pb. Os resultados das análises químicas (fertilidade) e físicas (análise textural e capacidade de campo) foram usados para agrupar solos quanto a capacidade produtiva, característica importante, por exemplo, para revegetação das áreas degradadas, proteção contra os processos erosivos e em práticas de recuperação, como a fitorremediação (Andrade, 2008). A ACP também tornou possível verificar o efeito da época de amostragem nas características químicas e físicas dos solos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização Geral dos Locais

O local 1 foi escolhido para coleta de solo de referência (cobertura vegetal com mata nativa) (Figura 3), com teores de Pb supostamente naturais. Os teores totais e biodisponíveis de Pb foram bem inferiores aos demais solos (Quadro 2), indicando que devido a grande altitude do local (Figura 2) em relação a fábrica (diferença de cota de 380 m, tomando a altitude do local 3, que está próximo a fábrica - Quadro 1), o solo, aparentemente, não estava contaminado.

O local 2, que possui cobertura vegetal composta por grama Batatais (*Paspalum notatum*) na maior parte de sua extensão (Figura 3), está localizado em uma posição intermediária da encosta (Figura 2), representando uma condição da área com potencial de incorporação de rejeito sólidos grosseiros ao perfil de solo, devido a deposição de colúvio das áreas mais altas; era visível no perfil a descontinuidade litológica dos horizontes A/Bi e C. A montante desse local havia extensa área com grande volume desses rejeitos na superfície do solo. Verificou-se que tanto os teores totais como biodisponíveis no solo foram elevados (Quadro 2), indicando que grande parte do Pb presente no rejeito incorporado ao solo foi parcialmente solubilizado, aumentando o risco de contaminação ambiental.

O local 3 está localizado próximo a fábrica (Figura 2), com cobertura vegetal composta por árvores da família das leguminosas (*Leucaena sp.*) e com capim colônio (*Panicum*

maximum) no sub bosque (Figura 3). Possuía grande volume de serrapilheira e também restos de materiais, como vidro, telhas e outros detritos em sua superfície. Os horizontes do solo estavam preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Esse local situava-se muito abaixo das áreas usadas para destinação dos rejeitos. Com essa escolha, procurou-se representar os solos que receberam deposição de material particulado disseminado através da emissão de fumaça pela chaminé da fábrica (Figura 3), oriundas do processo de moagem e fusão do minério de Pb. Nessa condição, ocorreu intensa contaminação com formas mais biodisponíveis de Pb, em que os teores extraídos com HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ atingiram $14.458 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo muito próximos ao teor total da mesma amostra (coleta em setembro - $15.248 \text{ mg kg}^{-1}$) (Quadro 2).

O local 5 apresentava rejeitos grosseiros, com pilhas espalhadas na superfície do solo e rejeitos ainda frescos incorporados ao perfil (Figura 3). O solo apresentou os maiores teores totais (máximo $25.930 \text{ mg kg}^{-1}$), porém os teores biodisponíveis foram bem inferiores (máximo 2.849 mg kg^{-1}) (Quadro 2). A cobertura vegetal do local 5, assim como do local 2, era constituída de grama Batatais (*Paspalum notatum*), em sua maior parte, entretanto, menos viçosa que no local 2. É importante ressaltar que, pelo grande volume dos rejeitos distribuídos neste local, e em vários outros pontos da área, provavelmente, estes sejam os principais resíduos sólidos do beneficiamento do Pb.

O local 6 encontrava-se sob condições similares ao local 3 (Figura 2), próximo a fábrica e sujeito à contaminação com Pb particulado pela deposição atmosférica. Segundo informações de antigos funcionários da fábrica, esse local estava no trajeto de caminamento da fumaça expelida pela chaminé principal (ver detalhe da estrutura metálica sobre o solo na Figura 3). A principal diferença em relação ao local 3 é que o lado esquerdo da fábrica (Figura 2) é o único ambiente da área de mineração com solos arenosos (Quadro 3). Possivelmente, esses solos tiveram maior influência de quartzitos, material de origem também encontrado na região (Oliveira et. al., 2002). Os teores máximos de Pb total e biodisponível no perfil foram de 1.302 e 859 mg kg^{-1} , respectivamente. A cobertura vegetal do local 6 é de mata secundária, e as espécies preponderantes são diferentes do local 1, destacando-se samambaias (*Pteridium aquilinum*).

Posição do local relativa à fábrica



Local 1

Cobertura vegetal



Perfil do solo



Local 2

Cobertura vegetal



Posição do local relativa à fábrica



Local 3

Cobertura vegetal e perfil de solo



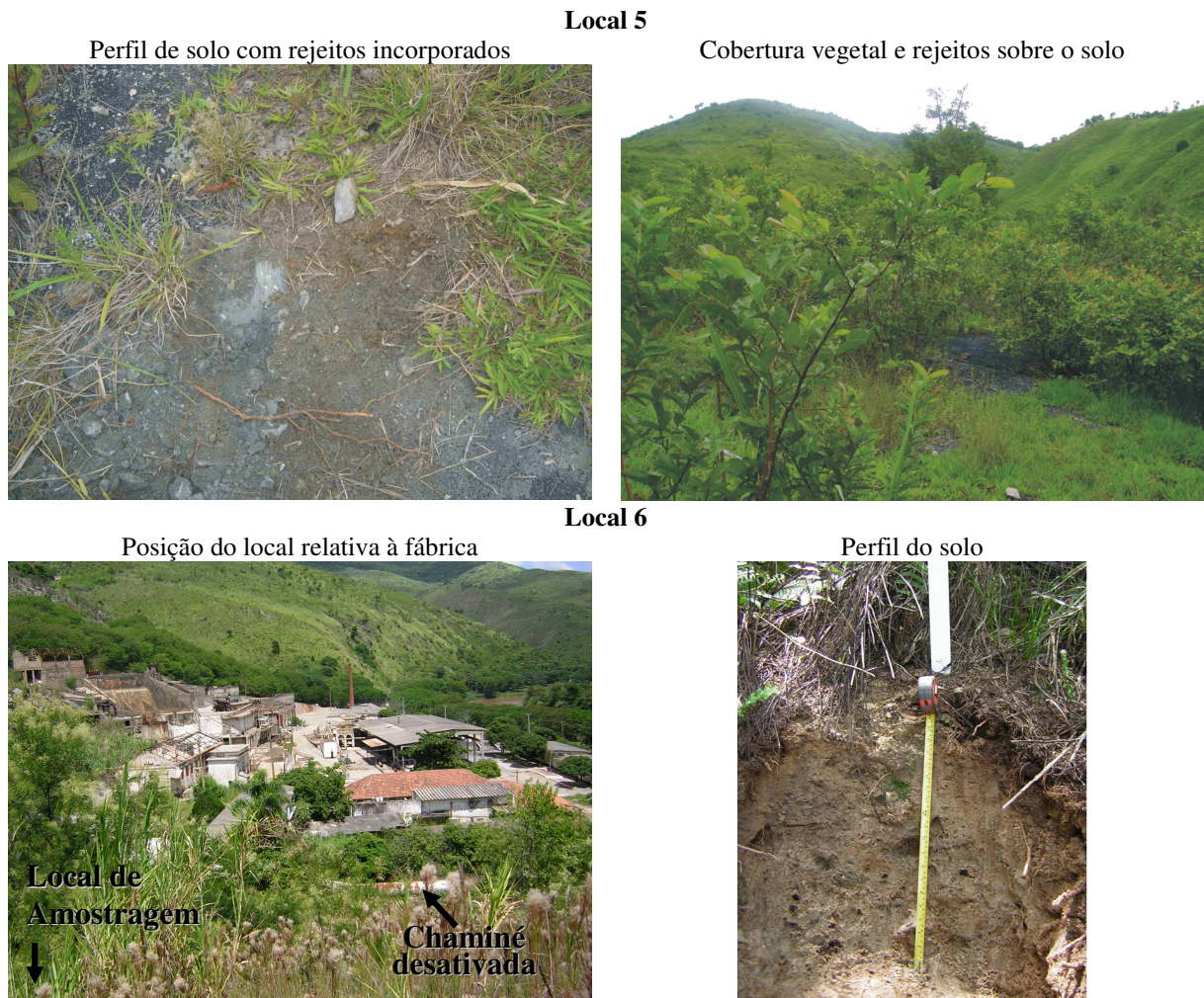


Figura 3 - Características dos solos amostrados.

3.2 Metais Pesados

Com exceção do solo de referência, nos demais locais de coleta, verificou-se que as atividades de mineração e metalurgia de Pb promoveram expressivo incremento nos teores de metais pesados, principalmente, Pb e Zn (Quadro 2). Houve inversão nos teores de Pb total e biodisponível nos locais 2 e 5, contaminados diretamente com resíduos sólidos. A presença de resíduos sobre a superfície e no perfil do local 5 (local que representou as áreas usadas para destinação dos rejeitos) determinou altos teores de Pb total nas camadas de 0 a 5 e de 5 a 10 cm. Já a incorporação dos resíduos no perfil do local 2 por meio de processos erosivos contribuiu para sua solubilização e aumento nos teores biodisponíveis em detrimento aos teores totais. Os maiores teores totais de Zn em relação aos de Pb no local 5, indica que o processo de mineração e metalurgia também concentrou formas não disponíveis de Zn nos resíduos. Dias-Júnior et al. (1998) coletaram amostras de solo em área de rejeitos próxima a uma indústria de Zn em Três Marias (MG) e também observaram intensa contaminação com as atividades de metalurgia, obtendo teores totais máximos do metal de $11.969 \text{ mg kg}^{-1}$ em Latossolo vegetado com *Brachiaria sp.*

Quadro 2 - Teores de metais pesados nas camadas de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm dos solos⁽¹⁾.

Coleta	Local	Teores Totais				Teores Biodisponíveis			
		Pb	Cu	Ni	Zn	Pb	Cu	Ni	Zn
mg kg ⁻¹									
0 a 5 cm									
Maio	1	464,5	nd	15,3	293,7	420,6	nd	7,4	81,9
	2	5761,1	235,9	21,1	317,2	4361,1	136,5	5,5	242,2
	3	14179,7	1708,8	43,8	1196,3	9467,2	1014,3	28,7	985,2
	5	17261,5	682,8	7,5	23434,6	2410,5	32,6	nd	2573,7
	6	734,6	nd	nd	nd	472,5	nd	nd	nd
	Setembro	1	577,9	nd	11,9	394,1	520,9	nd	6,3
2		5322,2	247,2	19,9	424,1	4779,3	106,8	6,9	282,3
3		15248,3	1918,9	46,4	1160,8	14457,9	1580,5	34,2	1071,4
5		19237,5	598,0	12,8	23337,3	2499,0	26,1	nd	2528,5
6		1301,9	nd	nd	nd	859,1	nd	nd	nd
Novembro		1	813,2	97,6	26,5	211,8	677,9	20,7	8,8
	2	6269,7	393,2	31,4	388,9	4153,5	85,9	3,9	228,9
	3	14863,0	1756,2	59,9	1222,4	12796,1	1204,7	27,8	962,5
	5	22109,3	937,6	28,6	33371,9	2849,5	44,8	nd	2535,9
	6	788,3	78,4	5,3	40,5	698,7	30,4	nd	18,8
	Janeiro	1	764,6	149,2	49,8	105,2	362,7	7,9	7,9
2		10205,8	737,4	52,8	796,8	2714,6	51,1	1,6	263,9
3		17460,9	3595,4	89,5	1668,2	12007,5	1443,1	25,1	808,9
5		25190,8	1223,7	31,1	54238,4	1910,9	18,7	nd	2527,0
6		560,1	322,7	11,2	nd	493,6	28,7	nd	nd
5 a 10 cm									
Maio	1	475,4	nd	15,9	99,9	290,7	nd	8,6	68,0
	2	4173,4	109,3	22,4	190,2	3101,7	44,8	7,1	117,1
	3	17203,1	2068,6	47,4	1078,9	15370,5	1876,2	32,7	975,1
	5	10345,6	393,2	8,7	21539,1	1346,5	22,5	nd	1995,6
	6	903,9	nd	nd	nd	534,9	nd	nd	nd
	Setembro	1	499,5	nd	12,98	189,8	445,2	nd	7,5
2		4269,8	159,6	21,0	268,9	4083,9	107,9	7,9	194,7
3		15406,5	1882,5	48,1	1058,9	15230,2	1839,1	35,3	999,2
5		18165,8	607,7	14,6	23482,9	2868,5	43,1	nd	2442,7
6		871,1	nd	nd	nd	552,8	nd	nd	nd
Novembro		1	1283,9	107,4	29,9	3065,3	723,9	16,4	9,2
	2	5497,5	336,9	37,9	334,5	4262,8	69,8	5,0	162,4
	3	8996,7	785,1	43,9	925,4	8176,9	595,1	22,3	827,1
	5	17887,9	831,6	23,7	34521,8	2043,4	32,0	nd	2361,9
	6	1251,2	88,8	6,8	79,1	823,6	32,2	nd	25,3
	Janeiro	1	1025,8	264,7	65,2	93,0	647,0	13,0	11,5
2		5885,9	536,0	57,9	495,4	3883,2	59,6	4,4	150,0
3		14096,3	4032,9	104,9	975,7	8438,1	1794,5	26,0	745,7
5		25930,3	1335,9	38,3	51601,2	1969,9	13,1	nd	2391,8
6		556,5	89,4	9,8	nd	540,6	40,4	nd	nd
Média geral		1	738,1	77,4	28,7	556,6	511,1	7,3	8,4
	2	5923,2	344,4	33,1	402,0	3917,5	82,8	5,3	205,2
	3	14681,8	2218,6	60,5	1160,8	11993,1	1418,4	29,0	921,9
	4	19516,1	826,3	20,7	33190,9	2237,3	29,1	nd	2419,6
	5	871,0	72,4	4,1	15,0	622,0	16,5	nd	5,5

⁽¹⁾ nd - teores abaixo do nível de detecção do método analítico empregado (ICP-AES).

Os locais 3 e 6, sujeitos ao mesmo processo de contaminação (via deposição de material particulado), dada a proximidade com a fábrica, apresentaram teores muito distintos de metais pesados (Quadro 2). O solo do local 6, por ser mais arenoso (teor de argila variando de 72,7 a 171,0 g kg⁻¹ - Quadro 3) possui menor capacidade de adsorção e acúmulo de metais pesados que o solo do local 3. Provavelmente, devido a baixa capacidade tampão do solo 6, durante décadas de atividades na fábrica, grande quantidade de metais pesados foram lixiviados e atingiram o rio Ribeira.

Dessa forma, os rejeitos espalhados por toda área da Mina de Painelas de Brejaúvas tiveram um papel agressivo ao meio ambiente, porém, as emissões de materiais particulados pela preparação e beneficiamento do minério de Pb foram mais deletérias. Devido aos elevados teores totais e biodisponíveis de Pb, a grande declividade do terreno (Figuras 1 e 2) e reduzida profundidade efetiva dos solos (Neossolos e Cambissolo - Quadro 1), nos locais sob influência direta das atividades de mineração e metalurgia recomenda-se a realização imediata de práticas de remediação da área.

Com relação à variação nos teores de Pb biodisponíveis entre as épocas de amostragem (maio, setembro, novembro e janeiro) verificaram-se, de maneira geral, menores teores, para ambas as profundidades, nos meses de maio e janeiro. De acordo com os dados da Estação Experimental de Cerro Azul (distante, aproximadamente, 50 km da área de estudo), fornecidos pelo Simepar (PR) (Barros, 2008), essas duas coletas sucederam intenso período chuvoso, o que pode ter contribuído para maior lixiviação de formas mais livres de Pb. Contudo, mesmo os teores totais de Pb tiveram grande variação entre as épocas de coleta, onde as amostras compostas foram obtidas em quatro quadrantes (1,5 por 1,5 m), delimitadas lado a lado. Barbar & Melo (2008) estudaram as variações nos teores totais de metais nos horizontes A e B de cinco solos da região metropolitana de Curitiba (amostragem composta em quatro quadrantes de 1 x 1 m) e encontraram valores de coeficientes de variação máximos para Zn, Mn, Cu, Ni, Pb e Cr de 85, 28, 64, 17, 75 e 13 %, respectivamente, confirmando que mesmo sendo características mais estáveis, os teores totais de elementos sofrem grandes variações a curtas distâncias horizontais no solo (repetições coletadas no mesmo horizonte e em locais próximos).

Quadro 3 - Propriedades físicas das camadas de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm dos solos.

Coleta	Local	CC ⁽¹⁾	Areia	g kg ⁻¹	
				Argila	Silte
0 a 5 cm					
Maio	1	556,8	207,5	371,7	420,9
	2	553,4	113,4	428,7	457,9
	3	650,0	225,6	426,1	348,2
	5	77,0	763,4	144,1	92,5
	6	255,1	692,5	91,7	215,8
	Setembro	1	571,4	173,0	465,4
2		617,3	97,9	399,8	502,3
3		509,4	262,3	371,4	366,4
5		103,3	931,9	53,9	14,2
6		199,5	709,7	171,0	119,3
Novembro		1	663,0	179,8	477,2
	2	615,0	97,7	435,0	467,3
	3	585,9	232,6	460,1	307,4
	5	89,5	949,9	45,0	05,1
	6	176,9	747,9	130,4	121,7
	Janeiro	1	754,0	166,3	628,7
2		789,7	111,8	552,7	335,5
3		664,1	184,8	570,8	244,4
5		83,5	954,7	41,4	03,9
6		213,7	791,1	147,7	61,2
5 a 10 cm					
Maio	1	334,4	202,9	476,7	320,4
	2	323,3	81,5	456,4	462,1
	3	308,8	233,9	401,3	364,9
	5	94,4	600,4	202,3	197,2
	6	117,8	790,3	72,7	137,0
	Setembro	1	342,4	180,9	442,8
2		350,6	91,6	394,9	513,5
3		312,3	207,7	447,6	344,8
5		96,3	866,5	82,9	50,7
6		133,5	696,6	152,6	150,8
Novembro		1	375,2	136,2	524,6
	2	365,2	104,8	430,6	464,6
	3	246,1	230,3	521,7	248,0
	5	95,4	819,2	83,6	97,2
	6	131,2	766,4	113,3	120,4
	Janeiro	1	413,8	167,7	611,3
2		352,8	96,7	588,7	314,6
3		354,3	198,5	600,3	201,2
5		70,6	924,4	68,5	07,1
6		116,5	855,8	122,6	21,6
Média geral		1	501,4	176,8	499,8
	2	495,9	99,4	460,9	439,7
	3	453,9	222,0	474,9	303,2
	5	88,8	851,3	90,2	58,5
	6	168,0	756,3	125,3	118,5

⁽¹⁾ CC - capacidade de campo.

No gráfico de “scores” da análise por componentes principais (ACP) da camada 0 a 5 cm (Figura 4a) verifica-se clara separação das amostras do local 5, tomadas em diferentes épocas do ano. A formação desse grupo homogêneo de amostras foi determinada, principalmente, por seus maiores teores de Pb total e Zn total e biodisponível; observar que essas variáveis estão posicionadas na parte superior do gráfico de “loadings” (Figura 4b), localização similar a das amostras do local 5. Os altos teores desses metais na camada de 0 a 5 cm (Quadro 2) confirmam esse comportamento. Portanto, nas áreas com ocorrência de pilhas de rejeitos sobre a superfície do solo deve-se ter maior preocupação com os altos teores totais de Pb e Zn. Nessas condições, o maior risco de poluição dos rios seria pelo arraste direto das partículas de rejeito e de solo contaminado por erosão, processo facilitado pelas condições pedológicas e de relevo. A remoção e encapsulamento desses rejeitos em aterros industriais reduziriam o risco de passagem desses metais pesados para formas mais biodisponíveis.

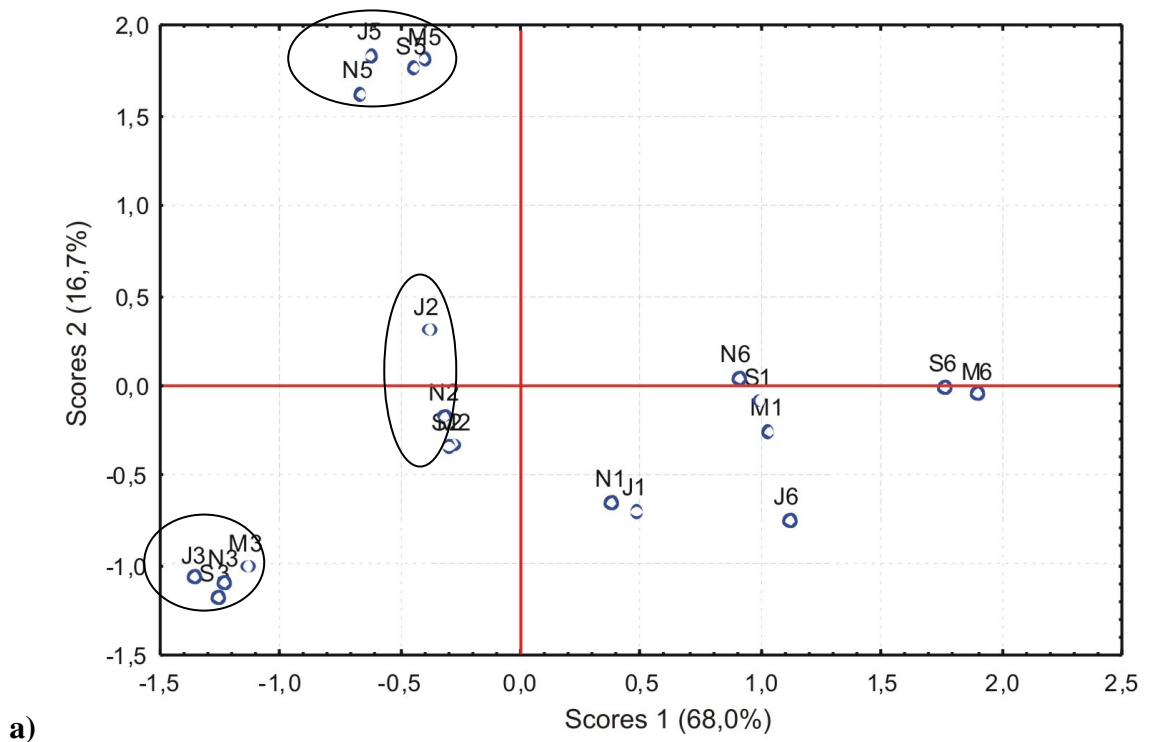
As amostras da camada de 0 a 5 cm do solo do local 3 (grupo no quadrante inferior esquerdo - Figura 4a), e demais solos argilosos sob condições similares na área (Quadro 1 e Figuras 2 e 3), representam maiores risco de contaminação ambiental: mais altos teores de biodisponível Pb e proximidade dos solos ao rio Ribeira. O agrupamento das amostras desse local (Figura 4a) foi definido por seus maiores teores de Cu e Pb biodisponíveis (Figura 4b). Essas variáveis também se situam na parte inferior do gráfico de “loadings”. Além do Pb, as emissões atmosféricas da chaminé de alvenaria indicada na Figura 3 também enriqueceram os solos com formas biodisponíveis de Cu. Na camada de 0 a 5 cm do solo 3, os teores variaram de 1.014 a 1.580 mg kg⁻¹ nas épocas de amostragem, valores muito superiores aos definidos pela Cetesb (2005) como limite de intervenção em área industrial (limite de 600 mg kg⁻¹). A contaminação desse solo por Cu é ainda mais expressiva se considerar que o método de extração preconizado pela Cetesb apresenta maior energia de extração (água régia - HNO₃/HCl concentrados - 3:1).

As amostras do local 2 formaram um grupo homogêneo localizado na divisória dos quadrantes superior e inferior (Figura 4a), o que está de acordo com os menores teores de Pb total dessas amostras em relação às amostras 5 e de Pb biodisponível em relação às amostras do local 3; Pb total no quadrante superior e Pb biodisponível no quadrante inferior do gráfico de “loadings” (Figura 4b).

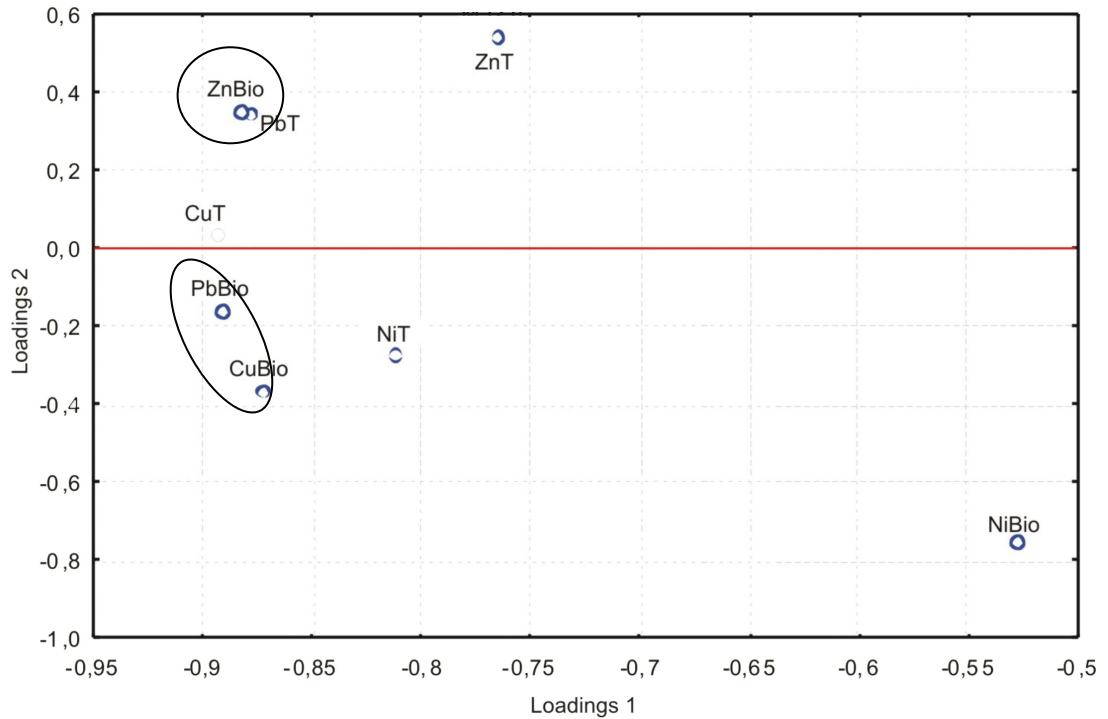
Houve tendência das amostras do local 6, com menores teores de Pb total, serem agrupadas com as amostras do local de referência (local 1). Os menores teores de metais pesados foram responsáveis pelo posicionamento das amostras desses solos no quadrante à direita, indicando menor risco de contaminação ambiental.

Não houve separação clara das amostras do mesmo solo tomadas em diferentes épocas do ano (Figura 4a). As únicas dispersões foram para as amostras do local 2 e 6 coletadas em janeiro (quadrantes superior esquerdo e inferior direito, respectivamente). A amostra J2 (local 2, janeiro) apresentou o maior teor de Pb total em relação às demais coletas para esse local, o que justificou a dispersão dessa amostra para o quadrante superior (Figura 4a), acompanhando o posicionamento da variável Pb total (Figura 4b). Por outro lado, a amostra J6 apresentou o menor teor de Pb total, se posicionando mais abaixo em relação às demais amostras desse local.

A análise por ACP para camada de 5 a 10 cm (Figura 5) mostrou o mesmo comportamento apresentado para a camada mais superficial, com evidente separação das amostras dos locais 3 e 5, coletadas nas diferentes épocas do ano.

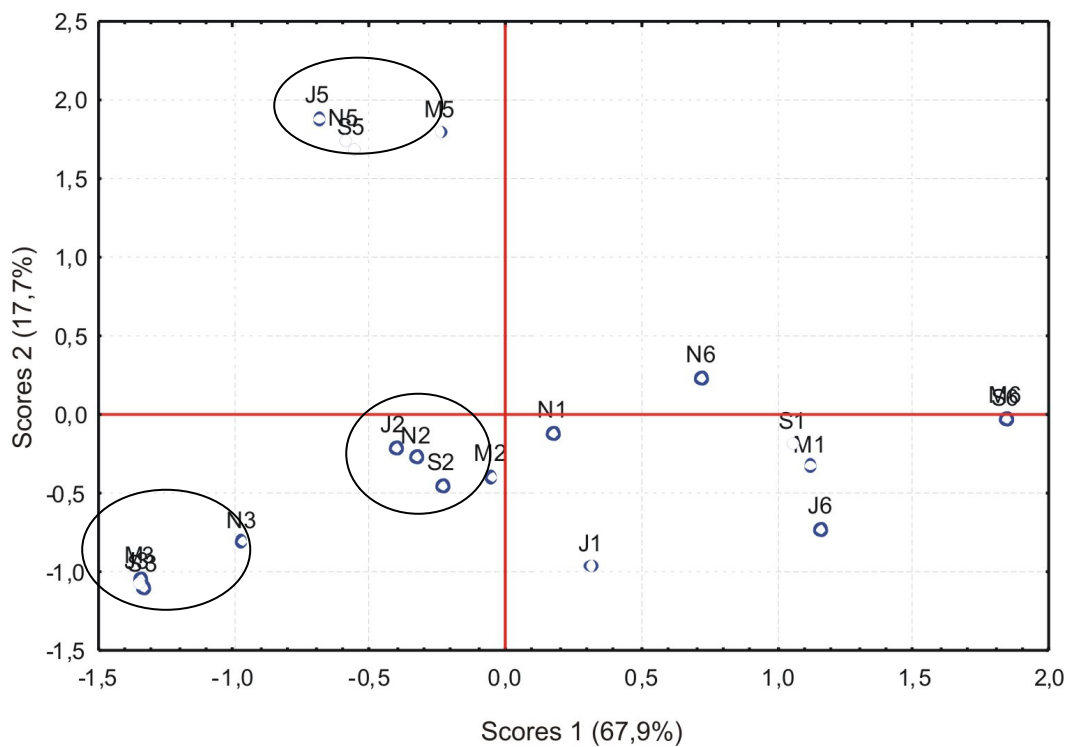


NOTA: A letra representa o mês de coleta e o número o local. M: Maio; S: Setembro; N: Novembro; J: Janeiro.

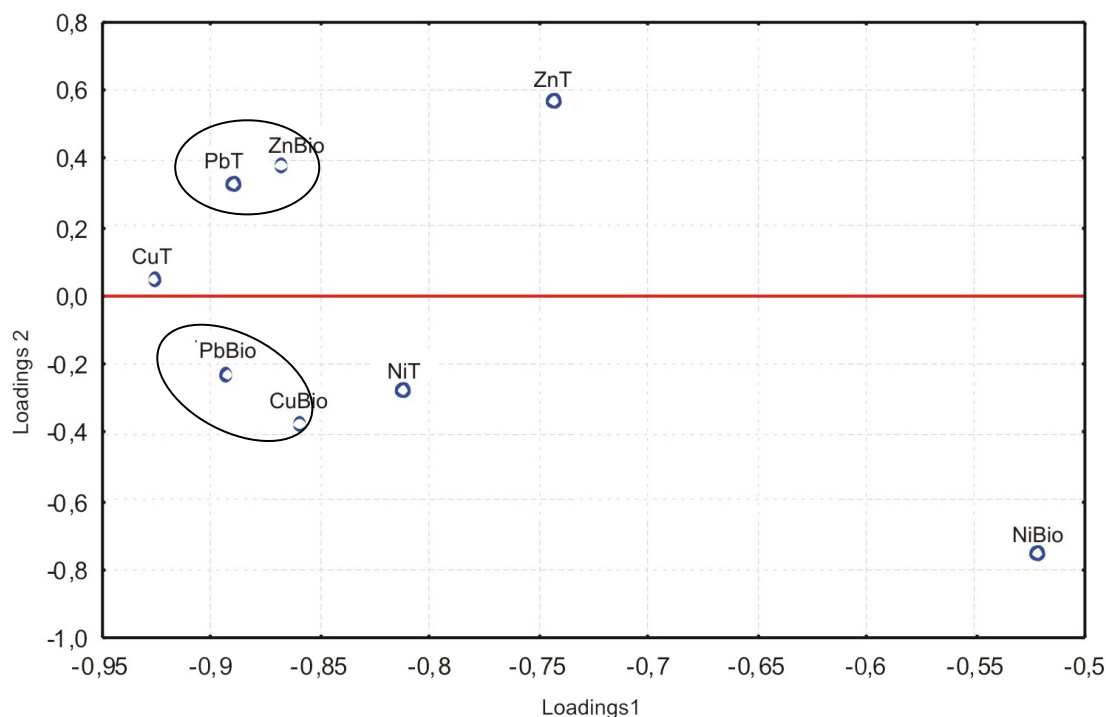


NOTA: T: teor total; Bio: teor biodisponível.

Figura 4 - Análise de Componente Principal dos dados de Metais Pesados da camada de 0 a 5 cm: valores de “scores” para as amostras analisadas e formação de grupos de amostras semelhantes (a) e valores de “loadings” para as variáveis levando-se em consideração as componentes principais 1 e 2.



NOTA: A letra representa o mês de coleta e o número o local. M: Maio; S: Setembro; N: Novembro; J: Janeiro.



b)

NOTA: T: teor total; Bio: teor biodisponível.

Figura 5 - Análise de Componente Principal dos dados de Metais Pesados da camada de 5 a 10 cm: valores de “scores” para as amostras analisadas e formação de grupos de amostras semelhantes (a) e valores de “loadings” para as variáveis levando-se em consideração as componentes principais 1 e 2.

3.3 Propriedades Físicas e Químicas dos Solos

A textura dos solos selecionados (Quadro 3) foi determinada pelo material de origem do local. A quadrícula de Adrianópolis apresenta geologia complexa, com as seguintes formações e litologias em ordem decrescente de ocorrência (Oliveira et al., 2002): 1) complexos granitoides (Três Córregos e Cunhaporanga); 2) dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; 3) rochas vulcano-sedimentar, com domínio de rochas psamo-pelíticas; 4) carbonatos e rochas psamo-pelíticas; 5) gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e; 6) metabrechas, metaconglomerados e metapelitos. Os altos teores de silte são compatíveis com o reduzido grau de intemperismo dos solos (Neossolos e Cambissolo), determinado pelo relevo forte ondulado/montanhoso da região.

Os solos dos locais 1 a 3 apresentam textura argilosa, formados por gnaisses e rochas calcárias. Já o local 6 representou a área de solos arenosos, localizados na encosta, à esquerda da fábrica (Figura 2), originados do intemperismo de quartzitos.

Os altos teores de areia do solo 5, localizado na mesma área dos solos 1 a 3, foi devido a grande ocorrência de rejeitos sólidos, de coloração escura, incorporados ao perfil do solo (Figura 3). Esses resíduos passaram pela peneira de 2 mm de abertura, superestimando os teores de areia

nas camadas amostradas. Os valores da capacidade de campo (CC) acompanharam os teores de argila das amostras.

Dessa forma, o solo do local 6, com menor teor de metais pesados (agrupamento com as amostras do solo de referência - Figuras 4 e 5), devido seu baixo teor de argila (Quadro 3) e de CTC total (Quadro 4), apresenta baixa capacidade tampão, o que deve ter contribuído para intensa lixiviação de metais pesados durante o período de atividade da fábrica. Nas condições atuais, a baixa capacidade tampão do solo 5 (baixo teor de argila e valor de CTC total) traz mais riscos ambientais, pois as partículas de resíduos incorporadas ao solo estão em contínuo processo de solubilização, o que aumenta o risco de lixiviação de metais pesados.

A associação de rochas calcárias ao material de origem dos solos dos locais 1, 2 e 3 definiu os altos valores de pH e de V%, ausência de Al^{3+} e elevados teores de Ca^{2+} das amostras (Quadro 4). A abundância de feldspatos-K em rochas ígneas ácidas (gnaisse) (Philipp, 1998) também contribuiu para os altos teores do nutriente nesses solos. Nos solos 1 e 2 (argilosos), o P foi o único nutriente que apresentou níveis baixos. O solo 3, dentro da mesma região dos solos 1 e 2, apresentou melhores condições químicas, com altos valores de CTC total e maiores teores de C orgânico, N total e P disponível. Mesmo sendo o local com maior contaminação (maiores teores de Pb biodisponível), suas características são mais favoráveis ao crescimento das plantas, o que protege o solo contra erosão; nesse local havia intenso crescimento de leguminosas e boa cobertura do solo com material orgânico (Quadro 1 e Figura 3). Comportamento oposto se verifica para o local 5, com baixos valores de soma de bases, CTC total, C orgânico e N total. O grande volume de resíduos sobre a superfície e incorporados ao perfil, tornou esse ambiente mais inóspito ao crescimento de plantas (Figura 3).

Não houve variação consistente nos atributos químicos para o mesmo solo amostrado em diferente época do ano. Conforme discutido anteriormente, variações não sistemáticas ocorrem a curtas distâncias horizontais, principalmente de características menos estáveis no solo, como os teores disponíveis de nutrientes (Kitchen et al., 1990; Wollenhaupt, 1994). Como consequência, em ambas as profundidades, o local de coleta foi mais importante para separar grupos homogêneos de amostras que as épocas de amostragem (Figuras 6a e 7a); verificar a distribuição de quatro grupos homogêneos de amostras, situados em quadrantes distintos no gráfico de “scores”. As amostras dos locais 1 (referência) e 2 foram colocadas em um mesmo grupo, o que reflete a homogeneidade química e física de suas amostras. Contudo, as melhores condições químicas para o crescimento de plantas foram observadas para as amostras do local 3, em que os maiores valores de pH e teores de K e P (Quadro 4 e Figuras 6b e 7b) foram decisivos para o

posicionamento das amostras desse local no lado oposto ao grupo formado pelas amostras dos locais 1 e 2 (Figuras 6a e 7a).

A menor fertilidade, baixos teores de argila e menores valores de capacidade de campo das amostras dos locais 5 e 6 definiram o posicionamento das amostras no lado direito, oposto aos locais 1, 2 e 3 no gráfico de “scores” (Figuras 6a e 7a). Os maiores valores de pH e V% e teores de K e P nas amostras do local 5 em relação ao local 6 (Quadro 4) foram decisivas para a formação de dois grupos distintos; esses parâmetros foram posicionados em região similar em relação às amostras do local 5. Mesmo que os valores de pH acima da neutralidade, observados nas amostras do local 5, reduz a mobilidade de metais pesados no solo e a contaminação ambiental (Harter, 1983; King, 1988; Cook & Hendershot, 1996; Azizian & Nelson, 1998), essa condição pode ser desfavorável ao crescimento de plantas por tornar alguns micronutrientes (principalmente Fe e Mn) menos disponíveis às plantas (Wallace, 1989; Pauletti et al., 200).

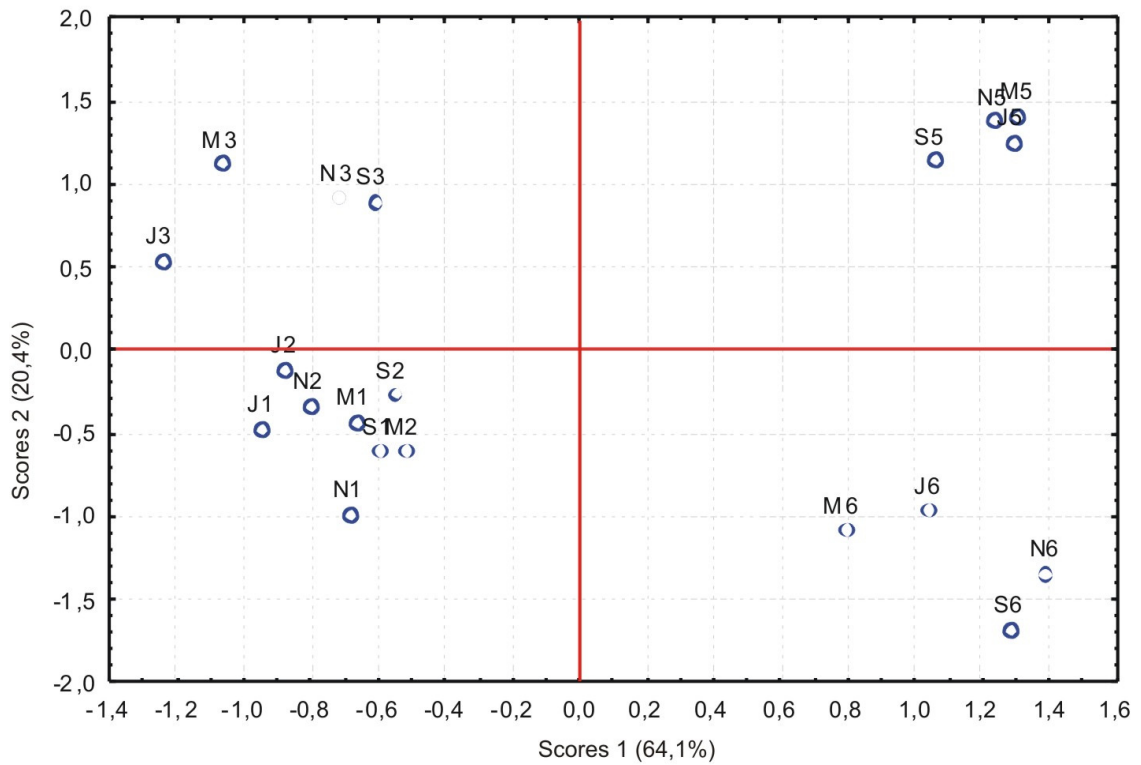
Quadro 4 - Propriedades químicas das camadas de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm dos solos.

Coleta	Local	pH	cmol _c kg ⁻¹							S	CTC total	V %	CO g kg ⁻¹	N	Relação C/N	P mg kg ⁻¹
			H ⁺	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺								
0 a 5 cm																
Maio	1	6,5	4,0	0,0	0,08	0,34	17,4	6,3	24,1	28,1	85,8	50,3	6,9	7,2	5,6	
	2	6,3	5,2	0,0	0,07	0,33	20,3	4,2	24,9	30,1	82,7	41,7	5,1	8,1	3,9	
	3	6,9	2,4	0,0	0,13	1,68	23,7	4,2	29,7	32,1	92,5	74,7	8,7	8,6	13,7	
	5	7,7	0,0	0,0	0,40	0,83	1,8	0,3	3,3	3,3	100,0	11,5	0,1	104,6	5,9	
	6	5,3	5,2	0,0	0,06	0,32	3,6	1,2	5,2	10,4	49,8	30,8	2,0	15,8	4,3	
	Setembro	1	6,3	5,2	0,0	0,05	0,48	13,9	5,0	19,4	24,6	78,9	58,2	7,0	8,4	4,4
2		7,0	0,8	0,0	0,07	0,28	23,7	2,5	26,6	27,4	97,1	51,7	5,3	9,8	3,3	
3		7,0	2,0	0,0	0,07	0,73	19,3	2,0	22,1	24,1	91,7	50,0	5,9	8,5	20,6	
5		7,8	0,0	0,0	0,23	0,45	3,3	0,4	4,4	4,4	100,0	26,6	0,9	29,0	6,5	
6		4,8	3,3	0,3	0,02	0,26	1,3	0,1	1,7	5,3	32,2	19,6	1,7	11,4	4,8	
Novembro		1	5,7	10,0	0,0	0,07	0,45	17,2	5,4	23,1	33,1	69,8	53,5	7,2	7,4	4,6
	2	6,9	2,0	0,0	0,07	0,18	24,4	6,1	30,7	32,7	93,9	50,3	6,7	7,6	5,7	
	3	6,8	2,4	0,0	0,06	1,08	20,5	2,2	23,8	26,2	90,9	49,5	6,2	8,0	17,1	
	5	7,8	0,0	0,0	0,27	0,51	3,6	0,4	4,7	4,7	100,0	13,8	0,3	40,2	7,7	
	6	5,1	2,2	0,2	0,02	0,27	0,7	0,7	1,7	4,1	40,9	16,1	1,2	14,0	3,8	
	Janeiro	1	6,7	2,4	0,0	0,08	0,45	21,0	5,6	27,1	29,5	91,9	81,4	8,2	10,0	3,8
2		7,2	0,8	0,0	0,08	0,23	22,4	6,9	29,6	30,4	97,4	42,1	7,1	5,9	7,1	
3		6,4	4,8	0,0	0,08	0,92	50,6	4,3	55,9	60,7	92,1	57,7	6,7	8,7	15,9	
5		7,5	0,0	0,0	0,34	0,71	2,3	0,3	3,6	3,6	100,0	19,4	0,6	33,8	5,2	
6		5,5	3,1	0,1	0,02	0,33	2,6	0,7	3,6	6,8	53,0	26,8	0,6	46,6	3,1	

Continua

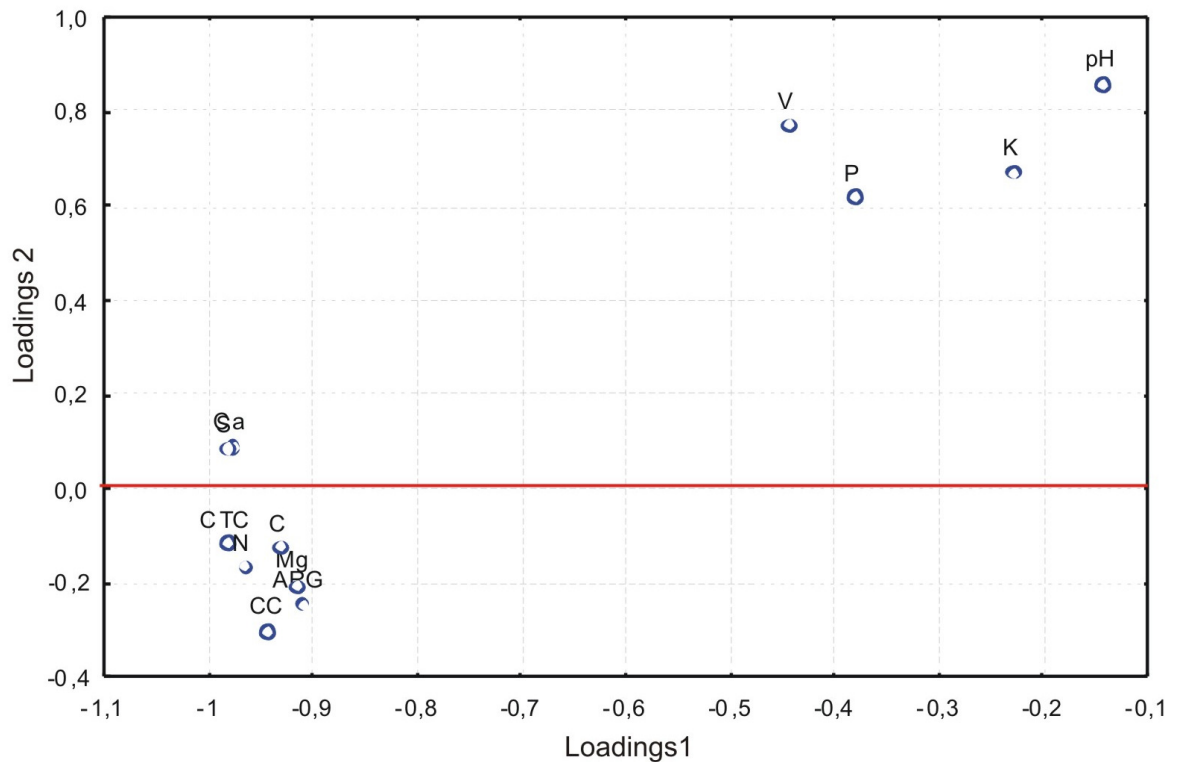
Quadro 4 - Propriedades químicas das camadas de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm dos solos.

Coleta	Local	pH	H ⁺	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	S	CTC total	V	C	N	Relação	P
			cmol _c kg ⁻¹									%	g kg ⁻¹		C/N
5 a 10 cm															
Maio	1	5,7	3,6	0,0	0,07	0,17	13,1	5,1	18,4	22,0	83,7	34,7	5,1	6,9	2,6
	2	6,5	4,4	0,0	0,7	0,19	21,5	3,9	26,2	30,7	85,6	29,3	5,5	5,3	2,7
	3	6,3	4,0	0,0	0,27	1,08	18,6	2,6	22,5	26,5	84,9	36,4	4,6	8,0	19,2
	5	8,1	0,0	0,0	0,30	0,5	4,5	0,4	5,7	5,7	100,0	12,3	0,5	26,8	5,8
	6	6,1	4,8	0,0	0,03	0,17	0,4	0,1	0,7	5,5	12,6	8,9	0,8	11,2	1,6
	Setembro	1	5,6	6,4	0,0	0,05	0,23	14,4	5,4	20,0	26,4	75,8	46,2	5,2	9,0
2		7,3	0,8	0,0	0,06	0,15	27,9	2,2	30,3	31,1	97,4	46,3	6,2	7,5	3,6
3		6,7	2,4	0,0	0,06	0,47	20,0	1,2	21,7	24,1	90,1	39,1	3,9	10,1	19,9
5		7,9	0,0	0,0	0,24	0,45	4,7	0,3	5,7	5,7	100,0	18,7	0,5	40,9	6,1
6		4,7	2,2	1,0	0,01	0,13	0,5	3,2	3,8	7,0	54,5	6,2	1,2	5,4	2,4
Novembro		1	5,5	8,0	0,0	0,05	0,23	16,9	5,2	22,4	30,4	73,7	45,4	6,9	6,6
	2	7,0	2,0	0,0	0,06	0,13	26,6	5,0	31,8	33,8	94,1	43,6	5,1	8,6	4,1
	3	6,8	2,0	0,0	0,06	0,53	21,7	0,9	23,2	25,2	92,1	32,6	4,6	7,1	9,1
	5	8,2	0,0	0,0	0,23	0,42	4,2	0,4	5,2	5,2	100,0	15,2	0,1	138,5	7,2
	6	4,9	3,7	0,3	0,01	0,22	0,5	0,2	1,0	5,0	19,1	8,6	0,8	10,7	2,6
	Janeiro	1	6,0	5,6	0,0	0,06	0,24	20,5	4,8	25,6	31,2	82,0	58,8	7,1	8,3
2		7,3	0,4	0,0	0,07	0,12	25,0	3,7	28,9	29,3	98,6	42,4	4,9	8,6	3,8
3		6,1	4,4	0,0	0,05	0,7	18,4	1,5	20,7	25,1	82,5	41,0	4,9	8,3	21,4
5		7,7	0,0	0,0	0,31	0,56	1,7	0,2	2,7	2,7	100,0	22,8	0,2	99,1	6,2
6		5,6	1,9	0,1	0,01	0,2	0,6	0,0	0,8	2,8	29,6	12,4	0,1	108,1	2,0
Média geral		1	6,0	5,6	0,0	0,08	0,33	16,8	5,4	22,5	28,2	80,2	53,6	6,7	8,0
	2	6,9	2,1	0,0	0,08	0,20	24,0	4,3	28,6	30,7	93,4	43,4	5,7	7,7	4,3
	3	6,6	3,0	0,0	0,11	0,90	24,1	2,4	27,5	30,5	89,6	47,6	5,7	8,4	17,1
	5	7,8	0,0	0,0	0,29	0,55	3,3	0,3	4,4	4,4	100,0	17,5	0,4	64,1	6,3
	6	5,3	3,3	0,3	0,02	0,24	1,3	0,8	2,3	5,9	36,5	16,2	1,0	27,9	3,1



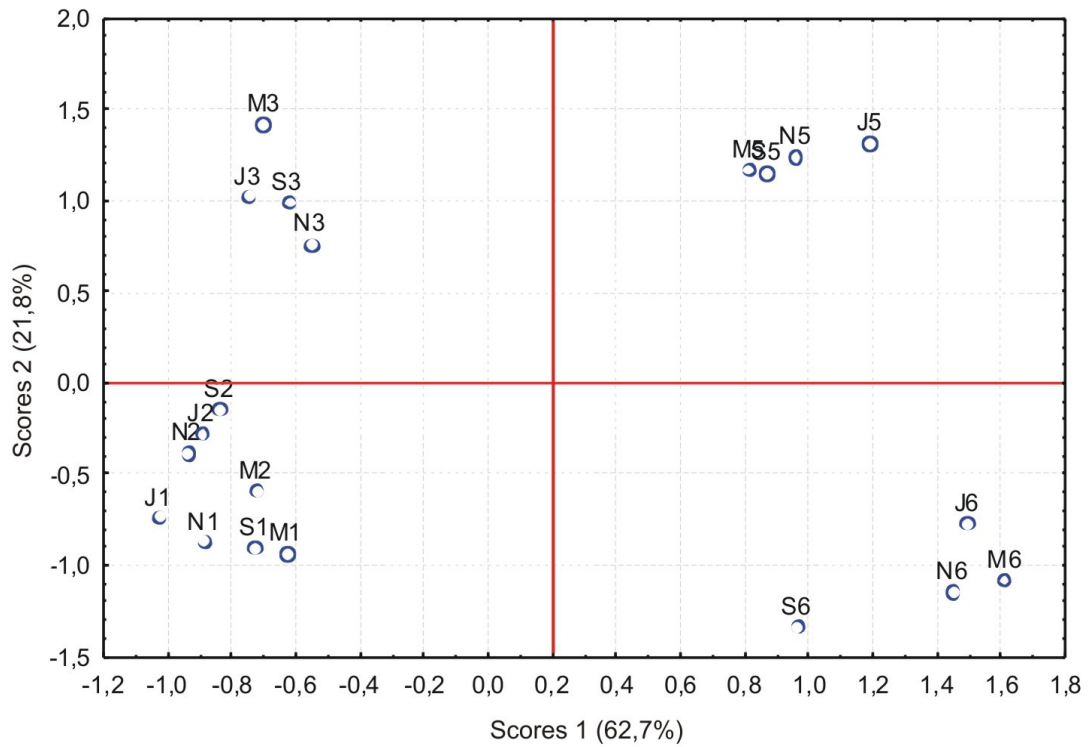
a)

NOTA: A letra representa o mês de coleta e o número o local. M: Maio; S: Setembro; N: Novembro; J: Janeiro.



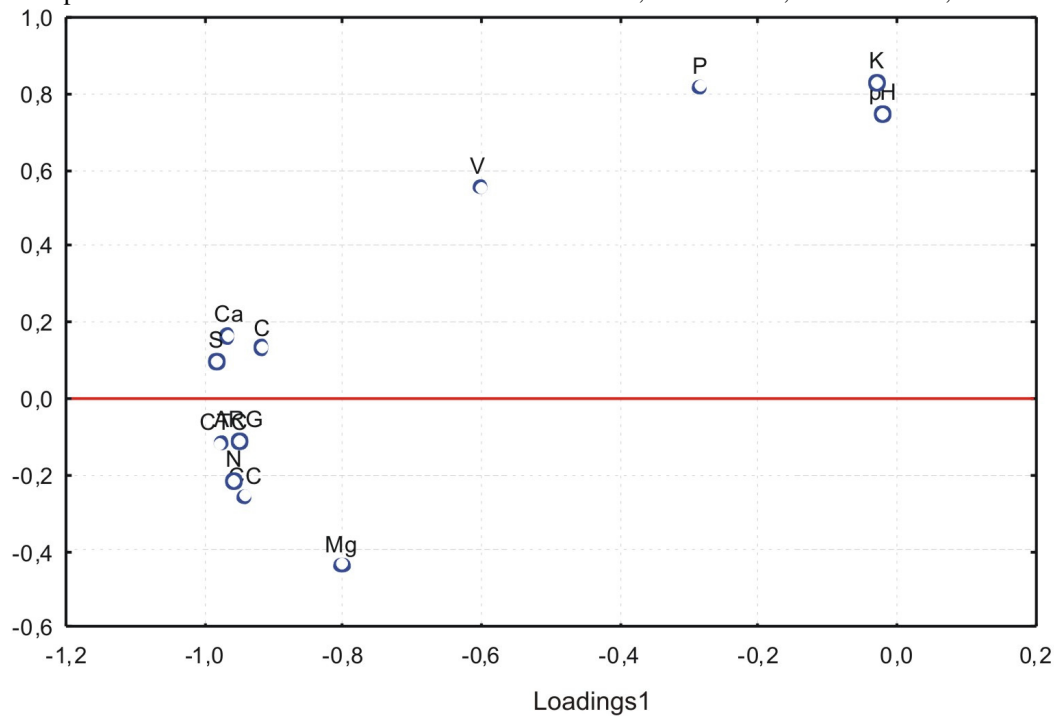
b)

Figura 6 - Análise de Componente Principal das análises Físico-Químicas da camada de 0 a 5 cm: valores de “scores” para as amostras analisadas e formação de grupos de amostras semelhantes (a) e valores de “loadings” para as variáveis levando-se em consideração as componentes principais 1 e 2.



c)

NOTA: A letra representa o mês de coleta e o número o local. M: Maio; S: Setembro; N: Novembro; J: Janeiro.



d)

Figura 7 - Análise de Componente Principal das análises Físico-Químicas da camada de 5 a 10 cm: valores de “scores” para as amostras analisadas e formação de grupos de amostras semelhantes (a) e valores de “loadings” para as variáveis levando-se em consideração as componentes principais 1 e 2.

4 CONCLUSÕES

1. As atividades de mineração e metalurgia promoveram intensa contaminação dos solos, principalmente, por Pb e Zn. Os teores totais e biodisponíveis de Pb atingiram 25.930 e 15.370 mg kg⁻¹, respectivamente, o que indica a necessidade de implantação imediata de práticas de remediação na área.

2. Por meio dos teores de metais pesados e da análise por componentes principais (ACP) foi possível identificar dois grupos de amostras com maior risco de contaminação ambiental: amostras do local 5, com maiores teores totais de Pb, associados a cota elevada do local e declividade acentuada do terreno - alto risco de contaminação das águas superficiais da área, incluindo as do rio Ribeira, por processos erosivos; amostras do local 3, com maiores teores biodisponíveis de Pb, em associação com a proximidade do local ao rio Ribeira - alto risco de contaminação do nível hidrostático por lixiviação. Como favorecimento a erosão, também foi evidenciado que o local 5 apresenta restrições ao crescimento de plantas, onde as amostras de solo desse sítio foram agrupadas (ACP) em função da baixa fertilidade e do baixo teor de argila. Por outro lado, os altos valores de CTC total e de pH em água (acima de 7,5) e os altos teores de argila reduzem a solubilidade e o potencial de lixiviação das formas biodisponíveis de Pb do local 3.

5 LITERATURA CITADA

- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M. & OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. R. Bras. Ci. Solo, 22:345-353, 1998.
- ANDRADE, M.G. Fitorremediação em bioensaio com solos de área de mineração e processamento de chumbo, avaliada sob diferentes métodos de extração. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2008. 92p. (Dissertação Mestrado)
- ANDRÉ, E.M.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E. & PALMA, L.A.S. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp. R. Bras. Ci. Solo, 27:451-460, 2003.
- AZAZIAN, M.F. & NELSON, P.O. Lead sorption, chemically enhanced desorption, and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand and synthetic groundwater system. In: JENNE, E.A. ed. Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model ndplications. San Diego, Academic Press, 1998. p.165-180.
- BARBAR, L.C & MELO, V.F. Variabilidade das características químicas e mineralógicas de solos da região metropolitana de Curitiba (PR). Scientia Agraria, 9:187-197, 2008.
- BARROS, Y.B. Indicadores biológicos de qualidade de solos de área de mineração e processamento de chumbo, no município de Adrianópolis (PR). Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2008. 109p. (Dissertação Mestrado)
- BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. & ANGÉLICA, R. Lead bioaccessibility in soil and mine wastes after immobilization with phosphates. Water Air Soil Pollut., 195:257-273, 2008.

- CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. & CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34:547-558, 2003.
- CASSIANO, A.M. Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SP-PR): estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag. 2001. São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, 2001. 159p. (Tese Doutorado)
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2005.
- COOK, N. & HENDERSHOT, W.H. The problem of establishing ecologically based soil quality criteria: The case of lead. *Can. J. Soil Sci.*, 76: 335-342, 1996.
- CUNHA, F.G. Contaminação humana e ambiental por chumbo no vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil. Campinas, Universidade Estadual de São Paulo, 2003. 83p. (Tese Doutorado)
- DIAS-JÚNIOR, H.E.; MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. & SILVA, R. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:631-640, 1998.
- ELLIOTT, H.A.; LIBERATI, M.R. & HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Quality*, 15:214-217, 1986.
- ELLIS, B. KNEZEK, B.D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: DINAUER, R.C. ed. *Micronutrients in Agriculture*. Madison, ASA/SSSA. 1977. 566p.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa - CNPS, 1997. 209p.
- EYSINK, G.G.J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Igunde-Cananéia. *Revista CETESB de Tecnologia*, 2:6-13, 1988.
- FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. & FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos Brasileiros. *Bragantia*, 61:151-159, 2002.
- FARRAH, H.n & PICKERING, W.F. Extraction of heavy metals ions sorbed on clays. *Water Air Pollut.*, 9: 491-498, 1978.
- GELADI, P.; ISAKSSON, H.L.; LINDQVIST, WOLD, S. & ESBENSEN, K. Principal component analysis of multivariate images, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, 5: 209–220, 1989.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA L.M. & MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:543-551, 1997.
- GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q. & CAMPOS, M.L. Elementos-traço em solos, sedimentos e águas. In: V SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS. 2., 2002. Anais. Belo Horizonte, Sociedade Brasileira de Áreas Degradadas. 2002. p.30-55.
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:47-51, 1983.
- HARTER, R.D. & NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.*, 55:219-263, 1995.
- JACKSON, M.L. Análisis química de suelos. 2.ed. Barcelona, Ediciones Omega, 1970. p. 254-267.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *J. Environ. Quality*, 17:239-246, 1988.
- KITCHEN, N.R.; HAVLIN, J.L. & WESTFALL, D.G. Soil sampling under no-till banded phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1661-1665, 1990.

- KNUDSEN, D.; PETERSON, G.A. & PRATT, P.F. Lithium, sodium, and potassium. In: PAGE, A.L., ed. *Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.225-246.
- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L. ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p. 1-12.
- LOGAN, T.J. & CHANEY, R.L. Utilization of municipal wastewater and sludge on land - metals. In: PAGE, A.L.; GEASON, T.L.; SMITH, J.E. JR; ISKANDAR, I.K. & SOMMERS., L.E. eds. *Utilization of municipal wastewater and sludge on land*. Riverside, University of California, 1983. p.235-326.
- MORAES, R.P. Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape. Campinas, Universidade Estadual de São Paulo, 1997. 94p. (Dissertação Mestrado)
- OLIVEIRA, M.A.F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W. & DAITX, E.C. Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira. *Geol. USP Sér. Cient.*, 2: 161-170, 2002.
- OLSEN, S.R. & SOMMERS, L.E. Phosphorus. In: PAGE, A.L.; MILLER & R.H.; KEENEY, D.R. eds. *Chemical and microbiological properties*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1982. p. 421-422.
- PHILIPP R.P. A Evolução Geológica e Tectônica do Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul. São Paulo, Universidade Estadual de São Paulo, 1998. 255p. (Tese Doutorado)
- PAULETTI, V.; PREVEDELLO, B.M.S.; PISSAIA, A. & SCOPEL, A. Evaluation of nutrient status and grain yield of two corn cultivars under soil aluminum levels after liming. *Braz. Arch. Biol. Tech.*, 43:275-279, 2000.
- SILVA, R. H. P. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). Campinas, Universidade Estadual de São Paulo, 1997. 100p. (Dissertação Mestrado) 100p.
- SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. London, Academic Press, 2003. 352 p.
- TESSLER, G.M. SUGUIO, K. & ROBILOTTA, P.R. Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície do solo da região lagunar Cananéia – Igunde. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDOESTE BRASILEIRA. 2. São Paulo. 1987. Anais. São Paulo. Cananéia. 1987. p.255-263.
- U.S.EPA - United State Environmental Protection Agency. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils, and oils. Washington, DC, Revision 1, 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 07 mar. 2007.
- UFPR - Universidade Federal do Paraná. Manual de diagnóstico de fertilidade e manejo de solos agrícolas. 2.ed. Curitiba, Imprensa Universitária da UFPR, 2003. 143p.
- WALLACE, A. Effect on liming on trace-element interactions in plant. *Soil Sci.*, 147:416-421, 1989.
- WOLLLENHAUPT, N.C.; WOLKOWSKI, R.P. & CLAYTOPN, M.K. Mapping soil test phosphorus and potassium for variable rate fertilizer application. *J. Prod. Agriculture*, 7:441-448, 1994.

CAPÍTULO 2 - INDICADORES DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE CHUMBO: II - AVALIAÇÕES MICROBIOLÓGICAS

RESUMO

Os microrganismos são os mais numerosos da fração biológica do solo e estão sujeitos a alterações na quantidade e nas relações metabólicas em função de mudanças ambientais, como o aporte de poluentes ao solo. O objetivo desse trabalho foi avaliar a atividade microbiana de solos da área de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis (PR), de modo a gerar indicadores biológicos da qualidade destes solos. Os solos foram amostrados (0 a 5 e 5 a 10 cm) de cinco locais em quatro épocas do ano (maio, setembro, novembro e janeiro). Os teores totais de Pb foram determinados por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, após digestão das amostras de solo com HNO₃, HF e H₂O₂ concentrados, em forno de microondas. Para extração das formas biodisponíveis de Pb foi empregada solução de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ fervente. Foram estimados os seguintes parâmetros microbiológicos dos solos: Bactérias Totais (BT); Bactérias Esporuláveis (BESP); Percentagem de Bactérias Esporuláveis em relação à BT; Fungos; Relação entre Fungos e Bactérias Totais; Respiração Microbiana; Biomassa Microbiana; Percentagem do Carbono Microbiano em Relação ao C orgânico Total do Solo; Quociente Metabólico. Utilizaram-se três métodos para o tratamento estatísticos dos dados: i) obtenção de índice de qualidade ambiental relativo aos parâmetros microbiológicos (IQAMi); ii) diferenciação dos locais por meio da análise de componentes principais (ACP) e; iii) análise de correlação simples. As condições mais favoráveis de temperatura e umidade, aliadas a alta fertilidade dos solos, tornaram menos expressivo o efeito prejudicial dos metais pesados sobre os microrganismos. Contudo, no mês de maior estresse climático para os organismos (maio - menor temperatura), solos com maiores teores de Pb apresentaram menor população e atividade microbiana, ou seja, nessas condições as bactérias e fungos foram bons indicadores de qualidade de solo. A maior proporção de BESP nos solos mais contaminados por Pb no mês mais frio (correlação de 0,95* para maio) pode ser interpretada como mecanismo de resistência desses organismos. O IQAMi na camada de 0 a 5 cm foi mais eficiente que a ACP na separação dos locais contaminados com metais pesados: os valores decresceram em sentido oposto ao aumento nos teores de Pb dos solos. Já na profundidade de 5 a 10 cm a ACP foi mais eficiente para esse propósito.

Termos de Indexação: vale do rio Ribeira, bactérias totais, fungos, metabolismo microbiano.

**SUMMARY: SOIL QUALITY INDICATORS IN LEAD MINING AND METALURGY AREA: II
MICROBIOLOGICAL ASSESSMENT**

Microorganisms are the most numerous organisms in the soil biological fraction and are dependent of changes in the quantity and metabolism relations due to environmental changes, such as pollutant transportation to the soil. The aim of this work was to assess the soil microbial activity in the Pb mining and metallurgy area, in Adrianópolis (PR) city, to settle soil biological quality indicators. The soil samples (0 to 5 and 5 to 10 cm) were taken from five locations during four periods in the year (May, September, November and January). The total Pb content in the soil was determined through inductively coupled plasma – atomic emission Spectrometry (ICP-AES), after digestion of the soil samples with concentrated HNO₃, HF and H₂O₂ in microwave. To extract the heavy metals bioavailable forms, a boiling HNO₃ 0.5 mol.L⁻¹ solution was used. The following soil microbial parameters were estimated: Total Bacteria (TB); Sporulating Bacteria (SB); percentage of Sporulating Bacteria comparing to TB; Fungi; correlation between fungi and TB; Microbial respiration; Microbial Biomass; Microbial Carbon percentage comparing to the soil total organic C; Metabolic quotient. Three methods were used to the data statistic treatment: i) obtainment of an Environmental Quality Index regarding to microbiological parameters ii) differentiation of the sites trough Principal Component Analysis (PCA); and iii) simple correlation analysis. The most favorable temperature and humidity conditions, associated to the high soil fertility, made the heavy metals prejudicial effects less expressive upon the microorganisms. However, in the month with the highest climatic stress to the organisms (May – lowest temperatures), the soils with the highest Pb content showed lesser population and microbial activity, meaning that in these conditions the bacteria and fungi were good soil quality indicators. The highest SB proportion in the most Pb contaminated soils in the coldest month (0.95 correlation to May) can be interpreted as a resistance mechanism of these organisms. The environment microbial quality index (EMQI) in the 0 to 5 cm layer was more efficient than PCA in distinguishing the locations with heavy metal contamination: the values decreased in the opposite sense to the increase in the soil Pb. However, in the 5 to 10 cm layer the PCA was more efficient to this purpose.*

Index Terms: river Ribeira valley, total bacteria, fungi, microbial metabolism.

1 INTRODUÇÃO

O solo é um corpo vivo e todos os seus processos e componentes estão funcionalmente integrados. Os processos vitais são expressos e regulados pela biota do solo. Essa regulação da biota dá-se sobre a decomposição de resíduos orgânicos, ciclagem de nutrientes, degradação de poluentes, além de sua forte influencia na agregação do solo. Isto faz com que esses organismos e os processos relacionados sejam naturalmente escolhidos como indicadores da qualidade do solo (Papendick & Parr, 1992).

Os metais pesados não se degradam e acumulam-se no ambiente, principalmente, em solos e sedimentos de áreas contaminadas e podem causar toxidez aos microrganismos (Obbard & Jones, 1993) e demais organismos da cadeia trófica (Accioly & Siqueira, 2000).

Os microrganismos são os componentes mais numerosos da fração biológica do solo. Nos ecossistemas naturais a diversidade e o número de microrganismos apresentam pequenas oscilações, resultantes das alterações ambientais (Cardoso, 1992). Dick et al. (1996) propuseram o monitoramento da população e atividade microbiana do solo como indicador da qualidade do solo, pois são muito sensíveis á interferências do ambiente como incrementos na concentração de metais pesados. Outros autores destacaram a importância da diversidade da comunidade microbiana nos ecossistemas terrestres como um indicador do estresse advindo da contaminação por metais pesados (Doelman et al., 1994; Pennanen et al., 1996; Liao et al., 2005).

Alguns metais-traço, como Zn, Cu, Ni e Co, são essenciais para as plantas, animais e microrganismos, mas requeridos em pequenas quantidades (Chaudri et al., 1992). Entretanto, deve-se considerar que todos são potencialmente tóxicos em concentrações elevadas, provocando desnaturação de proteínas e bloqueios de sítios de ligação de enzimas (Siqueira et al., 1994). Cd, Pb e Sn são tóxicos na forma de cátions, e tendem a ser ainda mais tóxicos quando estão ligados às substâncias orgânicas (Summers & Silver, 1978).

De forma geral, os metais pesados possuem uma influência negativa clara sobre os processos mediados biologicamente do solo (Lee et al., 2002), como as transformações de compostos nitrogenados, principalmente reduzindo a taxa de nitrificação (Hassen, et. al., 1998; Munn, et. al., 2000), a decomposição microbiana da celulose (Chew et al., 2001) e a mineralização da matéria orgânica do solo (Reber, 1992).

Papendick & Parr (1992) relataram que índices microbiológicos baseados em mais de um parâmetro são capazes de discriminar o efeito de diferentes tipos de manejo sobre a qualidade do solo, e neste caso, a utilização dos quocientes microbiano e metabólico são ótimos indicadores. O quociente metabólico (qCO_2) é a taxa de respiração basal por unidade de biomassa microbiana (CO_2 liberado/ C biomassa), que é calculada pela relação entre a quantidade de CO_2 desprendido

da amostra de solo incubada e a quantidade de carbono da biomassa microbiana (Waker & Reuter, 1996).

Altas concentrações de metais pesados promovem inibição da atividade das populações de diversas bactérias e fungos, alterando de imediato, o equilíbrio microbiológico do ecossistema (Reber, 1992; Landmeyer et al., 1993). Observa-se tendência à diminuição da diversidade genética das populações bacterianas (Hirsch et al., 1993), já que o acúmulo de metais pesados reduz a relação bactéria/fungo, pois os fungos costumam ser mais resistentes a estes elementos (Mergeay, 1995). Ocorre uma concentração de número de bactérias gram-negativas e esporuláveis (Duxbury & Bicknell, 1983) e também decréscimo da Relação C microbiano/ C orgânico (Valsecchi et al., 1995).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a atividade microbiana de solos de área de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis (PR), de modo a gerar indicadores microbiológicos da qualidade destes solos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo, Amostragem dos Solos e Preparo das Amostras

A área de mineração e metalurgia de Pb situa-se no município de Adrianópolis (PR), na localidade de Panelas de Brejaúvas, distante 12 km da sede do município e próxima às margens do rio Ribeira, fronteira com o Estado de São Paulo. Em 1995, após 50 anos de atividade, uma empresa mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, aproximadamente 177.000 t de resíduos de beneficiamento de Pb (Eysink, 1988; Cassiano, 2001).

Os critérios para seleção dos solos são apresentados por Barros et al. (2009). As características dos locais são apresentadas no Quadro 1.

Foram realizadas quatro coletas (22 de maio, 03 setembro e 26 de novembro de 2007, e 28 de janeiro de 2008) nos locais selecionados (Quadro 1), sendo a área estabelecida para a retirada das amostras de solo um quadrante de tamanho, aproximado, de 1,5 x 1,5 m. Os quatro quadrantes foram dispostos lado a lado, totalizando uma área de amostragem de 3 x 3 m. O objetivo das quatro coletas ao longo do tempo foi avaliar a flutuação biológica dos locais estudados frente, principalmente, às alterações nas condições climáticas. Os dados de temperatura média e precipitação, provenientes de médias diárias da região podem ser visualizados na Figura 1.

A amostragem dos solos (amostra composta por quadrante) para as análises microbiológicas foi realizada em duas profundidades: 0 a 5 cm e 5 a 10 cm. Para a obtenção da

amostra composta (aproximadamente 3 kg de solo para cada profundidade), ainda no campo, foram homogeneizadas cerca de 10 amostras simples, retiradas no interior do quadrante previamente estabelecido. Com esses procedimentos, coletaram-se 40 amostras compostas (5 locais x 2 profundidades x 4 épocas de coleta). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e colocadas em caixas de isopor com gelo para transporte até o laboratório, cuidado importante para as determinações microbiológicas.

No laboratório, parte da amostra foi seca ao ar, moída e passada em peneira de plástico de malha de 2 mm (TFSA). A umidade de campo (método gravimétrico), análise textural (método da pipeta), capacidade campo (mesa de tensão), pH em água, teores de Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ trocáveis, acidez potencial não trocável (H), teores de P disponíveis, de C orgânico e de N total foram determinados na TFSA segundo Jackson (1970), Embrapa (1997), Olsen & Sommers (1982) e UFPR (2003). Os resultados e as discussões sobre os valores desses parâmetros e sobre a qualidade dos solos com base nas características físico-químicas são apresentados por Barros et al. (2009). Os teores de metais pesados biodisponíveis (extração com solução de HNO_3 0,5 mol L^{-1} fervente) e totais (HNO_3 , HF e H_2O_2 concentrados) foram determinados seguindo os procedimentos descritos por Knudsen et al. (1986) e Lim & Jackson (1986), respectivamente. Devido a maior contaminação dos solos por Pb e sua importância na atividade biológica dos solos, os teores totais e biodisponíveis desse metal são apresentados no Q

uadro 2. Os teores totais e biodisponíveis de Cu, Ni e Zn também são apresentados no trabalho de Barros et al. (2009).

A outra porção da amostra úmida e refrigerada de solo foi passada em peneira de plástico com 2 mm de malha, procedendo-se a incubação para a contagem da população microbiana, logo após a chegada do campo, sendo esta análise realizada apenas para a profundidade de 0 a 5 cm.

Amostras, nas mesmas condições, foram usadas para estimativa da respiração microbiana (RMS) e do carbono de biomassa microbiana (CBMS) do solo, entretanto, estes parâmetros foram determinados para as profundidades de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm.

Antes da determinação do CBMS a umidade da amostra foi corrigida para 70% da capacidade de campo (CC) e foi submetida a um pré-condicionamento no escuro durante 7 dias, à temperatura de 25 ± 2 °C, mantendo-as em cubas fechadas, no mesmo ambiente, com um frasco com água e outro com NaOH 1 mol L^{-1} para absorver o CO_2 liberado do solo. A finalidade do pré-condicionamento foi estabilizar o efeito do peneiramento e do armazenamento na respiração microbiana (Grisi, 1995; Gonçalves, 1999).

2.2 Análises Microbiológicas

2.2.1 Contagem da População de Bactérias (Totais e Esporuláveis) e Fungos

A estimativa do número de bactéria (totais e esporuláveis) e fungos foi realizada por meio da contagem do número de unidades formadoras de colônias (UFC) pelo método da inoculação de suspensões diluídas de solo em meios de culturas específicos (Wollum II, 1982).

Foram preparadas diluições decimais em série (10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} para bactérias e 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} para fungos), iniciando-se com 10 g de solo na umidade de campo (massa corrigida para base seca) em erlenmeyer de 250 mL, contendo 90 mL de solução tampão fosfato, esterilizada em autoclave à 121 °C por 20 min (Ribeiro & Soares, 2002). Este procedimento originou uma solução de diluição 10^{-1} , a qual foi agitada por 30 min em agitador de movimento circular para homogeneização das amostras. Após a agitação, pipetou-se 1 mL de amostra em tubos de ensaio contendo 9 mL da solução de tampão de fosfato, originando, assim, uma solução de diluição 10^{-2} . Para as outras diluições adotou-se o mesmo procedimento. Retirou-se 0,1 mL de cada uma das diluições para inoculação em placas de petri, por meio da técnica de espalhamento com alça de Drigalsky, incubando-as a 25 ± 2 °C por 10 dias e procedendo-se duas contagens: uma a 5 dias e outra a 10 dias.

O resultado final foi o somatório das duas contagens. Para reduzir o erro experimental, todas as determinações foram feitas em triplicata. Utilizou-se o meio Thorton para as bactérias totais e esporuláveis (Parkinson et al., 1971) e Martin para os fungos (Menziés, 1965).

Para a determinação das bactérias esporuláveis as soluções diluídas foram aquecidas a 85 °C por 15 min, em banho-maria, antes da inoculação, pois tal procedimento garante que todas as bactérias na forma vegetativa sejam eliminadas, fazendo com que haja crescimento apenas daquelas que possuem a capacidade de formar esporos (Frighetto & Valarini, 2000).

O cálculo da população de bactérias (totais e esporuláveis) e fungos foi de acordo com a fórmula sugerida por Ribeiro & Soares (2002).

2.2.2 Respiração Microbiana

Cerca de 100 g de solo (base úmida) foram incubados, em quadruplicata, dentro de um recipiente hermeticamente fechado, contendo 20 mL de solução de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado, em tubo de ensaio, durante 5 dias à temperatura de 25 ± 2 °C no escuro. No sistema hermético, também foi colocado um tubo de ensaio com 10 mL de água para manter a umidade do ambiente de reação. Após o período de incubação realizou-se a titulação da amostra, adicionando-se 5 mL de BaCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que reagiu com o CO_2 liberado da respiração microbiana, formando precipitado BaCO_3 . O restante do NaOH foi quantificado pela reação com

HCl 0,05 mol L⁻¹ na presença de fenofaleína 0,1% (Anderson, 1982). O mesmo procedimento foi realizado com frasco sem amostra de solo (branco). A taxa de CO₂ capturado foi calculada segundo a expressão descrita por Anderson (1982) e Heinemeyer et al. (1989).

2.2.3 Biomassa Microbiana

A determinação do carbono de biomassa microbiana do solo (CBMS) foi por meio do método da fumigação/extração e oxidação do C orgânico pelo dicromato de K (adaptado de Vance et al., 1987 e Tate et al., 1988).

Adicionou-se 1 mL de CHCl₃ concentrado e livre de etanol diretamente sobre uma amostra pré-condicionada de 20 g de solo (base seca), a fim de se promover a fumigação por 24 h em local escuro, em temperatura de 25 ± 2 °C. O C orgânico do solo, após fumigação da amostra, foi extraído com 50 mL de solução de K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com pH ajustado entre 6,5 e 6,8, por meio de agitação durante 30 min, sendo o extrato filtrado e acondicionado.

Desse extrato, foi retirada uma alíquota de 8 mL, a qual adicionou-se 2 mL de K₂Cr₂O₇ 66,7 mmol L⁻¹, 10mL de H₂SO₄ e 5 mL de H₃PO₄ concentrados. A mistura foi aquecida em chapa térmica (temperatura de fervura) por refluxo durante 3 min até o surgimento da primeira bolha, para que se garantisse a reação de oxidação do C presente na amostra de solo. Após o resfriamento, a mistura foi titulada com Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 33 mmol L⁻¹ padronizado, na presença de difenilamina 1%. O mesmo procedimento foi realizado para amostras de solo sem a adição de CHCl₃, o que originou os dados da amostra não fumigada (representa a quantidade de C do solo que é extraída pelo K₂SO₄, enquanto que as amostras que foram fumigadas, representam o C das amostra não fumigadas mais o C da biomassa microbiana, o qual é disponibilizado pelo CHCl₃). A avaliação do CBMS foi realizada em triplicata, e para cada 10 amostras fez-se também uma prova em branco. O carbono da biomassa microbiana foi calculado segundo Tate et al. (1988).

2.3 Análise Estatística

O tratamento estatísticos dos dados foi realizado através de três métodos: i) obtenção de índice de qualidade ambiental relativo aos parâmetros microbiológicos; ii) diferenciação dos locais por meio da análise de componentes principais e; iii) análise de correlação simples (Pearson) entre os atributos microbiológicos e os teores de metais pesados e propriedades físico-químicas dos solos apresentados por Barros et al. (2009).

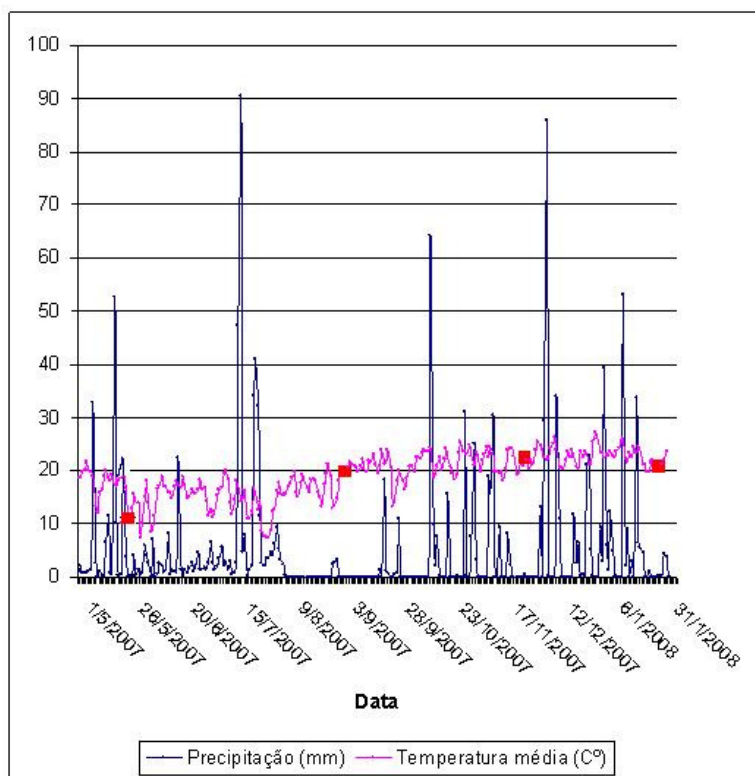
Para o primeiro método também se fez uso de componentes principais, no entanto tal análise serviu para selecionar variáveis que representassem 99% da variação total das análises microbiológicas, separadamente para cada profundidade. Com base nas variáveis selecionadas das análises microbiológicas, fez-se a standardização dos dados (valor do parâmetro – média geral dos dados/(desvio padrão)^{0,5}). Após, realizou-se a multiplicação de cada dado

estandardizado pelo peso que a variável de origem representava na primeira componente principal, a qual foi obtida de uma matriz estandardizada com as variáveis selecionadas, de cada grupo biológico, por profundidade. Feito isso, realizou-se a soma de todas as variáveis de cada grupo biológico, o que gerou um único valor por época de amostragem e local. Gerou-se então uma matriz de correlação das análises microbiológicas com as variáveis independentes estudadas, e daí, selecionaram-se as variáveis independentes que apresentavam correlação maior que 50% ($r > 0,50$). Em seguida, foram construídos gráficos de regressão linear das variáveis independentes com os índices de qualidade ambiental microbiológico (IQAMi).

O segundo método consistiu de análise multivariada por técnicas de Análises de Componentes Principais (ACP), com o objetivo de verificar quais os parâmetros microbiológicos do solo poderiam ser utilizados para diferenciar ou para indicar similaridades entre as amostras coletadas em diferentes locais, profundidades e épocas. O conjunto de métodos analíticos, cujos resultados configuram-se em uma matriz multidimensional, foi submetida à análise de ACP, que consiste de um conjunto de ferramentas estatísticas orientadas a comprimir a matriz original, sem perda de informação relevante (Geladi et al., 1989).

Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.

Local	UTM (22J)		Altitude	Classe de solo	Observações
	N-S (m) Latitude	E-W (m) Longitude			
Solo 1	7267313 S	711502 W	546 m	Neossolo Litólico	Solo de referência sob mata nativa, com teores de metais pesados supostamente naturais. Graças a grande altitude do local em relação à fábrica (diferença de cota de 380 m), não havia evidências da influência direta das atividades de mineração no solo.
Solo 2	7268164	711513	326 m	Cambissolo Háplico	Localizado em posição intermediária da encosta, representando condição onde ocorreu incorporação de rejeito grosseiro e de coloração escura no perfil de solo, devido a deposição de colúvio das áreas mais altas. Cobertura vegetal composta por grama Batatais (<i>Paspalum notatum</i>) na maior parte de sua extensão.
Solo 3	7268555	711287	165 m	Neossolo Litólico	Localizado próximo à fábrica, com grande volume de serapilheira, com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Esse local representou os solos que potencialmente receberam deposição de material particulado oriundos do processo de fusão do Pb, por meio da emissão de fumaça pelas chaminés. Solo argiloso e cobertura vegetal composta por árvores da família das leguminosas (<i>Leucaena sp.</i>) e capim-colonião (<i>Panicum maximum</i>) no sub bosque.
Solo 5	7268070	711360	316 m	Mistura de solo mais rejeito grosseiro	Pilhas de rejeitos na superfície do solo e resíduos ainda frescos visivelmente incorporados ao perfil (argiloso). A cobertura vegetal, assim como do local 2, era constituída de grama Batatais (<i>Paspalum notatum</i>), em sua maior parte, entretanto menos viçosa que no local 2.
Solo 6	7268671	711572	202 m	Neossolo Quartzarênico	Solo arenoso a esquerda e próximo a fábrica. Encontrava-se sob condições similares ao local 3, próximo a fábrica e sujeito à contaminação com Pb particulado pela deposição atmosférica. A cobertura vegetal do local 6 é de mata secundária, e as espécies preponderantes são diferentes do local 1, destacando-se samambaias (<i>Pteridium aquilinum</i>) e capim-elefante (<i>Pennisetum purpureum</i>) no sub bosque.



Fonte: Dados da Estação Experimental de Cerro Azul (distante, aproximadamente, 50 km da área de estudo), fornecidos pelo Simepar (PR).

Figura 1 - Dados de precipitação e temperatura média na região. Os pontos em vermelho representam os dias de coleta.

Quadro 2 - Teores de Pb total e biodisponível (biod.) dos solos coletados em quatro épocas do ano e em duas profundidades.

Coleta	Local	Pb			
		0 - 5 cm		5 - 10 cm	
		Total	Biod.	Total	Biod.
mg kg^{-1}					
Maio	1	464,5	420,6	475,4	290,7
	2	5761,1	4361,1	4173,4	3101,7
	3	14179,7	9467,2	17203,1	15370,5
	5	17261,5	2410,5	10345,6	1346,5
	6	734,6	472,5	903,9	534,9
Setembro	1	577,9	520,9	499,5	445,2
	2	5322,2	4779,3	4269,8	4083,9
	3	15248,3	14457,9	15406,5	15230,2
	5	19237,5	2499,0	18165,8	2868,5
	6	1301,9	859,1	871,1	552,8
Novembro	1	813,2	677,9	1283,9	723,9
	2	6269,7	4153,5	5497,5	4262,8
	3	14863,0	12796,1	8996,7	8176,9
	5	22109,3	2849,5	17887,9	2043,4
	6	788,3	698,7	1251,2	823,6
Janeiro	1	764,6	362,7	1025,8	647,0
	2	10205,8	2714,6	5885,9	3883,2
	3	17460,9	12007,5	14096,3	8438,1
	5	25190,8	1910,9	25930,3	1969,9
	6	560,1	493,6	556,5	540,6

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Indicadores Microbiológicos na Profundidade de 0 a 5 cm

O grupo das bactérias totais (BT) foi o mais abundante na contagem microbiana (Quadro 3), com número médio de propágulos viáveis variando entre 10^4 e 10^6 UFC g^{-1} de solo seco, seguidas pelas bactérias esporuláveis (BTESP) e fungos (FGS), os quais apresentaram variação entre 10^3 a 10^5 UFC g^{-1} . Comparando com os resultados do trabalho de Dias-Júnior et al. (1998), realizado no outono em área de depósito de resíduos de mineração de Zn, no estado de Minas Gerais, nota-se que a ordem de grandeza da população bacteriana foi menor (10^5 a 10^7 UFC g^{-1}), mas que a grandeza relativa a fungos foi a mesma. Entretanto, considerando-se apenas as duas áreas com maior concentração de Pb (393 e 1016 mg kg^{-1}) e Zn (10372 e 11969 mg kg^{-1}) do trabalho de Dias-Júnior et al. (1998), nota-se que os valores da população de bactérias foram menores (10^5 a 10^6 UFC g^{-1}), tornando-os mais próximos ao do presente estudo, o que indica que a atividade de mineração, em ambas as situações, causaram estresse microbiano.

Com relação à flutuação da população microbiana, nota-se que o mês de janeiro (coleta de verão), apresentou os maiores valores para os três tipos de microrganismos (Quadro 3). A temperatura média do período anterior a coleta foi superior a das demais, e também a precipitação foi abundante (Figura 1). Comparando-se maio e setembro, o primeiro mês, de forma geral, apresentou resultados inferiores, principalmente em função da menor temperatura, condição climática que, aparentemente, foi mais importante, que o efeito positivo da maior precipitação do mês de maio.

Pode-se associar que o estresse microbiano relacionado aos metais analisados foi mais evidente sob condições de inverno (setembro) e outono (maio), uma vez que, no local 2, nos meses de novembro e janeiro, e no local 3 no mês de janeiro, não se verificaram diferenças expressivas, em ordem de grandeza, na população em relação ao local 1 (Quadro 3) (referência de solo não contaminado - Quadro 1). Uma evidência da complexidade na definição da população microbiana do solo, em que outros fatores podem atenuar os efeitos deletérios dos metais pesados, é o comportamento do local 3. Apesar de possuir os maiores teores biodisponíveis de Pb (Quadro 2), este local permaneceu, em relação aos demais, em posição intermediária de população microbiana, devido suas características químicas mais favoráveis: altos valores de CTC, V% e altos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , C orgânico, N e, principalmente, K^+ e P. Segundo Biderbeck et al. (1984) o P, assim como o N, pode oferecer melhor condição de sobrevivência aos microrganismos heterotróficos, pois tem efeito estimulador na taxa de decomposição de resíduos. A maior qualidade físico-química do local 3 ficou demonstrada na análise de componentes principais (ACP) no trabalho de Barros et al. (2009).

As mesmas condições que favoreceram a população de BT, também foram importantes para o crescimento de FGS e BTESP (Quadro 3) (coeficientes de correlação (r) entre BT e FGS e BTESP = $0,75^{***}$ e $0,86^{***}$, respectivamente). A percentagem de BESP% (Quadro 3) foi expressivamente maior nos locais 2, 3 e 5, no mês de menor temperatura (maio - Figura 1) os quais apresentaram maiores teores totais e biodisponíveis de Pb (Quadro 2), confirmando que o estresse microbiano por metais pesados foi mais expressivo sob condições ambientais adversas (“estresse duplo”). O estresse provocado por metais pesados induz à variação da população de bactérias em favor dos organismos esporuláveis, que são mais resistentes (Duxbury & Bicknell, 1983).

Segundo Mergeay (1995) o acúmulo de metais pesados muda a relação FGS/BT, favorecendo os fungos, que são mais resistentes a toxidez desses elementos. Contudo, no presente estudo (Quadro 3), esse parâmetro não foi um bom bioindicador, uma vez que, os coeficientes de correlação com os teores de metais pesados foram baixos e não significativos (Quadro 4). Os fungos são mais adaptados a pH menores que 5,0 e as bactérias, a valores de pH entre 6 e 8 (Brandão (1992); Moreira & Siqueira, 2002). No presente estudo, os valores de pH da camada de 0 a 5 cm, embora na maioria próximos à neutralidade, variaram de 5,3 a 7,8 (Barros et al., 2009). A relação FGS/BT, possivelmente, seria mais sensível à contaminação com metais pesados sob condições químicas similares dos solos.

Os coeficientes de correlação entre a população microbiana e os teores totais e biodisponíveis de Pb, tomando todas as coletas, foram baixos e não significativos (Quadro 4). Contudo, quando se considera apenas os meses de coleta com menor temperatura (Figura 1), as correlações foram mais expressivas: 1) coleta em maio e setembro (10 observações): Pb total e BTESP= $0,67^*$; 2) coleta apenas em maio (5 observações): Pb total e BT= $-0,77$, Pb total e FGS= $-0,70$, Pb total e BTESP= $0,95^*$, Pb biodisponível e RMS1= $0,71$. Esses dados confirmam que condições ambientais desfavoráveis tornam o efeito de estresse de metais pesados no solo mais expressivo sobre a população microbiana. A maior evidência desse comportamento é a correlação de $0,95^*$ entre teores de Pb total e a classe de bactérias mais resistentes (BTESP) no mês de menor temperatura média (maio).

Quadro 3 - Análises microbiológicas da camada de 0 a 5 cm dos solos⁽¹⁾.

Coleta	Local	Contagem Microbiana					Respiração Microbiana		CBMS	CBMS%	qCO ₂ a	qCO ₂ b
		BT	BTESP	FGS	BESP%	FG/BT	RMS1	RMS2				
		UFC g ⁻¹ SS					mg C-CO ₂ kg ⁻¹ SS h ⁻¹		mg C kg ⁻¹ SS			
Maio	1	9,52	2,78	0,89	2,92	0,009	0,79	0,58	nd	nd	nd	nd
	2	0,80	0,74	0,05	9,25	0,006	0,71	0,46	nd	nd	nd	nd
	3	2,70	8,94	0,24	33,11	0,009	1,31	0,78	nd	nd	nd	nd
	5	0,76	2,16	0,24	28,42	0,032	0,13	0,14	nd	nd	nd	nd
	6	6,66	4,64	1,70	6,97	0,026	0,51	0,34	nd	nd	nd	nd
Setembro	1	15,86	1,17	0,69	0,74	0,004	1,49	1,19	571,6	0,98	2,60	2,08
	2	6,79	1,06	1,26	1,56	0,019	1,29	1,05	426,6	0,83	3,03	2,46
	3	3,58	0,20	1,53	0,56	0,043	0,71	0,55	366,6	0,73	1,94	1,49
	5	0,91	1,60	0,29	17,58	0,032	0,17	0,14	257,2	0,97	0,67	0,53
	6	0,42	0,02	1,30	0,48	0,310	0,16	0,13	86,9	0,44	1,84	1,54
Novembro	1	1,97	1,07	0,73	5,43	0,037	1,11	0,84	873,0	1,63	1,27	0,96
	2	2,07	0,66	2,91	3,18	0,141	1,37	1,06	803,0	1,60	1,70	1,32
	3	0,27	0,34	0,34	12,39	0,124	0,37	0,31	296,5	0,60	1,25	1,06
	5	1,51	1,08	0,52	7,16	0,034	0,07	0,07	383,0	2,77	0,18	0,17
	6	0,88	0,06	2,75	0,65	0,314	0,12	0,12	181,2	1,12	0,67	0,67
Janeiro	1	34,53	64,94	23,54	18,81	0,068	1,67	1,44	1158,4	1,42	1,44	1,24
	2	56,72	77,05	10,70	13,58	0,019	1,84	1,64	877,1	2,08	2,10	1,87
	3	37,37	15,08	9,52	4,03	0,025	0,75	0,61	690,4	1,20	1,08	0,88
	5	10,30	14,60	1,15	14,17	0,011	0,29	0,25	903,2	4,65	0,32	0,28
	6	23,96	9,54	8,72	3,98	0,036	0,36	0,31	521,6	1,95	0,69	0,59

⁽¹⁾ BT: Bactérias Totais (valores de unidades formadoras de colônia elevados a 10⁵); BTESP: Bactérias Esporuláveis (valores de unidades formadoras de colônia elevados a 10⁴); BESP%: Percentagem de Bactérias Esporuláveis em relação à BT; FG/BT: Relação entre Fungos e Bactérias; FGS: Fungos (valores de unidades formadoras de colônia elevados a 10⁴); RMS: Respiração Microbiana do solo: 1 - durante o período de 5 dias, 2 - durante o período de 10 dias; CBMS: Carbono de Biomassa Microbiana do Solo; CBMS%: percentagem de carbono de biomassa microbiana em relação ao carbono orgânico total do solo (teores de C orgânico total do solo apresentados por Barros et al., 2009); qCO₂a: Quociente Metabólico 1 - período de 5 dias; qCO₂b: Quociente Metabólico 2 - período de 10 dias. SS - Solo Seco. nd - parâmetro não determinado por problemas analíticos com as amostras na coleta do mês de maio.

Quadro 4 - Correlação entre as variáveis microbiológicas com atributos físicos e químicos na profundidade de 0 a 5 cm⁽¹⁾.

	BT	BTESP	FGS	BESP%	FG/BT	RMS1	RMS2	CBMS	CBMS%	qCO2a	qCO2b
Pb Total	-0,07	-0,07	-0,27	0,4	-0,39	-0,40	-0,39	-0,05	0,48°	-0,47°	-0,48°
Cu Total	0,23	-0,02	0,03	0,05	-0,28	-0,18	-0,18	0,02	0,04	-0,21	-0,22
Ni Total	0,52*	0,41	0,41	0,30	-0,38	0,29	0,31	0,44	0,03	-0,01	-0,01
Zn Total	-0,20	-0,09	-0,27	0,43	-0,29	-0,45	-0,44	0,08	0,80***	-0,60*	-0,61*
Pb Biodisp.	-0,04	-0,18	-0,14	-0,12	-0,15	-0,09	-0,11	-0,2	-0,31	0,12	0,09
Cu Biodisp.	0,03	-0,16	-0,05	-0,15	-0,12	-0,12	-0,13	-0,17	-0,33	0,06	0,03
Ni Biodisp.	0,00	-0,12	0,00	-0,13	-0,17	0,07	0,04	-0,05	-0,41	0,22	0,18
Zn Biodisp.	-0,27	-0,19	-0,35	0,46°	-0,36	-0,52*	-0,51°	-0,12	0,51*	-0,58*	-0,60*
CC	0,51°	0,48°	0,45°	0,03	-0,28	0,87***	0,86***	0,55*	-0,35	0,65**	0,65**
Umidade	0,65**	0,64**	0,54*	0,07	-0,33	0,96***	0,97***	0,58*	-0,23	0,77***	0,78***
Areia	-0,36	-0,3	-0,29	0,15	0,20	-0,83***	-0,81***	-0,42	0,44	-0,75***	-0,74**
Argila	0,53*	0,48°	0,51°	0,04	-0,24	0,82***	0,82***	0,54*	-0,37	0,60*	0,60*
Silte	0,09	0,03	-0,02	-0,36	-0,14	0,73**	0,69**	0,22	-0,45°	0,83***	0,81***
pH	0,09	0,21	-0,03	0,57*	-0,66**	0,14	0,15	0,26	0,40	-0,10	-0,11
H⁺	-0,01	-0,17	-0,01	-0,35	0,01	0,23	0,18	0,21	-0,28	0,16	0,13
Ca²⁺	0,47°	0,25	0,34	-0,05	-0,33	0,54*	0,53*	0,40	-0,27	0,39	0,37
Mg²⁺	0,56*	0,54*	0,45*	0,09	-0,30	0,92***	0,91***	0,70**	-0,12	0,51°	0,51°
S	0,50°	0,31	0,37	-0,02	-0,35	0,62*	0,61*	0,47°	-0,25	0,42	0,40
CTC	0,47°	0,26	0,35	-0,08	-0,32	0,62*	0,60*	0,47°	-0,28	0,42	0,40
V	0,21	0,26	0,08	0,52	-0,74°	0,34	0,34	0,43	0,31	0,05	0,02
CO	0,38	0,37	0,53*	0,13	-0,36	0,78***	0,76***	0,58*	-0,36	0,56*	0,53*
N	0,40	0,39	0,38	0,02	-0,26	0,84***	0,82***	0,54*	-0,37	0,64*	0,62*
C/N	-0,13	-0,18	-0,1	0,19	-0,21	-0,60*	-0,58*	-0,14	0,57*	-0,70**	-0,70**

⁽¹⁾ Os valores dos atributos físico-químicos são apresentados por Barros et al. (2009). *** coeficiente de correlação (r) significativo ao nível de 0,1 % de probabilidade; ** r significativo ao nível de 1 % de probabilidade; * r significativo ao nível de 5 % de probabilidade; ° r significativo ao nível de 10 % de probabilidade.

A respiração microbiana do solo (RMS) para a profundidade de 0 a 5 cm para os locais 1 e 2 (Quadro 3) manteve-se próximas, assim como a dos locais 5 e 6. Na ACP com base nas características físico-químicas, os locais 1 e 2 foram dispostos em um mesmo grupo, refletindo a similaridade das amostras (Barros et al., 2009). A RMS2 foi pouco inferior a RMS1, devido, provavelmente, a redução na disponibilidade de O₂. Como observado para a população microbiana verificou-se menor intensidade de RMS para o mês de maio e maior para o de janeiro, devido às condições diferentes de umidade do solo (r entre umidade e RMS1 e RMS2 = 0,96*** e 0,97*** respectivamente) e temperatura (Figura 1). Resultados semelhantes foram observados por Linn & Doran (1984), Barros et al., (1995) e Adachi et al. (2006).

Espindola et al. (2001) trabalharam com respiração e biomassa microbiana de um Planossolo, sem adição de contaminantes e coberto por grama-batatais (*Paspalum notatum*), da baixada Fluminense e obtiveram resultados da ordem de 1,8 para o período de verão e 1,3 mg C-CO₂ kg⁻¹ SS h⁻¹ para inverno. Comparando-se com o local 5, que também possui grama-batatais como cobertura, a RMS1 foi muito inferior, fato que deve ter ocorrido pela grande quantidade de resíduos grosseiros do beneficiamento de Pb na superfície e incorporado ao solo (Quadro 1), o que prejudicou a estruturação e diluiu as frações coloidais do solo (argila e matéria orgânica). Barros et al. (2009) utilizaram a ACP e concluíram que as amostras do local 5 apresentaram muito baixa qualidade físico-química. Os coeficientes de correlação entre a RMS1 e a RMS2 com os teores de argila e de C orgânico foram significativos (Quadro 4). A atividade microbiana também foi dependente dos teores de nutrientes do solo (r entre RMS1 e RMS2 com soma de bases (S) = 0,92 *** e 0,91***, respectivamente, e com teor de N total = 0,84*** e 0,82***, respectivamente).

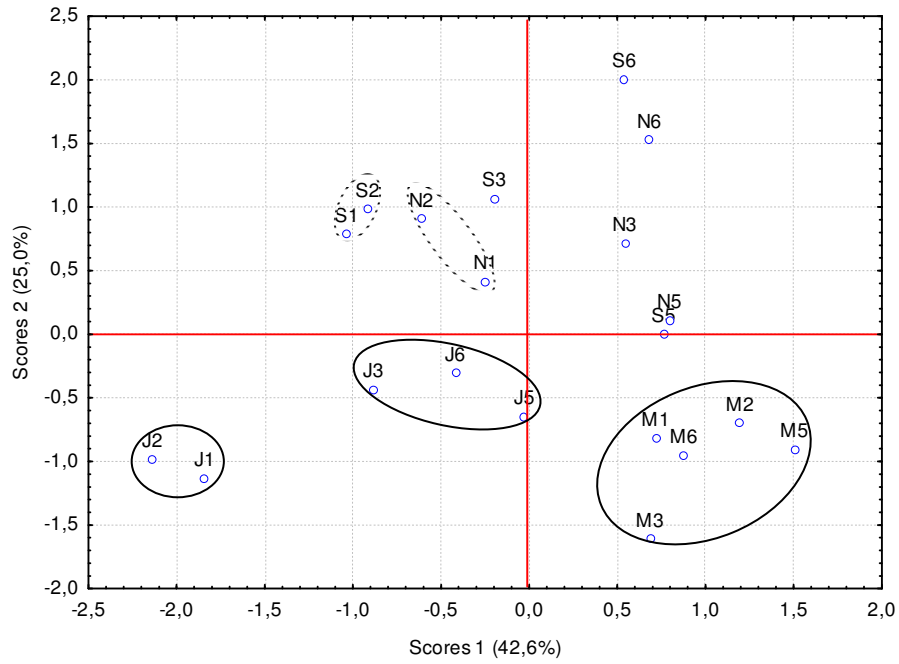
Observou-se que o local 1 (referência) apresentou os maiores valores de Carbono de Biomassa Microbiana do Solo (CBMS) (Quadro 3), e que, de forma geral, os valores da CBMS, aumentaram com a proximidade do verão. Essa flutuação estacional da CBMS também foi observada por outros autores (Adachi et al., 2006). O local 3, também com cobertura arbórea, características físicas semelhantes e com maior fertilidade que o local 1 (Barros et al., 2009), apresentou valores da CBMS sistematicamente inferiores (Quadro 3). De acordo com o trabalho de Min Liao et al. (2006), teores de Pb acima de 500 mg kg⁻¹ (extração nítrica/clorídrica) causam declínio significativo no CBMS. Os teores de Pb extraído com HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ (biodisponível) do local 3 variaram de 9467 a 14457 mg kg⁻¹ (Quadro 2). Outros estudos mostraram que altas concentrações de metais pesados diminuem o CBMS (Fliebbach et al., 1994; Barajas et al., 1999).

De acordo com Cerri et al. (1992) e De-Polli e Guerra (1999) a biomassa microbiana contém, em média, 2 a 5 % do carbono orgânico do solo (parâmetro CBMS% – Quadro 3). Nota-se que a maior parte das amostras apresentou CBMS% abaixo deste intervalo, mesmo com a alta fertilidade da maioria das amostras (Barros et al., 2009).

O gráfico gerado da Análise por Componentes Principais (ACP) explica 67,6% do comportamento microbiológico (10 variáveis), tomadas as componentes 1 e 2 (Figura 2). Nota-se que três grupos distintos foram formados basicamente em função do mês de coleta, com exceção dos meses de novembro e setembro, os quais se misturaram na parte superior do gráfico (Figura 2a). Com isso, percebe-se que as variáveis microbiológicas são muito mais suscetíveis às variações climáticas do que à qualidade do solo. As amostras coletadas em maio formaram um grupo bastante homogêneo no quadrante direito inferior do gráfico de “scores”.

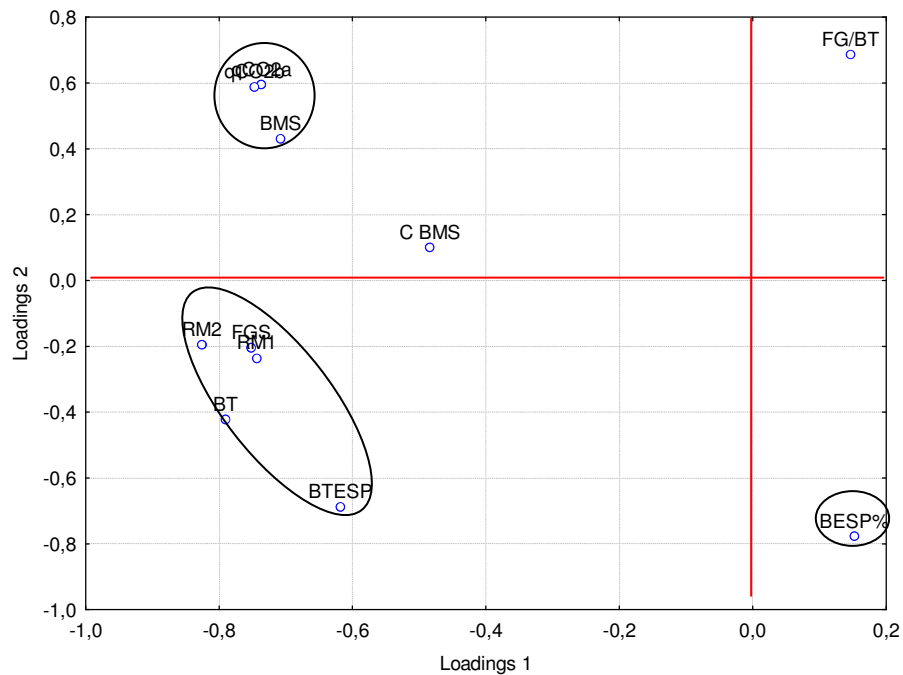
As variáveis que proporcionaram a separação destes grupos podem ser visualizadas na Figura 2b, em função da posição similar das variáveis microbiológicas nos quadrantes do gráfico de “loadings” e das amostras no gráfico de “scores” (Figura 2a). A formação do grupo amostras coletadas em maio foi influenciado principalmente pela percentagem de bactérias esporuláveis (BTESP%), a qual foi muito superior nesta coleta (Quadro 3). Já a respiração e a população microbiana do solo (BT, BTESP e FGS) (Figura 2b e Quadro 3), foram as variáveis mais importantes para o agrupamento das amostras do mês de janeiro no quadrante inferior esquerdo do gráfico de “scores” (Figura 2a). As amostras dos locais 1 e 2 em janeiro, em função dos maiores valores para tais parâmetros, formaram um grupo distinto.

A dispersão das amostras coletadas em setembro e novembro, no lado superior do gráfico de “scores” (Figura 2a), foi influenciada, principalmente, pelos quocientes metabólicos e pelo CBMS, e sua respectiva percentagem de carbono (Figura 2b). As condições ambientais dos meses de setembro e novembro (temperatura e precipitação) foram mais próximas em relação às demais coletas (Figura 1) o que impossibilitou uma separação mais clara entre estes dois meses de amostragem.



a)

Nota: A letra representa o mês de coleta e o número o local. M: Maio; S: Setembro; N: Novembro; J: Janeiro.



b)

Figura 2 - Análise de Componente Principal dos dados microbiológicos da camada de 0 a 5 cm: valores de “scores” para as amostras analisadas e formação de grupos de amostras semelhantes (a) e valores de “loadings” para as variáveis levando-se em consideração as componentes principais 1 e 2.

Tomando-se os valores médios dos Índices de Qualidade Ambiental Microbiológico (IQAMi) das amostras, tem-se a seqüência para época de amostragem (Quadro 5): janeiro > novembro > setembro > maio. Apesar do grande efeito climático sobre os parâmetros

microbiológicos, com base nos valores do IQAMi, com a média das épocas de coleta foi possível estabelecer a seguinte ordem decrescente de qualidade entre os locais: 1 > 2 > 3 ~ 5 > 6. O local 1 representa um ambiente mais preservado, o que justificou sua escolha como referência para a área estudada. Esperava-se que o local 6 apresentasse maior desempenho em função de seus menores teores de Pb (Quadro 2). Entretanto, seu menor IQAMi, possivelmente, refletiu a sua pior qualidade físico-química, determinada na análise de ACP (Barros, et al., 2009). Os menores IQAMi dos locais 3 e 5, em relação a referência, devem-se, respectivamente: maiores teores de Pb biodisponíveis (Quadro 2) e; grande ocorrência de rejeitos do tamanho areia no perfil do solo, o que diluiu os colóides do solo (teor de argila variando de 41 a 144 g kg⁻¹ entre as épocas de coleta - Barros et al., 2009).

As variáveis físicas que possuem comportamento mais linear com o IQAMi para a profundidade de 0 a 5 cm (Quadro 6) são a umidade (R² = 0,72), seguida do teor argila (R²= 0,60), e da capacidade de campo (R²= 0,59). Em relação às variáveis químicas tem-se o Mg trocável (R²= 0,87), N total (R²= 0,58) e C orgânico (R²= 0,51). Os coeficientes de determinação entre IQAM e os teores de Pb total e biodisponíveis foram insignificantes (Quadro 6). Mesmo que o solo contenha uma alta quantidade de metais pesados, e que esses elementos apresentam efeito negativo sobre a qualidade microbiológica, as características físicas e químicas do ambiente são fundamentais para a manutenção do equilíbrio microbiológico. Ao subtrair as amostras do local 6 (solo arenoso) das regressões lineares entre IQAMi e teor de Pb total o valor de R² aumenta de 0,112 para 0,96 ($y = -1169,4x + 36123$).

Quadro 5 - Valores de Índices de Qualidade Ambiental Micobiológicos para a camada de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm.

Local	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro	Média
0 a 5 cm					
1	3,3	26,9	32,0	55,4	29,4
2	1,5	21,0	30,8	52,3	26,4
3	3,8	16,0	11,9	32,3	16,0
5	0,7	9,7	13,1	33,3	14,2
6	2,5	5,4	7,1	23,0	9,5
5 a 10 cm					
1	22,5	24,9	24,7	24,6	24,2
2	22,7	25,1	32,0	24,1	25,9
3	22,7	23,0	23,2	22,9	23,0
5	22,8	22,8	22,2	22,7	22,6
6	22,5	23,4	23,9	22,6	23,1

Quadro 6 – Regressão linear entre as características físicas e químicas de maior correlação com as variáveis microbiológicas com a média (épocas de amostragem) do Índice de Qualidade Ambiental Microbiológico da camada de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm dos solos.

Variável	Equação	R ²
0 a 5 cm		
Pb total (mg kg ⁻¹)	$y = -357,31x + 15781$	0,112
Capacidade de Campo (%)	$y = 2,4294x - 2,7657$	0,596
Umidade (%)	$y = 1,7889x - 4,5545$	0,721
Teor de argila (g kg ⁻¹)	$y = 1,8429x - 3,1394$	0,603
Teor de Mg (cmol _c kg ⁻¹)	$y = 0,2654x - 2,1378$	0,871
Carbono Orgânico (g kg ⁻¹)	$y = 1,6643x - 9,4978$	0,506
N total (g kg ⁻¹)	$y = 0,2909x - 1,1506$	0,577
5 a 10 cm		
Pb total (mg kg ⁻¹)	$y = -2899,9x + 76611$	0,249
Capacidade de Campo (%)	$y = 6,6194x - 132,54$	0,474
Umidade (%)	$y = 8,3598x - 174,66$	0,551
Teor de silte (g kg ⁻¹)	$y = 9,3653x - 197,67$	0,732
Teor de Mg (cmol _c kg ⁻¹)	$y = 1,0976x - 23,756$	0,537
Soma de bases (cmol _c kg ⁻¹)	$y = 6,665x - 142,42$	0,564
CTC total (cmol _c kg ⁻¹)	$y = 6,9063x - 145,26$	0,534
C orgânico (g kg ⁻¹)	$y = 7,1192x - 139,05$	0,361
N total (g kg ⁻¹)	$y = 1,357x - 28,831$	0,465

3.2 Indicadores Microbiológicos na Profundidade de 5 a 10 cm

No Quadro 7 têm-se os resultados das análises microbiológicas na profundidade de 5 a 10 cm. Os dados das análises físicas e químicas dessa camada também são apresentados por Barros et al. (2009). Devido, principalmente, as condições químicas mais desfavoráveis verificou-se na profundidade de 5 a 10 cm menor atividade microbiana em relação à camada mais superficial dos solos: menores valores de CBMS, RMS1 e RMS2.

A camada de 5 a 10 cm está menos sujeita a variação de umidade e temperatura em função de época de amostragem, o que resultou em parâmetros microbiológicos mais uniformes, sem incremento da atividade na coleta em janeiro, conforme observado para a camada de 0 a 5 cm. Existe alta correlação entre as características físicas e químicas obtidas para as profundidades 0 a 5 cm e 5 a 10 cm: Pb total x Pb total - 0,98^{***}; Cu total - 0,99^{***}; Ni total - 0,99^{***}; Zn total - 0,97^{***}; Pb biodisponível - 0,97^{***}; Cu biodisponível - 0,98^{***}; Ni biodisponível - 0,99^{***}; Zn biodisponível - 0,99^{***}; capacidade de campo - 0,97^{***}; Teor de argila - 0,97^{***}; pH - 0,91^{***}; Ca²⁺ - 0,93^{***}; Mg²⁺ - 0,83^{***}; CTC total - 0,93^{***}; C orgânico - 0,84^{***}; N total - 0,97^{***}.

Quadro 7 - Análises microbiológicas da camada de 5 a 10 cm dos solos⁽¹⁾.

Coleta	Local	Respiração Microbiana		CBMS	CBMS%	qCO ₂ a	qCO ₂ b
		RMS1	RMS2	mg C kg ⁻¹ SS			
		mg C-CO ₂ kg ⁻¹ SS h ⁻¹					
Maio	1	0,20	0,14	nd	nd	nd	nd
	2	0,27	0,17	nd	nd	nd	nd
	3	0,26	0,18	nd	nd	nd	nd
	5	0,32	0,19	nd	nd	nd	nd
	6	0,18	0,13	nd	nd	nd	nd
	Setembro	1	0,52	0,44	260,6	0,56	1,99
2		0,56	0,47	266,7	0,58	2,08	1,76
3		0,17	0,13	218,9	0,56	0,78	0,59
5		0,14	0,13	262,4	1,41	0,52	0,50
6		0,07	0,06	44,3	0,72	1,56	1,33
Novembro		1	0,70	0,58	663,0	1,46	1,05
	2	2,57	1,47	457,1	1,05	5,62	3,21
	3	0,19	0,15	218,3	0,67	0,88	0,71
	5	0,05	0,04	667,1	4,38	0,08	0,06
	6	0,08	0,07	37,1	0,43	2,27	1,87
	Janeiro	1	0,60	0,52	480,2	0,82	1,26
2		0,51	0,44	569,8	1,35	0,90	0,76
3		0,21	0,16	421,6	1,03	0,50	0,38
5		0,09	0,10	186,1	0,82	0,49	0,51
6		0,14	0,10	406,5	3,28	0,34	0,25

⁽¹⁾ nd - parâmetro não determinado por problemas analíticos com as amostras na coleta do mês de maio.

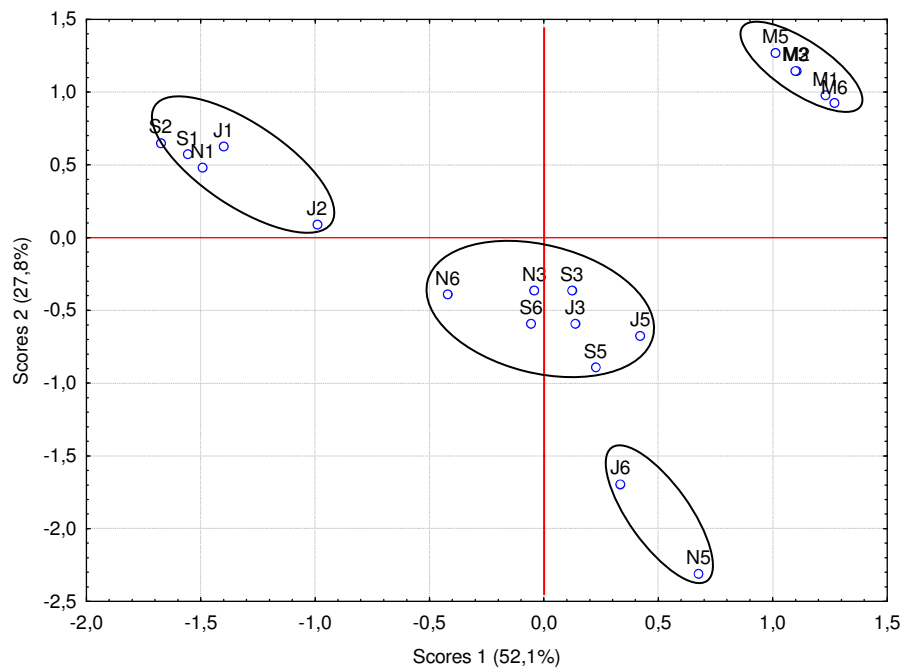
Portanto, podem-se fazer as mesmas associações entre a atividade microbiológica e as características de solo e épocas de amostragem. Por exemplo, o local 6, com menores teores de argila (Barros et al., 2009), também apresentou a menor atividade microbiológica na camada de 5 a 10 cm.

Analisando-se a ACP para as análises microbiológicas para a profundidade de 5 a 10 cm, em que os dois primeiros componentes principais explicaram 87,4% da variância dos dados originais, verificou-se grande dispersão das amostras, sem a formação de grupos por amostras e épocas de coleta. Os altos valores de RMS (RMS1 e RMS2) para o local 2 ocorrida em novembro (Quadro 7), provocou o isolamento do ponto N2 no gráfico de “scores”, o que dificultou a formações de grupos. Portanto, realizou-se nova ACP sem essa amostra (Figura 3). Com base nesta ACP, que explicou 79,9 % da variação, observa-se que a formação de grupos por mês de coleta não é tão clara quanto para as análises microbiológicas da superfície, o que deve-se, provavelmente, à menor oscilação de umidade e temperatura da camada de 5 a 10 cm com as estações do ano.

O grupo formado pelas amostras de S1, N1, J1 e S2 (Figura 3a) foi separado em função dos maiores valores de respiração (RMS1 e RMS2) e quociente da atividade metabólica ($q\text{ CO}_2$ a,b) (Quadro 7 e Figura 3b). Conforme discutido para a profundidade de 0 a 5 cm, estes solos apresentam melhores condições ambientais para o desenvolvimento microbiológico [local 1 – menores teores e local 2 teores intermediários de Pb (Quadro 2), e características físicas e químicas adequadas (Barros et al., 2009)]. As amostras do mês de maio formaram um grupo homogêneo, principalmente, devido aos menores valores de RMS.

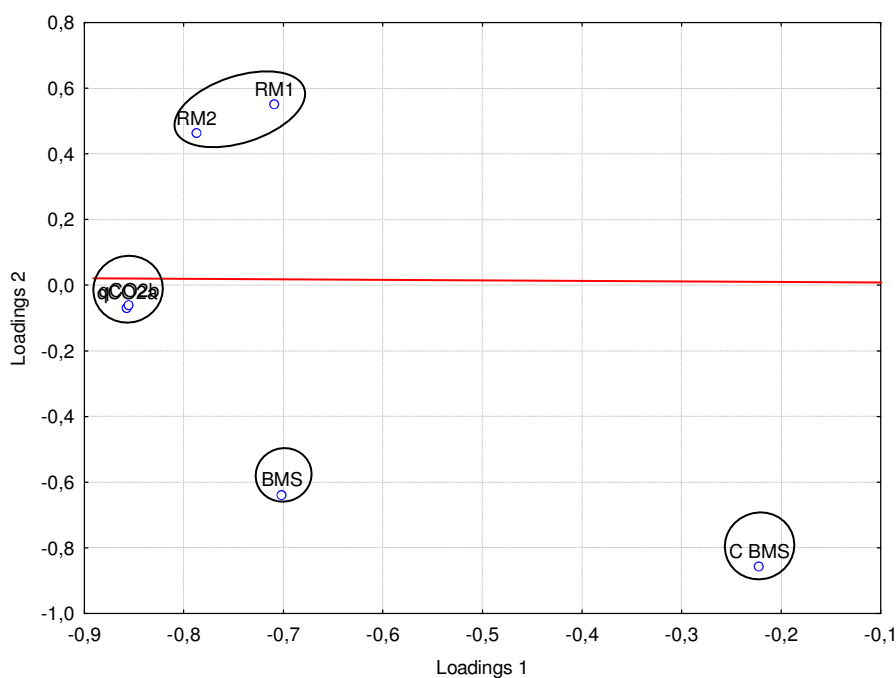
A variação do IQAMi de 5 a 10 cm dentro de um mesmo mês de coleta, foi muito inferior às oscilações verificadas para 0 a 5 cm (Quadro 5), o que indica menor capacidade de estratificação de qualidade ambiental quando se estuda camadas sub-superficiais de solo.

As relações entre o IQAMi e as variáveis físicas e químicas na camada de 5 a 10 cm foram semelhantes às apresentadas para a profundidade de 0 a 5 cm (Quadro 6). No que diz respeito aos metais pesados, também não se verificou ajuste na análise de regressão linear entre os teores de Pb com o IQAMi na camada de 5 a 10 cm (baixo valor de R^2), mesmo com a exclusão da amostra 6.



a)

Nota: A letra representa o mês de coleta e o número o local. M: Maio; S: Setembro; N: Novembro; J: Janeiro.



b)

Figura 3 - Análise de Componente Principal dos dados microbiológicos da camada de 5 a 10 cm: valores de “scores” para as amostras analisadas e formação de grupos de amostras semelhantes (a) e valores de “loadings”, sem a coleta de novembro para o local 2 (N2), para as variáveis levando-se em consideração as componentes principais 1 e 2.

4 CONCLUSÃO

1. A população e a atividade microbiana do solo (fungos e bactérias) foram fortemente influenciadas pela condição climática, com maiores valores dos parâmetros biológicos no mês de janeiro e separação de grupos de amostras por análise por componentes principais (ACP) em função da época de amostragem. Possivelmente, as condições mais favoráveis de temperatura e umidade, aliadas a alta fertilidade dos solos, tornaram menos expressivo o efeito prejudicial dos metais pesados analisados. Contudo, nos mês de maior estresse climático para os organismos (maio), solos com maiores teores de Pb apresentaram menor população e atividade microbiana, ou seja, nessas condições as bactérias e fungos foram bons indicadores de qualidade de solo.

2. A maior proporção de bactérias esporuláveis nos solos mais contaminados por Pb no mês mais frio (correlação de 0,95* para maio) pode ser interpretada como mecanismo de resistência desses organismos.

3. O índice de qualidade ambiental microbiológica (IQAMi) na camada de 0 a 5 cm foi mais eficiente que a ACP na separação dos locais contaminados com metais pesados: os valores decresceram em sentido oposto ao aumento nos teores de Pb dos solos. Já na profundidade de 5 a 10 cm a ACP foi mais eficiente para esse propósito.

5 LITERATURA CITADA

- ACCIOLY, A.M.A. & SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. Tópicos em Ciência do Solo, 1:299-351, 2000.
- ADACHI, M.; BEKKU, Y.S.; RASHIDAH, W.; OKUDA, T. & KOIZUMI, H. Differences in soil respiration between different tropical ecosystems. Applied Soil Ecology, 34:258-265, 2006.
- ANDERSON, J.P.E. Soil respiration. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. ed. Methods of soil analysis, part 2. Chemical and microbiological properties. 2.ed. Madison, Soil Science Society of American, 1982. p. 831-871.
- BARAJAS, A.M.; GRACE, C.; ANSOARENA, J.; DENDOOVEN, L. & BROOKES, P.C. Soil microbial biomass and organic C in a gradient of zinc concentrations in soils around a mine spoil tip. Soil Biol. Bioch., 31:867-876, 1999.
- BARROS, N.; GOMEZORELLANA, I.; FEIJOO, S. & BALSAL, R. The effect of soil-moisture on soil microbial activity studied by microcalorimetry. Thermoch. Acta, 249:161-168, 1995.
- BARROS, Y.J. et al. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Avaliações físicas e químicas. R. Bras. Ci. Solo, enviado para avaliação - 2009.
- BIDERBECK, V.O.; CAMPBELL, C.A. & ZENTHEN, R.P. Effect of crop rotation and fertilization on some biological properties of a loam in southwestern Saskatchewan. Can. J. Soil Sci., 64:355-367, 1984.
- BRANDÃO, E.M. Os componentes da comunidade microbiana do solo. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M. & NEVES, M.C.P. eds. Microbiologia do solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p.1-16.
- CARDOSO, E.J.B.N. Ecologia microbiana do solo. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M. & NEVES, M.C.P. eds. Microbiologia do Solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p.33-39.
- CASSIANO, A.M. Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SP-PR): estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de PB-Ag. São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, 2001. 159p. (Tese de Doutorado)
- CERRI, C.C.; ANDREUX, F. & EDUARDO, B.P. O ciclo do carbono no solo. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M. & NEVES, M.C.P. eds. Microbiologia do solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p.73-90.
- CHAUDRI, A.M.; McGRATH, S.P. & GILLER, K.E. Metal tolerance of isolates *Rhizobium leguminosarum* biovar trifolli from soil contaminated by past applications of sewage sludge. Soil Biol. Bioch., 24:83-88, 1992.
- CHEW, I.; OBBARD, J.P. & STANFORTH, R.R. Microbial cellulose decomposition in soils from a rifle range contaminated with heavy metals. Environ. Pollution, 111:367-375, 2001.
- DE-POLLI, H. & GUERRA, J.G.M. C, N e P na biomassa microbiana do solo. In: SANTOS, G.de A. & CAMARGO, F.A.O. eds. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Gênese, 1999. p.389-412.
- DIAS-JÚNIOR, H.E.; MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. & SILVA, R. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. R. Bras. Ci. Solo, 22:631-640, 1998.
- DICK, R.P.; BREAKWILL, D. & TURCO, R. Soil enzyme activities and biodiversity measurements as integrating biological indicators. In: DORAN, J.W. & JONES, A.J. eds. Handbook of Methods for Assessment of Soil Quality. Madison, Soil Science Society of America Specific Publications, 1996. p. 242-272.

- DOELMAN, P.; JANSEN, E.; MICHELS, M. & TIL, van M. Effects of heavy metals in soil on microbial diversity and activity as shown by the sensitivity-resistance index, an ecologically relevant parameter. *Biol. Fertility Soils*, 17:177- 184, 1994.
- DUXBURY, T & BICKNELL, B. Metal-tolerant bacterial populations from natural and metal-polluted soils. *Soil Biol. Bioch.*, 15:243-250. 1983.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa - CNPS, 1997. 209p.
- ESPINDOLA, J.A.A.; ALMEIDA D.L.; GUERRA, J.G.M. & SILVA, E.M.R. Flutuação sazonal da biomassa microbiana e teores de nitrato e amônio de solo coberto com *Paspalum notatum* em um agroecossistema. *Floresta e Meio Ambiente*, 8:104 - 113, 2001.
- EYSINK, G.G.J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Igunde-Cananéia. *Revista CETESB de Tecnologia*, 2:6-13, 1988.
- FLIEBBACH, A.; MARTENS, A. & REBER, H.H. Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage-sludge. *Soil Biol. Bioch.*, 26:1201-1205, 1994.
- FRIGHETTO, R. T. S. & VALARINI, P. J. Indicadores biológicos e bioquímicos da qualidade do solo. Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 2000. 118p.
- GELADI, P.; ISAKSSON, H.L.; LINDQVIST, WOLD, S. & ESBENSEN, K. Principal component analysis of multivariate images. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, 5: 209–220, 1989.
- GRISI, B.M. Biomassa e a atividade de microrganismos do solo: revisão metodológica. *R. Nord. Biol.*, 10:1-22, 1995.
- HASSEN, A.; JEDIDI, N.; CHERIF, M.; M'HIRI, A.; BOUDABOUS, A. & VAN CLEEMPUT, O. Mineralization of nitrogen in a clayey loamy soil amended with organic wastes enriched with Zn, Cu and Cd. *Bioresource Tech.*, 64:39-45, 1998.
- HEINEMEYER, O.; INSAM, H.; KAISER, E.A. & WALENZIK, A. Soil microbial biomass and respiration measurements: an automated technique based on infra-red gas analysis. *Plant Soil*, 116: 191-195.1989.
- HIRSCH, P.R.; JONES, M.J.; McGRATH, S.P. & GILLER, K.E. Heavy metals from past applications of sewage sludge the genetic diversity of *Rhizobium leguminosarum* biovar trifolii populations. *Soil Biol. Bioch.*, 25:1485-1490, 1993.
- JACKSON, M.L. Análisis química de suelos. 2.ed. Barcelona, Ediciones Omega, 1970. p. 254-267.
- KNUDSEN, D.; PETERSON, G.A. & PRATT, P.F. Lithium, sodium, and potassium. In: PAGE, A.L., ed. *Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.225-246.
- LANDMEYER, J.E.; BRADLEY, P.M. & CHAPELLE, F.H. Influence of Pb on microbial activity in Pb-contaminated soils. *Soil Biol. Bioch.*, Oxford, 25:1465-1466, 1993.
- LEE, I.S.; KIM, O.K.; CHANG, Y.Y.; BAE, B.; KIM, H.H. & BAEK, K.H. Heavy metal concentrations and enzyme activities in soil from a contaminated Korean shooting range. *J. Biosci. Bioeng.*, 94:406–411. 2002.
- LIAO, M.; CHEN, C.L. & HUANG, C.Y. Effect of heavy metals on soil microbial activity and diversity in a reclaimed mining wasteland of red soil area. *Chinese J. Environ. Sci.*, 17:832–837. 2005.
- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L. ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p. 1-12.
- LINN, D.M. & DORAN, J.W. Effect of water-filled pore space on C dioxide and nitrous oxide production in tilled and no tilled soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1267–1272. 1984.

- MENZIES, J.D.F. In: BLACK, C.A. ed. Methods of Soil Analysis. Madison, American Society of Agronomy, v.2, 1965. p.1502-1505.
- MERGEAY, M. Heavy metal resistances in microbial ecosystems. In: AKKERMANS, A.D.L.; VAN ELSAS, J.D. & BRUIJN, F.J. eds. Molecular Microbial Ecology Manual. Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1995. p.1-17.
- MOREIRA, F.M.S. & SIQUEIRA, J.O. Microbiologia e bioquímica do solo. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2002. 625p.
- MUNN, K. J.; EVANS, J. & CHALK, P. M. Mineralization of soil and legume nitrogen in soils treated with metal-contaminated sewage sludge. Soil Biol. Bioch., 32:2031-2043, 2000.
- OBARD, J.P. & JONES, K.C. The effect of heavy metals on dinitrogen fixation by *Rhizobium* -white clover in a range of long-term sewage sludge amended and metal-contaminated soils. Environ. Pollution, 79:105-112. 1993.
- OLSEN, S.R. & SOMMERS, L.E. Phosphorus. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R. eds. Chemical and microbiological properties. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1982. p. 421-422.
- PAPENDICK, R. & PARR, J. F.; soil quality: the key to a sustainable agriculture. Am.. J. Alternative Agric., 7:2-3, 1992.
- PARKINSON, E.S.; GRAY, T.R.G. & WILLIAMS, S.T. Methods for Studying the Ecology of Soil Microorganisms. Oxford, Adlard, 1971. 116p.
- REBER, H.H. Simultaneous estimates of the diversity and the degradative ability of heavy-metal-affected soil bacterial communities. Biol. Fertility Soils, 13:181-186, 1992.
- RIBEIRO, M.C. & SOARES, M.M. Microbiologia Prática: roteiro e manual: bactérias e fungos. São Paulo, Editora Atheneu, 2002. 112p.
- SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; GRISS, B.M.; HUNGRIA, M. & ARAÚJO. R.S. Microrganismos e processos biológicos do solo; perspectiva ambiental. Brasília, EMBRNDASPI, 1994. 142p.
- SUMMERS, A.O. & SILVER, S. Microbial transformations of metals. Annual Review Microbiology, 32:617-672, 1978.
- TATE, K.R.; ROSS, D.J. & FELTHAM, C.W. A direct extraction method to estimate soil microbial C: effects of experimental variables and some different calibration procedures. Soil Biol. Bioch., 20:329-335, 1988.
- UFPR - Universidade Federal do Paraná. Manual de diagnóstico de fertilidade e manejo de solos agrícolas. 2.ed. Curitiba, Imprensa Universitária da UFPR, 2003. 143p.
- VALSECCHI, G.; GIGLIOTTI, C. & FARINI, A. Microbial biomass, activity and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. Biol. Fertility Soils, 20:253-259, 1995.
- VANCE, E.D.; BROOKES, P.C. & JENKINSON, D.S. An extraction method for measuring soil microbial biomass. C. Soil Biology and biochemistry, 19:703-707, 1987.
- WALKER, J. & REUTER, D.J. Indicators of catchments health: a technical perspective. Melbourne, CSIRO, 1996. 174 p.
- WOLLUM II, A.G. The Cultural methods for soil microorganisms. In: MILLER, R.H. & KEENEY, D.R. ed. Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties. Madison, Soil Science Society of American, 1982. p.781-802.

CAPÍTULO 3 - INDICADORES DE QUALIDADE DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE CHUMBO: III - AVALIAÇÕES DA MESOFAUNA E METAIS PESADOS EM PLANTAS NATIVAS

RESUMO

A influência do manejo ou a adição de contaminante ao solo, normalmente, induz uma resposta mais rápida sobre a mesofauna do solo do que em outros atributos pedológicos, o que torna esses organismos bons indicadores de qualidade ambiental. O objetivo deste trabalho foi identificar e quantificar os grupos de organismos da mesofauna de solos da área de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis (PR), de modo a gerar indicadores biológicos da qualidade destes solos. Os locais selecionados apresentaram as seguintes características em relação às formas de contaminação: local 1 - referência (mata nativa); local 2 - resíduos incorporados ao perfil; local 3 - próximo a uma chaminé da fábrica, com potencial de aporte de material particulado; local 5 - grande volume de rejeitos sobre o solo; local 6 - condições similares ao local 3, mas solo com textura arenosa. Foram utilizados funis de Berlese, coletando-se amostras na profundidade de 0 a 5 cm (20 funis x 5 locais x 1 profundidade x 4 épocas = 400 amostras). Após separação da mesofauna, procedeu a triagem e identificação dos organismos com o auxílio de lupa. Amostras de formiga foram digeridas com HNO₃ concentrado em sistema fechado de microondas e os teores de Pb, Cu, Ni e Zn foram determinados por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). Plantas da família Poaceae foram coletadas em todos os locais, e após digestão das amostras da parte aérea e da raiz pelo método nítrico-perclórico, terminou-se os teores de Pb, Cu, Ni e Zn por ICP-AES. O número total de organismos dos 21 grupos identificados e o índice de Qualidade Ambiental da Mesofauna não foram bons indicadores do nível de contaminação dos solos por metais pesados. A ocorrência e distribuição de espécies isoladas mostraram-se mais eficientes nesse propósito. A melhor qualidade ambiental do solo 1 (teores naturais de Pb - local de referencia) foi atestada pela maior diversidade de grupos de organismos e ocorrência de representantes dos grupos Pseudoescorpiones, Mollusca e Isopoda apenas nesse solo. Os grupos Aracnídeos e Psocoptera também foram considerados bons indicadores ambientais, com incremento de suas populações nos locais com maiores teores de metais pesados (locais 2, 3 e 5), possivelmente, pela menor ocorrência de organismos competidores/predadores desses grupos. Os teores de metais pesados nos indivíduos do grupo Formicidae tiveram relação direta com os teores biodisponíveis de Pb no solo. Quanto ao

acúmulo de metais pesados em espécies nativas da área, com exceção do local 1, todas as plantas encontravam-se sob efeito fitotóxico para Pb e Zn, o que sugere a proibição de pastejo na área.

Termos de Indexação: vale do rio Ribeira, Pseudoescorpiones, Arachnida, Psocoptera, fitotoxidez por metais pesados.

**SUMMARY: SOIL QUALITY INDICATORS IN LEAD MINING AND METALURGY AREA:
III – MESOFAUNA AND HEAVY METALS IN NATIVE PLANTS
ASSESSMENTS.**

The influence of soil management or the contaminant addition to the soil, usually induce to a quicker response over the soil mesofauna than in other pedogenic attributes, what makes these organisms good environmental quality indicators. The aim of this work was to identify and quantify the organisms groups of the soil mesofauna in the mining and metallurgy area, in Adrianópolis (PR) city, in a way to originate biological indicators of these soils' quality. The selected locations presented the following characteristics in regard to the contamination forms: site 1 – reference (native wood); site 2 – incorporated residue to the profile; site 3 – next to one of the factory's chimney, with potential transport of the particulate matter; site 5 – great reject volume on the soil; site 6 – similar conditions to site 3, but with sandy textured soil. Berlese funnel were utilized, with samples in the depth 0 to 5 cm (20 funnels x 5 sites x 1 depth x 4 periods = 400 samples). After the mesofauna separation, there were the selection and identification of the organisms. Ants samples were digested with concentrated HNO₃ in microwave and the Pb, Cu, Ni and Zn contents were determined through inductively coupled plasma – atomic emission Spectrometry (ICP-AES). Plants from Poaceae family were collected in all sites and after digestion by nitric-perchloric method, the Pb, Cu, Ni and Zn contents were determined through ICP-AES. The total organism number from the 21 identified groups and the Mesofauna's Environmental Quality Index weren't good indicators to the soil heavy metal contamination level. The quantity and distribution of isolated species were more efficient to this purpose. The best environmental quality from site 1 was evidenced by the major diversity of organism groups and occurrence of the Pseudoscorpiones, Mollusca and Isopoda groups representatives in this soil. The Arachnida and Psocoptera groups were also considered good environmental indicators, with the increment of theirs populations in sites with higher heavy metals content (sites 2, 3 and 5), possibly because of the lesser occurrence of competitors/predators organisms. The heavy metal content in the individuals from the Formicidae group had direct relation to the soil's

Pb bioavailable content. In regard to the accumulation of heavy metals in native species, with exception to site 1, all plants were under fitotoxic effect to Pb and Zn, what suggest the prohibition of pasture in the area.

Index Terms: river Ribeira valley, Pseudoscorpiones, Arachnida, Psocoptera, heavy metals fitotoxicity.

1 INTRODUÇÃO

Não é fácil prever o número, o tipo e a atividade dos organismos que podem ser encontrados no solo, pois eles dependem, além do clima e da vegetação, de fatores próprio solo, como umidade, temperatura, aeração, acidez, suprimento de nutrientes e de energia e grau de perturbação (Brady, 1983; Curry & Good, 1992; Fisher & Binkley, 2000).

O interesse pela avaliação da qualidade do solo vem aumentando, com a consciência de que se trata de um componente extremamente importante da biosfera, não só para a produção de alimentos, mas também na manutenção da qualidade ambiental. Alguns autores têm usado a mesofauna como indicador de poluição e degradação do solo (Christiansen, 1964; Kaiser et al. 1991; Stork & Eggleton, 1992; Yamamoto et al., 1994; Sauter, 2001). A mesofauna edáfica é composta basicamente por ácaros (Acari) e colêmbolos (Collembola), além de coleópteros, alguns grupos de miriápodes, aracnídeos, diversas outras ordens de insetos e alguns oligoquetos e crustáceos. Os mais numerosos são os Oribatei (Acari: Cryptostigmata) e os Collembola (Insecta), sendo que, juntos, eles constituem de 72% a 97%, em proporção de indivíduos, da fauna total de artrópodes do solo (Singh & Pillai, 1975).

As atividades tróficas destes animais incluem tanto o consumo de microrganismos e da microfauna como a fragmentação de material vegetal em decomposição (Dajoz, 1978). Como resultado de suas atividades no solo, a mesofauna pode aumentar em até seis vezes a velocidade de decomposição dos resíduos vegetais (Behan et al., 1978), e assim, acelerar a mineralização dos nutrientes (Seasted, 1984). Além disso, a fauna do solo tem papel determinante em processos de melhoria de atributos físicos como agregação, porosidade, infiltração de água, e no funcionamento biológico do solo (Sanginga et al., 1992). Nesse sentido, observa-se que a influência do manejo do solo sobre esse componente biológico apresenta, normalmente, resposta mais rápida do que em outros atributos pedológicos, servindo como indicadores da qualidade dos solos e das alterações nos agroecossistemas (Paoletti & Bressan, 1996).

Os organismos que habitam o solo são expostos aos metais pesados por contato dermal direto com a solução do solo ou por ingestão de partículas coloidais de solo contaminado

(Lanno et al., 2004). Algumas espécies podem limitar a bioacumulação de alguns metais por excreção ativa e/ou redução de absorção, mantendo assim baixa sobrecarga corporal, mesmo quando o ambiente possui altas concentrações destes elementos (Rainbow, 2002). Após a absorção, os organismos podem ainda armazenar os metais pesados sob formas não tóxicas como grânulos envoltos por proteína (Vijveret al., 2004). Entretanto, algumas espécies não conseguem regular a bioacumulação de metais não essenciais, e com isso, vir a sofrer efeitos tóxicos com as constantes exposições á altas concentrações (Rainbow, 2002).

Muitas espécies de Collembola, por exemplo, têm sido consideradas suscetíveis aos metais pesados, resultando em decréscimo de sua abundância com o aumento os teores destes elementos. Com isso, outras espécies aumentam sua abundância relativa nessas condições (Bengtsson & Rundgren, 1988; Tranvik et al., 1993; Filser et al., 1995).

Nas plantas, os metais pesados podem, freqüentemente, acumular-se em quantidades consideráveis nos tecidos, e inclusive excederem os níveis de tolerância do organismo humano e animal, antes de prejudicarem a produção ou causarem efeitos fitotóxicos visíveis (Haan, 1981). Com exceção das espécies excludentes, a maioria das espécies vegetais, crescendo em solos contaminados por metais pesados, não consegue evitar a absorção desses elementos, mas somente limitar sua translocação (Baker, 1981). Existe grande variabilidade entre espécies de planta quanto à absorção de metais pesados (Korkak, 1989; Xue & Harrison, 1991). Contudo, mais importante que o total absorvido, é o acúmulo de metais pesados em partes da planta que serão consumidas diretamente por animais e pelo homem. Como regra geral, o conteúdo de metais pesados decresce na ordem folhas > raízes de reserva > tubérculos > sementes e frutos.

O objetivo deste trabalho foi determinar os teores de metais pesados em plantas nativas e identificar e quantificar os grupos de organismos da mesofauna de solos da área de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis (PR), de modo a gerar indicadores biológicos da qualidade destes solos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo, Amostragem de Solos e Planta e Preparo das Amostras

A área de mineração e metalurgia de Pb situa-se no município de Adrianópolis (PR), na localidade de Pannels de Brejaúvas, distante 12 km da sede do município e próxima às margens do rio Ribeira, fronteira com o Estado de São Paulo. Em 1995, após 50 anos de atividade, uma empresa mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem

nenhuma proteção, aproximadamente 177.000 t de resíduos de beneficiamento de Pb (Eysink, 1988; Cassiano, 2001).

Os critérios para seleção dos solos são apresentados por Barros et al. (2009a). As características dos locais são apresentadas no Quadro 1.

Foram realizadas quatro coletas (22 de maio, 03 setembro e 26 de novembro de 2007, e 28 de janeiro de 2008) nos locais selecionados (Quadro 1), sendo a área estabelecida para a retirada das amostras de solo (0 a 5 cm) um quadrante de tamanho, aproximado, de 1,5 x 1,5 m. Os quatro quadrantes foram dispostos lado a lado, totalizando uma área de amostragem de 3 x 3 m. O objetivo das quatro coletas ao longo do tempo foi avaliar a flutuação biológica frente, principalmente, às alterações nas condições climáticas. Os dados de temperatura média e precipitação, provenientes de médias diárias da região podem ser visualizados na Figura 1.

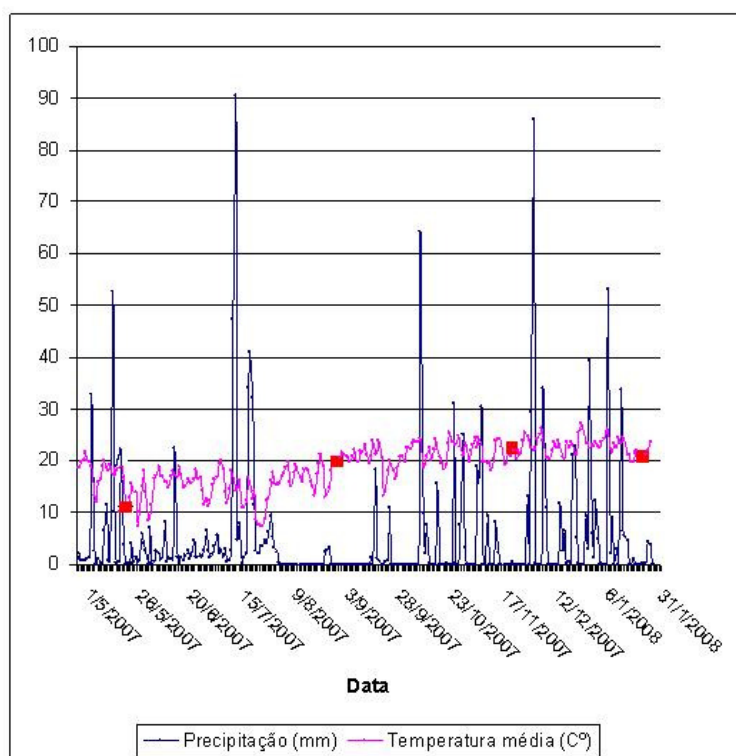
Barros et al. (2009a) apresentaram os métodos utilizados e os resultados das análises químicas e físicas das amostras de solo (TFSA) coletadas de 0 a 5 cm nas quatro épocas: umidade de campo (método gravimétrico), análise textural (método da pipeta), capacidade campo (mesa de tensão), pH em água, teores de Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ trocáveis, acidez potencial não trocável (H), teores de P disponível, C orgânico, N total e teores de metais pesados (Pb, Cu, Ni e Zn) biodisponíveis (extração com solução de HNO_3 0,5 mol L^{-1} fervente) e totais (HNO_3 , HF e H_2O_2 concentrados). Devido a maior contaminação dos solos por Pb e sua importância na atividade biológica dos solos, os teores totais e biodisponíveis desse metal são apresentados no Quadro 2. Os teores totais e biodisponíveis de Cu, Ni e Zn também são apresentados no trabalho de Barros et al. (2009a).

A mesofauna edáfica foi coletada com o auxílio de funis de Berleze, levados diretamente a campo, na profundidade de 0 a 5 cm (20 repetições x 5 locais x 1 profundidade x 4 épocas = 400 amostras). Após a coleta das amostras indeformadas, os funis foram devidamente ensacados para evitar a perda de umidade e transportados até o laboratório.

Plantas da família *Poaceae* (gramíneas) com ocorrência natural nos locais selecionados (Quadro 3) foram coletadas e armazenadas em sacos de papel, separando-se parte aérea e raiz. A coleta também foi realizada em quatro épocas do ano, nas mesmas datas das amostragens dos solos (5 locais x 4 épocas = 20 amostras). No laboratório as amostras de plantas foram lavadas na seguinte ordem: água corrente, solução de detergente a 0,1% e água deionizada (Jones Jr. et al., 1990). Em seguida, as amostras foram secas a 60 °C, até peso constante, e submetidas a moagem (Embrapa, 1999).

Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.

Local	UTM (22J)		Altitude	Classe de solo	Observações
	N-S (m) Latitude	E-W (m) Longitude			
Solo 1	7267313 S	711502 W	546 m	Neossolo Litólico	Solo de referência sob mata nativa, com teores de metais pesados supostamente naturais. Graças a grande altitude do local em relação à fábrica (diferença de cota de 380 m), não havia evidências da influência direta das atividades de mineração no solo.
Solo 2	7268164	711513	326 m	Cambissolo Háplico	Localizado em posição intermediária da encosta, representando condição onde ocorreu incorporação de rejeito grosseiro e de coloração escura no perfil de solo, devido a deposição de colúvio das áreas mais altas. Cobertura vegetal composta por grama Batatais (<i>Paspalum notatum</i>) na maior parte de sua extensão.
Solo 3	7268555	711287	165 m	Neossolo Litólico	Localizado próximo à fábrica, com grande volume de serapilheira, com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Esse local representou os solos que potencialmente receberam deposição de material particulado oriundos do processo de fusão do Pb, por meio da emissão de fumaça pelas chaminés. Solo argiloso e cobertura vegetal composta por árvores da família das leguminosas (<i>Leucaena sp.</i>) e capim-colonião (<i>Panicum maximum</i>) no sub bosque.
Solo 5	7268070	711360	316 m	Mistura de solo mais rejeito grosseiro	Pilhas de rejeitos na superfície do solo e resíduos ainda frescos visivelmente incorporados ao perfil (argiloso). A cobertura vegetal, assim como do local 2, era constituída de grama Batatais (<i>Paspalum notatum</i>), em sua maior parte, entretanto menos viçosa que no local 2.
Solo 6	7268671	711572	202 m	Neossolo Quartzarênico	Solo arenoso a esquerda e próximo a fábrica. Encontrava-se sob condições similares ao local 3, próximo a fábrica e sujeito à contaminação com Pb particulado pela deposição atmosférica. A cobertura vegetal do local 6 é de mata secundária, e as espécies preponderantes são diferentes do local 1, destacando-se samambaias (<i>Pteridium aquilinum</i>) e capim-elefante (<i>Pennisetum purpureum</i>) no sub bosque.



FONTE: Dados da Estação Experimental de Cerro Azul (distante, aproximadamente, 50 km da área de estudo), fornecidos pelo Simepar (PR).

Figura 1 - Dados de precipitação e temperatura média da região. Os pontos em vermelho representam os dias de coleta.

Quadro 2 - Teores de Pb total e biodisponível (biod.) dos solos coletados de 0 a 5 cm em quatro épocas do ano.

Coleta	Local	Pb	
		Total	Biod.
		mg kg ⁻¹	
Maio	1	464,5	420,6
	2	5761,1	4361,1
	3	14179,7	9467,2
	5	17261,5	2410,5
	6	734,6	472,5
	Setembro	1	577,9
2		5322,2	4779,3
3		15248,3	14457,9
5		19237,5	2499,0
6		1301,9	859,1
Novembro		1	813,2
	2	6269,7	4153,5
	3	14863,0	12796,1
	5	22109,3	2849,5
	6	788,3	698,7
	Janeiro	1	764,6
2		10205,8	2714,6
3		17460,9	12007,5
5		25190,8	1910,9
6		560,1	493,6

Quadro 3 - Espécies da família *Poaceae* amostradas.

Local	Nome Comum	Nome Científico
1	Capim-Colonião	<i>Panicum maximum</i>
2	Gramma-Batatais	<i>Paspalum notatum</i>
3	Capim-Colonião	<i>Panicum maximum</i>
5	Gramma-Batatais	<i>Paspalum notatum</i>
6	Capim-Elefante	<i>Pennisetum purpureum</i>

2.2 Análises na Mesofauna

2.2.1 Composição da População da Mesofauna

Em laboratório a mesofauna foi extraída pelo Método do Funil de Berleze modificado (Sauter et al., 1999), em mesas expositores, durante sete dias, por meio de aquecimento produzido por lâmpadas incandescentes colocadas sobre as amostras de solo. Estas lâmpadas promoveram a migração dos organismos no sentido contrário à luz, devido ao processo de diminuição gradual da umidade do solo ali contido, caindo assim em frascos plásticos com líquido conservante (70% de álcool etílico, 28% de água, 1% de formol e 1% de glicerina) (Mussury et al., 2002).

Passado o período de extração, os conteúdos dos frascos foram transferidos para placas de Petri, nas quais se procederam a triagem, identificação e separação dos organismos com o auxílio de Lupa. Esse procedimento foi realizado individualmente nas amostras de solo coletas em cada local (400 amostras). Feito isso, com base no volume dos funis, o número de organismos encontrados de cada grupo foi expresso por volume de solo (dm^3).

2.2.2 Determinação dos Teores Totais de Metais Pesados nas Formigas

Devido à pequena quantidade de massa das formigas para a digestão e determinação dos teores de metais pesados, preparou-se apenas uma amostra desses organismos por local de coleta, por meio da mistura e homogeneização de 80 amostras simples (formigas extraídas do solo de 20 funis x 4 épocas do ano).

Para garantir a remoção das partículas de solo aderidas às formigas, as amostras compostas foram intensivamente lavadas com água destilada. Após secagem em estufa a 50 °C, até peso constante, as amostras foram digeridas com HNO_3 concentrado em sistema fechado de microondas (Milestone Ethos Plus), de acordo com os procedimentos descritos em Eeva et al. (2005). Os teores de Pb, Cu, Ni e Zn no extrato da digestão foram determinados por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

2.3 Determinação dos Teores Totais de Metais Pesados nas Plantas

As amostras da parte aérea e raiz foram digeridas pelo método nítrico-perclórico (Embrapa, 1999). Foram pesados 0,5 g de amostras trituradas e secas a 60 °C por 24 h em tubo com capacidade para 80 mL, onde se adicionou 5 mL de HNO_3 concentrado. Tal mistura foi

coberta com funil de vidro e foi deixada repousar por uma noite, para promover a digestão prévia a frio.

Na manhã seguinte, os tubos foram colocados num bloco digestor com temperatura regulada a 150 °C durante 45 minutos, sendo retirados do aparelho e resfriados por 5 minutos para a adição de 2 mL de HClO₄ concentrado. Em seguida, os tubos foram recolocados no aparelho e a temperatura ajustada para 215 °C. As amostras permaneceram nestas condições por 2 h e 15 min e após resfriamento, o conteúdo do tubo foi transferido para balão de 50 mL. Os teores de Pb, Cu, Ni e Zn foram determinados por ICP-AES.

2.4 Análise Estatística

Utilizaram-se três métodos para o tratamento estatísticos dos dados: i) obtenção de índice de qualidade ambiental relativo à densidade dos grupos da mesofauna no solo; ii) diferenciação dos locais de amostragem por meio da análise de componentes principais e; iii) análise de correlação simples (Pearson) entre a densidade dos grupos da mesofauna e os teores de metais pesados e propriedades físicas e químicas dos solos apresentados por Barros et al. (2009a). Os detalhes dos procedimentos estatísticos usados são apresentados por Barros et al. (2009b). Para representação do nível de significância dos coeficientes de correlação (r), adotou-se a seguinte notação: *** - r significativo ao nível de 0,1 % de probabilidade; ** - r significativo ao nível de 1 % de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Indicadores da Mesofauna na Profundidade de 0 a 5 cm

Em relação à diversidade de organismos, a camada de 0 a 5 cm do solo do local 1 (referência) apresentou a maior amplitude de variação de grupos (identificação de organismos em todas as classes) (Quadro 4), o que é um forte indicativo de melhor qualidade ambiental. Barros et al. (2009b) observaram maior desenvolvimento de bactérias em amostras coletadas no mesmo local e profundidade nos meses de maio e setembro.

Observou-se que o grupo predominante foi o Acari (classe Arachnida) (Quadros 4 e 8), com diferenças em suas proporções dependendo do local e época de coleta. Para o local 1 (Quadro 4) a percentagem de ácaros manteve-se em torno de 49 - 69%, local 2 (Quadro 5) de 63 - 70% e para o local 5 (Quadro 7) de 73 - 85%. Já nos locais 3 (Quadro 6) e 6 (Quadro 8) observou-se uma maior variação. A baixa densidade total de organismos nos locais 2 e 5 foi responsável pelo aumento da percentagem de ácaros nesses sítios. Outros autores observaram o predomínio do grupo Acari na mesofauna do solo (Leitão-Lima & Teixeira, 2002; Franklin et al., 2005), chegando a 78% em floresta e 94,7% em pastagem (Teixeira e Schubart (1988). Segundo

Tousignant & Coderre (1992) e Sauter & Santos (1994) os Acari são os primeiros colonizadores de áreas degradadas.

A população de Collembola Arthropleona para o local 1 (Quadro 4), que girava em torno de 2 a 7% nas coletas de maio e setembro, passou para 20 a 25% em novembro e janeiro, possivelmente, pela maior temperatura e precipitação (Figura 1). Já indivíduos de Collembola Symphypleona foram detectados somente na coleta de setembro, na qual representaram, praticamente, 10 % do total de organismos. Somando-se os dois grupos de Collembola nas quatro coletas, verifica-se densidade muito maior no local 1 (1 - 133,76; 3 - 86,77; 6 - 55,53; 5 - 5,18; 2 - 2,79 indivíduos dm^{-3} de solo), o que pode ser devido ao efeito negativo da atividade mineradora nos locais 2 a 6 (Quadros 1 e 2). Estudos realizados por Stork & Eggleton (1992) apontaram que os Collembola (Insecta) foram bons indicadores biológicos da qualidade do solo e do ecossistema.

Além dos altos teores de Pb (Quadro 2), a inexpressiva densidade de Collembola no local 5 pode ser atribuído a reduzida cobertura vegetal e grande volume de rejeitos na superfície e incorporados ao perfil do solo (Quadro 1). De acordo com Christiansen (1964), Kaiser et al. (1991) e Sauter (2001) a mesofauna edáfica é altamente sensível à compactação do solo. Devido o trânsito de máquinas na área do local 5 durante as atividades da fábrica para o transporte e destinação dos rejeitos, na ocasião da amostragem observou-se extrema dureza e resistência do solo à penetração das ferramentas de coleta de amostra.

A população de Collembola Arthropleona foi altamente correlacionada às populações de Symphyla ($r= 0,91^{***}$), Acari ($0,82^{***}$), Protura ($0,83^{***}$) e Diplura ($0,69^{**}$). Já a população de Collembola Symphypleona correlaciona-se bem apenas com a população de Psocoptera ($r= 0,81^{***}$).

Outro grupo que se destacou, de forma geral, foi o Formicidae, o qual apareceu com maior intensidade nos locais 6, 1, 2 e 3. Novamente, as condições físicas desfavoráveis do solo não estimularam o desenvolvimento desse grupo no local 5. Segundo Stary & Kubiznáková (1987) os organismos do grupo Formicidae são altamente tolerantes a metais pesados.

Foram encontrados ainda os seguintes grupos: Pauropoda, Symphyla, Aracnideos, Protura, Diplura, Homoptera, Coleoptera e Psocoptera. Pauropoda apareceu em maior quantidade e mais regularmente nos locais 1 e 3 (Quadros 4 e 6). Cabe ressaltar que a grande densidade de Pauropoda do local 5 na coleta de janeiro, deve-se, provavelmente, a coleta ao acaso de colônias desses animais.

O grupo dos aracnídeos não apareceu no local 5, e no local 2 este grupo apenas foi detectado na coleta de setembro. Nota-se que este grupo manteve-se praticamente constante

durante as épocas de amostragem no local 1 (referência) (Quadro 4). O local 3 apresentou maior densidade total de aracnídeos (somatório das quatro coletas) e um intenso pico populacional no mês de setembro (Quadro 6). Aparentemente, houve um favorecimento destes indivíduos nos locais com maior quantidade biodisponíveis de Pb ($r = 0,76^{***}$), Cu ($r = 0,78^{***}$) e Ni ($r = 0,81^{***}$), possivelmente, devido a redução de organismos competidores (os aracnídeos são predadores).

Symphyla apareceu com maior regularidade nos locais 1 e 6 (Quadros 4 e 8), os quais possuem menores teores totais e biodisponíveis de Pb (Quadro 2). A densidade total de indivíduos do grupo Coleoptera também foi muito superior nos locais 1 e 6. Em análise por ACP, tomando como variáveis os teores de metais pesados, Barros et al. (2009a) observaram que as amostras desses locais foram posicionadas em um mesmo grupo, indicando potencial similar de toxidez por esses poluentes. Protura também apareceu com maior frequência nos locais 1 e 6 (Quadros 4 e 8), o que fez com que este grupo apresentasse correlação significativa com Symphyla ($r = 0,74^{***}$).

Já Diplura apareceu em todos os locais, porém o efeito sazonal foi menos observado no local 1, onde a população deste grupo é mais constante e mais expressiva (Quadro 4). Homoptera também foi encontrado em todos os locais, sendo que nos locais 2 e 5 (Quadros 5 e 7) este grupo teve participação muito pequena.

As densidades de indivíduos do grupo Psocoptera foram baixas e semelhantes para todos os locais, com exceção dos maiores valores para o local 3 (Quadro 6). Esse local apresentou os maiores teores biodisponíveis de Pb (Quadro 2). Tal fato, pode indicar um favorecimento deste grupo frente a interferência dos metais pesados (menor população de predadores, como observado para os aracnídeos, com r entre esses grupos = $0,97^{**}$).

Representantes de Mollusca, Isopoda, Pseudoescorpines e Thysanura foram encontrados apenas no local 1 (referência) (Quadro 1). Larvas de Diptera apareceram com muito mais frequência no local 1, fato que proporcionou a este grupo uma alta correlação com os grupos que apareceram somente neste local: Mollusca ($r = 0,79^{***}$), Isopoda ($r = 0,81^{***}$) e Pseudoescorpiones ($r = 0,82^{***}$). Segundo Yamamoto et al. (1994) os Pseudoescorpiones são bons bioindicadores, já que são sensíveis a ações antrópicas e encontra-se em maiores densidades em ambientes com maior equilíbrio ecológico.

Quadro 4 - Densidade populacional da mesofauna edáfica no local 1.

Grupo	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro	Total
	indivíduos dm ⁻³⁽¹⁾				
Mollusca	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20
Isopoda	3,38	1,39	0,40	1,00	6,17
Chilopoda	0,00	0,60	0,20	0,00	0,80
Diplopoda	1,59	0,00	0,00	0,80	2,39
Paupoda	0,00	0,20	5,57	3,78	9,55
Symphyla	1,00	1,19	6,57	3,18	11,94
Pseudoescorpiones	1,59	0,80	1,59	2,59	6,57
Arachnida	1,99	1,19	1,19	1,39	5,76
Acari	25,68	83,00	273,49	61,31	443,48
Protura	0,00	1,00	6,97	2,79	10,76
Diplura	2,79	2,19	1,59	1,99	8,56
Thysanura	0,20	0,00	0,00	0,20	0,40
Collemb. Arthropleona	1,19	8,76	79,02	31,65	120,62
Collemb. Symphypleona	0,00	13,14	0,00	0,00	13,14
Coleoptera	0,40	0,80	2,19	5,97	9,36
Larvas de Coleoptera	0,00	0,40	0,00	0,60	1,00
Larvas de Diptera	1,00	0,00	0,40	0,60	2,00
Formicidae	5,37	13,93	5,37	4,18	28,85
Homoptera	1,00	0,20	4,58	0,40	6,18
Psocoptera	0,20	0,00	0,80	0,20	1,20
Outros	1,39	3,98	3,58	1,39	10,34
Total	48,96	132,76	394,11	124,00	699,83

⁽¹⁾ Média de 20 repetições, coletadas na profundidade de 0 a 5 cm.

Quadro 5 - Densidade populacional da mesofauna edáfica no local 2.

Grupo	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro	Total
	indivíduos dm ⁻³⁽¹⁾				
Mollusca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopoda	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20
Chilopoda	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Diplopoda	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Paupoda	0,20	0,40	0,00	0,20	0,80
Symphyla	0,00	0,20	0,00	0,20	0,40
Pseudoescorpiones	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arachnida	0,00	0,40	0,00	0,40	0,80
Acari	19,11	20,30	11,74	34,63	85,78
Protura	0,00	0,20	0,40	0,60	1,20
Diplura	0,40	0,80	0,40	1,99	3,59
Thysanura	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Collemb. Arthropleona	0,40	0,40	0,80	1,19	2,79
Collemb. Symphypleona	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Coleoptera	0,20	0,00	0,00	0,80	1,00
Larvas de Coleoptera	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20
Larvas de Diptera	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Formicidae	8,16	7,96	3,38	9,16	28,66
Homoptera	0,20	0,20	0,00	0,00	0,40
Psocoptera	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20
Outros	0,20	0,40	0,00	0,80	1,40
Total	28,86	32,25	16,72	50,36	128,19

⁽¹⁾ Média de 20 repetições, coletadas na profundidade de 0 a 5 cm.

Quadro 6 - Densidade populacional da mesofauna edáfica no local 3.

Grupo	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro	Total
	indivíduos dm ⁻³⁽¹⁾				
Mollusca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopoda	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20
Chilopoda	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20
Diplopoda	0,60	0,00	0,00	0,00	0,60
Pauropoda	0,20	2,79	2,19	2,99	8,17
Symphyla	0,00	2,39	0,00	0,60	2,99
Pseudoescorpiones	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arachnida	0,00	31,45	8,36	4,58	44,39
Acari	13,54	279,86	139,33	19,71	452,44
Protura	0,00	0,20	0,60	0,60	1,40
Diplura	0,40	2,39	0,40	1,39	4,58
Thysanura	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Collemb. Arthropleona	3,38	29,46	26,67	3,78	63,29
Collemb. Symphypleona	0,00	22,09	1,39	0,00	23,48
Coleoptera	0,00	0,00	0,00	1,59	1,59
Larvas de Coleoptera	0,00	0,00	24,88	0,20	25,08
Larvas de Diptera	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20
Formicidae	5,57	5,57	3,58	11,15	25,87
Homoptera	10,35	10,55	0,60	0,20	21,70
Psocoptera	0,40	7,56	1,59	0,20	9,75
Outros	2,99	8,56	12,14	2,59	26,28
Total	37,42	403,26	222,53	49,56	712,77

⁽¹⁾ Média de 20 repetições, coletadas na profundidade de 0 a 5 cm.

Quadro 7 - Densidade populacional da mesofauna edáfica no local 5.

Grupo	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro	Total
	indivíduos dm ⁻³⁽¹⁾				
Mollusca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopoda	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Chilopoda	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20
Diplopoda	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20
Pauropoda	0,00	0,00	0,00	14,73	14,73
Symphyla	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20
Pseudoescorpiones	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arachnida	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20
Acari	8,76	17,12	23,29	74,84	124,01
Protura	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Diplura	0,60	0,20	1,39	1,59	3,78
Thysanura	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Collemb. Arthropleona	0,20	0,00	1,00	1,99	3,19
Collemb. Symphypleona	0,00	1,39	0,00	0,60	1,99
Coleoptera	0,00	0,60	0,40	0,60	1,60
Larvas de Coleoptera	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20
Larvas de Diptera	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Formicidae	1,99	0,00	0,40	0,00	2,39
Homoptera	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20
Psocoptera	0,20	0,20	0,60	0,00	1,00
Outros	0,00	0,40	0,20	0,00	0,60
Total	11,94	20,50	27,47	94,55	154,46

⁽¹⁾ Média de 20 repetições, coletadas na profundidade de 0 a 5 cm.

Quadro 8 - Densidade populacional da mesofauna edáfica no local 6.

Grupo	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro	Total
	indivíduos dm ⁻³⁽¹⁾				
Mollusca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isopoda	0,00	0,60	0,00	0,00	0,60
Chilopoda	0,60	0,00	0,00	0,80	1,40
Diplopoda	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Paupoda	0,20	0,00	0,00	1,00	1,20
Symphyla	0,20	0,40	1,00	1,19	2,79
Pseudoescorpiones	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arachnida	0,60	0,60	0,40	0,20	1,80
Acari	32,25	149,48	150,28	10,15	342,16
Protura	0,00	2,19	0,20	6,17	8,56
Diplura	0,00	6,17	0,20	0,20	6,57
Thysanura	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Collemb. Arthropleona	3,58	17,71	24,48	9,36	55,13
Collemb. Symphyleona	0,20	0,20	0,00	0,00	0,40
Coleoptera	0,20	2,59	1,59	3,78	8,16
Larvas de Coleoptera	0,20	0,20	0,00	0,40	0,80
Larvas de Diptera	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20
Formicidae	7,36	18,71	21,70	10,75	58,52
Homoptera	0,40	5,77	0,40	0,00	6,57
Psocoptera	0,20	0,20	0,80	0,60	1,80
Outros	1,00	1,00	2,39	1,79	6,18
Total	46,97	205,81	204,62	46,38	503,78

⁽¹⁾ Média de 20 repetições, coletadas na profundidade de 0 a 5 cm.

Para a Análise por Componentes Principais (ACP) realizou-se processo de seleção prévia de organismos (12 grupos, os quais representaram 99% da variância total dos grupos - mesmo processo adotado no cálculo do Índice de Qualidade Ambiental da Mesofauna) (Quadro 9), o que facilitou o entendimento dos agrupamentos das amostras.

Observa-se que, ao contrário dos atributos microbiológicos (Barros et al., 2009b), o agrupamento das amostras na ACP foi mais em função do ambiente (local) (Figura 2), revelando, com isso, que a mesofauna pode indicar mais claramente a qualidade físico-química do solo.

Formaram-se três grupos maiores e distintos (quanto maior a proximidade das amostras entre si, maior é a homogeneidade do grupo). O primeiro formado por duas coletas do local 1, com certa proximidade da coleta de maio do mesmo local; o segundo formado por três coletas do local 6 e uma do local 1 e; o terceiro formado por todas as coletas dos locais 2 e 5, e uma coleta dos locais 3 e 6. Já as amostra do local 3, de setembro, novembro e janeiro, ficaram dispersas na parte superior do gráfico de “scores” (Figura 2a).

Posições equivalentes no gráfico de “loading” (Figura 2b) em relação ao gráfico de “scores” indicam as variáveis que tiveram maior peso na separação dos grupos de amostras mais homogêneas. Por exemplo, verifica-se que as amostras M1, J1 e N1 (posicionadas mais a direita do gráfico) apresentaram maiores densidades de Pseudoescorpiones (Quadros 4 a 8), sendo a

ligeira dispersão da amostra M1 em relação a N1 e J1 ocasionada pelas maiores densidades de Isopoda em M1, e maiores densidades de Symphyla em N1 e J1 (Figura 2 e Quadro 4). A aproximação das amostras M1, N1 e J1 também foi influenciada pelas maiores quantidades de larvas de Diptera nessas amostras.

A formação do segundo grupo (N6, S6, J6 e S1) foi fortemente influenciada pelas quantidades intermediárias de Coleoptera e Protura. A ocorrência desses organismos nos demais locais contaminados com Pb (2, 3 e 5) foi desprezível (Quadros 5, 6 e 7). A distinção da maioria das amostras do local 6 em um grupo homogêneo também está coerente, com seus menores teores de Pb (Quadro 2) em relação aos solos contaminados. Já a o terceiro grupo foi definido pelas menores quantidades de todos os organismos (locais 2 e 5), e também pela menor biodiversidade (observar ausência de variáveis da mesofauna no gráfico de “loadings” em posição equivalente - Figura 2b).

As justificativas para o isolamento das amostras de setembro, novembro e janeiro do local 3 são: em setembro, principalmente, pela maior densidade de Acari e aracnídeos; em novembro devido a maior semelhança com as amostra do local 6 (comparar as coletas do mês de novembro dos referidos locais - Quadros 6 e 8); e em janeiro devido à população de Coleoptera, a qual apareceu apenas nesta coleta.

Em relação aos valores totais médios (considerando as 4 coletas) da densidade dos organismos em relação aos locais de coleta, têm-se a seguinte seqüência decrescente (número de indivíduos dm^{-3} de solo - Quadros 4 a 8): local 3 (178,19) ~ local 1 (174,95) > local 6 (125,95) > local 5 (38,15) > local 2 (32,05). Seqüência similar foi verificada para o Índice de Qualidade Ambiental da Mesofauna (IQAMe) médio (Quadro 10): local 1 (16,64) > 3 (10,46) > 6 (8,71) > 5 (2,32) ~ 2 (1,87).

O local 3, com maior teor de Pb biodisponível (Quadro 2), apresentou densidades de organismos similares ao local 1 (referência) pela melhor qualidade física e química desse sítio, conforme demonstrando na ACP realizada por Barros et al. (2009a). Destaca-se a alta fertilidade do solo (altos valores para soma de bases, saturação por bases, CTC total, N total, C orgânico e os maiores teores de K^+ trocável e P disponível) e, pela cobertura arbórea com leguminosas (*Leucaena sp.*), que favoreceu a manutenção da cobertura vegetal e o acúmulo de matéria orgânica no solo (Quadro 1). Estes dados reforçam a constatação que apenas a contagem total de organismos não reflete a qualidade do ambiente em relação ao nível de contaminação por metais pesados. Em condições físico-químicas de solo adequadas para o crescimento da mesofauna, possivelmente, os organismos foram menos sensíveis ao estresse por metais pesados ou ficaram mais aptos a desenvolverem mecanismos de resistência à toxidez por esses poluentes. De acordo

com Rainbow (2002) e Vijveret et al. (2004) as principais adaptações de resistência da mesofauna a metais pesados são: limitar a bioacumulação por excreção ativa e, ou, redução da absorção; armazenar os elementos sob formas não tóxicas, como grânulos envoltos por proteínas.

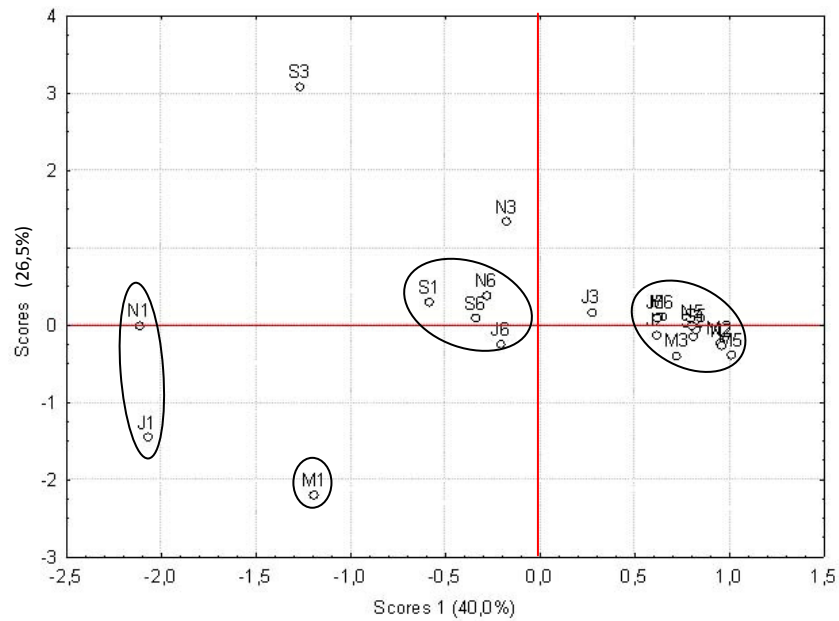
Devido a menor qualidade físico-química dos demais sítios Barros et al. (2009a), a seqüência decrescente dos valores totais médios de organismos e do IQAMe ($6 > 5 > 2$) foi em sentido oposto ao aumento nos teores biodisponíveis de Pb (Quadro 2).

Quadro 9 - Grupos selecionados^(*) para a Análise por Componentes Principais (ACP) e para o Índice de Qualidade Ambiental da Mesofauna (IQAMe).

Grupo	Símbolo Adotado na ACP
Mollusca	a1
Isopoda ^(*)	a2
Chilopoda	a3
Diplopoda ^(*)	a4
Paupoda	a5
Symphyla ^(*)	a6
Pseudoescorpiones ^(*)	a7
Arachnida ^(*)	a8
Opiliones	a9
Acari ^(*)	a10
Protura ^(*)	a11
Diplura	a12
Thysanura	a13
Collembola Arthropleona ^(*)	a14
Collembola Symphypleona ^(*)	a15
Isoptera	a16
Coleoptera ^(*)	a17
Larvas de Coleoptera	a18
Diptera	a19
Larvas de Diptera ^(*)	a20
Hymenoptera	a21
Formiga	a22
Homoptera	a23
Dermaptera	a24
Psocoptera ^(*)	a25
Orthoptera	a26
Thysanoptera	a27

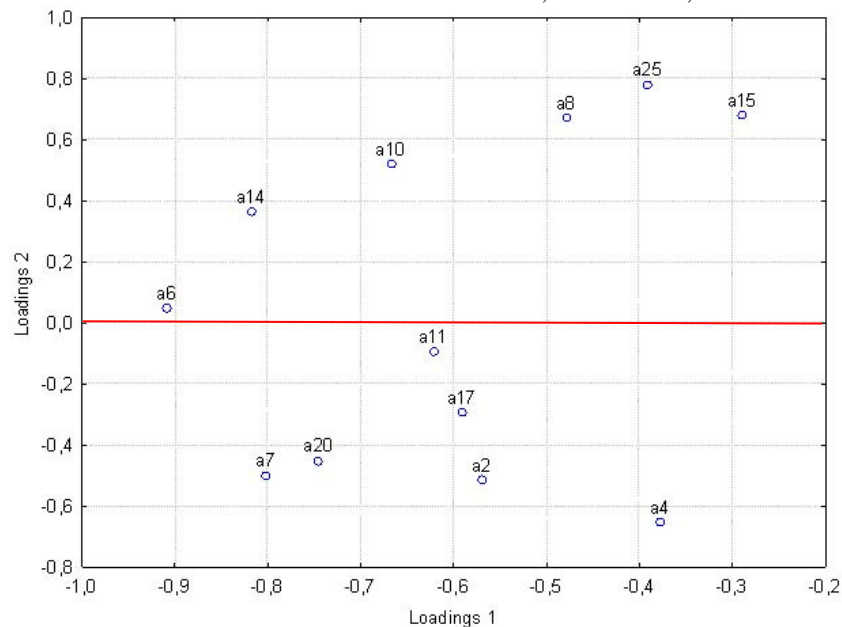
Quadro 10 - Valores de Índices de Qualidade Ambiental da Mesofauna (IQAMe) para a camada de 0 a 5 cm dos solos.

Local	Mai	Setembro	Novembro	Janeiro	Média
1	6,14	8,76	35,63	16,01	16,64
2	1,51	1,80	1,27	2,90	1,87
3	1,83	24,22	12,59	3,22	10,46
5	0,97	1,65	1,93	4,74	2,32
6	2,88	12,58	13,40	5,97	8,71



a)

NOTA: A letra representa o mês de coleta e o número o local. M: Maio; S: Setembro; N: Novembro; J: Janeiro.



b)

NOTA: a2: Isopoda; a4: Diplopoda; a6: Symphyla; a7: Pseudoscorpiones; a8: Arachnida; a10: Acari; a11: Protura; a14: Collemb. Arthropleona; a15: Collemb. Symphyleona; a17: Coleoptera; a20: Larvas de Diptera; a25: Psocoptera.

Figura 2 - Análise de Componente Principal dos dados da mesofauna da camada de 0 a 5 cm: valores de “scores” para as amostras analisadas e formação de grupos de amostras semelhantes (a) e valores de “loadings” para as variáveis levando-se em consideração as componentes principais 1 e 2.

3.2 Metais Pesados em Formigas

Devido a pequena massa de formigas obtidas no local 5 (da ordem de 0,0009 g) não se determinou os teores de metais pesados nessa amostra. A acumulação de Pb pelo grupo Formicidae (Quadro 11) seguiu a mesma seqüência em ordem decrescente dos teores totais e biodisponíveis de Pb no solo (Quadro 2). Considerando as formigas do local 1 como referência,

verifica-se que a taxa de acumulação de Pb nos locais 3 e 2 foi muito superior, com provável prejuízo ao bom funcionamento destes organismos. Migula et al. (1997) observaram efeito extremamente tóxico da acumulação de Cd e Hg sobre o funcionamento metabólico em formigas vermelhas, como alterações das funções enzimáticas, e quando os indivíduos foram submetidas simultaneamente a doses de Cd e Hg o impacto sobre o metabolismo foi mais drástico, eliminando inclusive muitas famílias. Apesar de ser um bom indicador do nível de metais pesados nos solos, na prática é difícil obter massa suficiente de organismos da mesofauna para a digestão das amostras, com coleta através de funis de Berlese.

Quadro 11 – Teores de metais pesados em formigas.

Local	Pb	Cu	Zn
	mg kg ⁻¹		
1	11,51	46,05	184,2
2	70,46	32,52	149,05
3	84,62	27,59	163,72
6	13,41	11,11	80,83

3.3 Metais Pesados em Plantas Nativas

As *Poaceae* apresentaram menores teores de Pb nas raízes e parte aérea no local 1 (Quadro 12). A absorção e acúmulo de Zn na parte aérea e raízes foram altamente correlacionados os teores biodisponíveis dos elementos nos solos ($r = 0,90^{***}$ e $0,70^{**}$, respectivamente). Para o Pb, essa relação direta foi observada apenas as raízes ($r = 0,82^{***}$). A absorção de Pb e Zn foi dificultada nos solos mais argilosos (r com o teor de argila = $-0,66^{**}$ e $-0,65^{**}$, respectivamente).

As plantas que cresceram no local 3 (coletas de setembro e novembro), com maiores teores de Pb biodisponível, também apresentaram as maiores concentrações deste metal nas raízes. Como possível mecanismo de tolerância aos elevados teores de Pb no solo 3, a translocação do metal das raízes para a parte aérea foi menos intensa (Quadro 12).

A grama batatais (*Paspalum notatum*), cobertura vegetal dos locais 2 e 5, apresentou as maiores concentrações de Pb na parte aérea. O capim-colonião (*Panicum maximum*), presente no local mais contaminado (local 3) e no solo referência (local 1) foi sensível ao teor de metais pesados no solo.

Apesar dos baixos níveis de Pb na parte aérea do capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) (local 6), a elevada produção de biomassa aumenta o potencial dessa espécie em trabalhos de fitorremediação da área. Além disso, o capim-elefante apresentou teores de Pb na parte aérea próximos ao capim-colonião no local 3, mesmo que o solo do local 6 apresentou teores muito

menores de Pb (Quadro 2). A excelente condição química do solo, com pH próximo a neutralidade e altos teores de nutrientes (Barros et al., 2009a), favoreceu o crescimento das plantas, mesmo em solos com altíssimos teores de Pb.

Comparando-se os teores de metais pesados na parte aérea (Quadro 12) com os teores de toxicidade apresentados por Kabata-Pendias & Pendias (2001) para Pb (30 – 300 mg kg⁻¹), Cu (20 – 100 mg kg⁻¹), Ni (10 -100 mg kg⁻¹) e Zn (100 – 400 mg kg⁻¹), observa-se que para Pb e Zn, com exceção do local 1, todas as plantas estão sobre efeito fitotóxico, e para Cu e Ni, tal efeito não ocorre de forma tão intensa. Com base nestes resultados, sugere-se deixar a área sob pouso, não permitindo o pastoreio por animais.

Quadro 12 - Metais pesados acumulados na parte aérea e raiz das *Poaceae* estudadas⁽¹⁾.

Coleta	Local	Tipo	Pb	Cu	Ni	Zn
			mg kg ⁻¹			
Parte Aérea						
Setembro	1	Capim-Colonião	16,89	0,29	35,12	157,70
	2	Grama-Batatais	182,04	13,16	9,31	241,11
	3	Capim-Colonião	171,39	11,69	18,78	218,20
	5	Grama-Batatais	575,53	32,26	11,42	1355,73
	6	Capim-Elefante	47,15	11,80	7,49	134,08
	Novembro	1	Capim-Colonião	19,86	6,91	59,89
2		Grama-Batatais	90,02	16,04	35,55	142,77
3		Capim-Colonião	126,05	13,88	21,12	238,66
5		Grama-Batatais	512,16	31,76	30,26	1109,83
6		Capim-Elefante	102,55	10,20	17,77	113,54
Janeiro		1	Capim-Colonião	nd	nd	nd
	2	Grama-Batatais	3,06	nd	nd	nd
	3	Capim-Colonião	13,28	nd	nd	225,42
	5	Grama-Batatais	211,35	nd	nd	637,29
	6	Capim-Elefante	nd	nd	nd	nd
	Raiz					
Setembro	1	Capim-Colonião	22,65	14,51	7,10	59,94
	2	Grama-Batatais	99,80	12,35	22,95	531,76
	3	Capim-Colonião	939,96	115,79	8,44	184,81
	5	Grama-Batatais	376,07	31,51	9,96	1317,38
	6	Capim-Elefante	164,90	47,94	4,69	245,67
	Novembro	1	Capim-Colonião	12,67	14,00	92,76
2		Grama-Batatais	122,90	18,86	38,80	738,12
3		Capim-Colonião	733,68	85,93	52,62	1127,63
5		Grama-Batatais	420,88	43,63	23,16	1851,72
6		Capim-Elefante	129,96	20,64	61,92	455,33
Janeiro		1	Capim-Colonião	24,14	nd	24,94
	2	Grama-Batatais	74,04	nd	nd	532,72
	3	Capim-Colonião	414,72	nd	9,16	481,18
	5	Grama-Batatais	436,45	nd	140,19	730,52
	6	Capim-Elefante	168,17	0,91	69,02	647,85

⁽¹⁾ nd: teor abaixo do nível de detecção por ICP-AES.

4 CONCLUSÃO

1. O número total de organismos dos 21 grupos identificados e o índice de Qualidade Ambiental da Mesofauna não foram bons indicadores do nível de contaminação dos solos por metais pesados. Esses parâmetros foram expressivos no solo 3, apesar do mesmo possuir os maiores teores de Pb biodisponível (9.467 a 14.457 mg kg⁻¹). A alta qualidade físico-química desse sítio, principalmente, a fertilidade do solo favoreceu o desenvolvimento da mesofauna. Esse local foi o único coberto por árvores da família Leguminosae, apresentando espessa manta orgânica sobre o solo.

2. A ocorrência e distribuição de grupos isolados mostraram-se mais eficientes nesse propósito. A melhor qualidade ambiental do solo 1 (teores naturais de Pb – local de referência) foi atestada pela maior diversidade de grupos de organismos e ocorrência de representantes dos grupos Pseudoescorpiones, Mollusca e Isopoda apenas nesse solo. Os grupos Arachnida e Psocoptera também foram considerados bons indicadores ambientais, com incremento de suas populações nos locais com maiores teores de metais pesados (locais 2, 3 e 5), possivelmente, pela menor ocorrência de organismos competidores/predadores desses grupos.

3. A Análise por Componentes Principais para a mesofauna do solo promoveu a separação de grupos de amostras mais relacionada ao local do que o mês de coleta, refletindo os teores de metais pesados e a qualidade físico-química dos solos, condição desejável nos estudos de bioindicadores.

4. Outro parâmetro isolado da mesofauna que se mostrou eficiente na detecção da contaminação do solo por Pb foi a estimativa dos teores do elemento após digestão ácida dos indivíduos do grupo Formicidae (relação direta com os teores biodisponíveis de Pb no solo). Quanto ao acúmulo de metais pesados em espécies nativas da área, com exceção do local 1, todas as plantas encontravam-se sob efeito fitotóxico para Pb e Zn. Os maiores teores desses metais foram encontrados nas raízes, principalmente, nos locais com maior contaminação.

5 LITERATURA CITADA

- BAKER A.J.M. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.*, 3:643- 654, 1981.
- BARROS, Y.J. et al. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Avaliações físicas e químicas. *R. Bras. Ci. Solo*, enviado para avaliação - 2009a.
- BARROS, Y.J. et al. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - Avaliações microbiológicas. *R. Bras. Ci. Solo*, enviado para avaliação - 2009b.
- BEHAN, V. A.; STUART, B. B. & MCKEVAN, D. K. Effects of Nitrogen fertilizers, as urea, on Acarina and other arthropods in Quebec black spruce humus. *Pedobiologia*, 18:249-263, 1978.

- BENGTSSON, G. & RUNDGREN, S. The Gusum case: a brass mill and the distribution of soil Collembola. *Can. J. Zool.* 66:518-526, 1988.
- BRADY, N.C. *Natureza e propriedades dos solos*. 7.ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983. 878p.
- CASSIANO, A.M. Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SP-PR): estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de PB-Ag. São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, 2001. 159p. (Tese Doutorado)
- CHRISTIANSEN, K. Bionomics of Collembola. *Ann. Rev. Entomology*, 9:147-178, 1964.
- CURRY, J. P. & GOOD, J. A. Soil fauna degradation and restoration. *Adv. Soil Sci.*, 17:171-215, 1992.
- DAJOZ, R. *Ecologia geral*. 3.ed. Petrópolis, Vozes, 1978. 472 p.
- EEVA, T.; RYO, M. & RIIHIMA, J. Pollution-related changes in diets of two insectivorous passerines. *Oecologia*, 145:629-639, 2005.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília, Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.
- EYSINK, G.G.J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Igunde-Cananéia. *Revista CETESB de Tecnologia*, 2:6-13, 1988.
- FILSER, J., FROMM, H., NAGEL, R. & WINTER, K. Effects of previous intensive agricultural management on microorganisms and the biodiversity of the soil fauna. *Plant Soil*, 170:123-129, 1995.
- FISHER, R. F. & BINKLEY, D. *Ecology and management of forest soils*. 3.ed. London, John Wiley, 2000. 489 p.
- FRANKLIN, E.; MAGNUSSON, W.E. & LUIZÃO, F.J. Relative effects of biotic and abiotic factors on the composition of soil invertebrate communities in an Amazonian savanna *Applied Soil Ecol.*, 25:231-239. 2005.
- HAAN, S. Results of municipal waste compost research over more than fifty years at the Institute for soil fertility at Hare/Groningen, the Netherlands, *Neth. J. Agric. Sci.*, 29: 49-61, 1981.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KAISER, E.A.; HEISLER, C.; WALENZIK, G. & HEINEMEYER, O. The effect of mechanical soil compaction on microbial biomass development, Collembolan fauna, denitrification and mineralization in an agricultural location. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 66:531-534, 1991.
- KORCAK, R.F. Cadmium distribution in field-grown fruit trees. *J. Environ. Qual.*, 18: 519-523, 1989.
- LANNO, R.; WELLS, J.; CONDER, J.; BRADHAM, K. & BASTA, N. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 57:39-47. 2004.
- LEITÃO-LIMA, P.S. & TEIXEIRA, L.B. Distribuição vertical e abundância da mesofauna do solo em Capoeiras. Comunicado Técnico n. 63. Belém, EMBRAPA, 2002.
- MIGULA, P.; GEOWACKA, NUORTEVA, S-L.; NUORTEVA, P. & TULISALO, E. Time-related effects of intoxication with cadmium and mercury in the red wood ant. *Ecotoxicology*, 6:307-320, 1997.
- MUSSURY, R.M.; SCALON, S.P.Q.; SILVA, S.V. & SOLIGO, V.R. Study of acari and collembola populations in four cultivation systems in Dourados – MS. *Braz. Arch. Biol. Tech.*, 45:257-264, 2002.
- PAOLETTI, M.G. & BRESSAN, M. Soil invertebrates as bioindicators of human disturbance. *Critical Rev. Plant Sci.*, 15:21-62, 1996.
- RAINBOW, P.S. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environ. Pollution*, 120:497-507, 2002.

- SANGINGA, N.; MULONGOY, K. & SWIFT, M.J. Contribution of soil organisms to the sustainability and productivity cropping systems in the tropics. *Agriculture Ecosystem Environ.*, 41:135-152, 1992.
- SAUTER, K. D. & SANTOS, H. R. dos. Avaliação da estrutura da população da mesofauna edáfica, em diferentes regimes de reabilitação de um solo degradado pela mineração do xisto. *R. Ci. Agrárias*, 13:31-34, 1994.
- SAUTER, K.D. Efeito da compactação de um Latossolo Vermelho Escuro, causada pela colheita de *Eucalyptus grandis*, sobre alguns organismos do solo. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2001. 105p. (Tese Doutorado)
- SAUTTER, K. D. ; SANTOS, H. R. & RIBEIRO JUNIOR, P. J. Comparação das comunidades de Entomobryidae e Isotomidae (Collembola) entre plantio direto em três níveis de fertilidade, plantio convencional e um ecossistema natural (campo) em Ponta Grossa, Paraná, Brasil. *R. Bras. Zoologia*, 16:117-124, 1999.
- SEASTED, T. R. The role of microarthropods in decomposition and mineralization processes. *Ann. Rev. Entomol.*, 29:25-46, 1984.
- SINGH, J. & PILLAI, K.S. A study of soil microarthropod communities in same fields. *Revue Ecologie du Sol*, 12:579-590, 1975.
- STARY, P. & KUBIZNÁKOVÁ, J. Content and transfer of heavy metal air pollutants in populations of *Formica* spp. wood ants (Hym, Formicidae). *J. Appl. Ent.*, 104:1-10, 1987.
- STORK, N. E. & EGGLETON, P. Invertebrates as determinants and indicators of soil quality. *Amer. J. Alternative Agric.*, 7:38-47, 1992.
- TEIXEIRA, L.B. & SCHUBART, H.O.R. Mesofauna do solo em áreas de floresta e pastagem na Amazônia Central. *Boletim de Pesquisa EMBRAPA CPATU*, n.95, p. 1-16, 1988.
- TOUSIGNANT, S. & CODERRE, D. Niche partitioning by soil mites in a recent hardwood plantation in Southern Quebec, Canada. *Pedobiologia*, 36:287-294, 1992.
- TRANVIK, L.; BENGTSSON, G. & RUNDGREN, S. Relative abundance and resistance traits of two collembola species under metal stress. *J. Applied Ecol.*, 30:43-52, 1993.
- VIJVERET, M.G.; VAN GESTEL, A.M.; LANNO, R.P.; VAN STRAALLEN, N.M. & PEIJNENBURG, W.J.G.M. Internal metal-sequestration and its ecotoxicological relevance e a review. *Environ. Sci. Tech.*, 38:4705-4712, 2004.
- XUE, Q. & HARRISON, H.C. Effect of soil zinc, pH, and cultivar on cadmium uptake in life lettuce (*Lactuca sativa* L. var. crispa). *Soil Sci. Plant Anal.*, 22: 975-991, 1991.
- YAMAMOTO T. et al. Ecological study of forest floor invertebrate fauna in naturally regenerated cedar forest and cedar plantation. *Edaphologia*, 51:19-32, 1994.

CONCLUSÃO GERAL

A população e atividade microbiana do solo (fungos e bactérias) foram fortemente influenciadas pela condição climática, com maiores valores dos parâmetros biológicos no mês de janeiro. Possivelmente, as condições mais favoráveis de temperatura e umidade, aliadas a alta fertilidade dos solos, tornando o efeito prejudicial dos metais pesados menos expressivos. Contudo nos meses de maior estresse climático para os organismos (maio e setembro), maiores teores de Pb nos solos prejudicaram sensivelmente a população e atividade microbiana, ou seja, nessas condições as bactérias e fungos foram bons indicadores de qualidade de solo.

A maior proporção de bactérias esporuláveis nos solos contaminados por Pb nos meses mais frios (correlação de 0,95* para o mês de maio) pode ser interpretado como mecanismo de resistência desses organismos.

A separação das amostras por local e época de coleta na análise por componentes principais (ACP) para a parte microbiológica de 0 a 5 cm, apresentou-se em função, principalmente, de época de coleta, o que reforçou a importância das condições climáticas nos atributos microbiológicos. Já o índice de qualidade microbiológica (IQAM) separou os ambientes (locais) mais eficientemente, pois seus valores decrescentes coincidem com o aumento nos teores de metais pesados nos solos. Entretanto, na diferenciação entre os locais as características químicas e físicas foram essenciais para a manutenção da qualidade do solo.

O comportamento da atividade microbiana na profundidade de 5 a 10 cm foi semelhante ao apresentado na camada de 0 a 5 cm, todavia devido a menores oscilações de temperatura e umidade na camada de 5 a 10 cm as diferenças entre as épocas de amostragem e os locais foram menores. A ACP gerada para esta profundidade demonstrou, quando comparada a profundidade de 0 a 5 cm, agrupamento mais relacionado ao local do que época de coleta. Já o IQAM, foi similar ao gerado para 0 a 5 cm.

A melhor qualidade ambiental do solo 1 (teores naturais de Pb – local de referência) também foi observado nas análises da mesofauna: maior diversidade de grupos de organismos; ocorrência de representantes dos grupos Pseudoescorpiones, Mollusca e Isopoda apenas nesse solo. O primeiro grupo é reconhecido na literatura como sensível a contaminação por metais pesados no solo.

Na mesofauna do solo o grupo Acari foi o mais abundante em todos os locais, e sua proporção variou em função da cobertura vegetal, fator este que influenciou também a diversidade e as densidades dos demais grupos. Os grupos Aracnideos, Psocoptera, foram considerados bons indicadores ambientais, com incremento de suas populações nos locais com maiores teores de metais pesados (locais 2, 3 e 5), possivelmente, pela menor ocorrência de

organismos competidores/predadores desses grupos. A ACP gerada para a mesofauna do solo demonstrou separação mais relacionada ao local de coleta (teores de metais pesados), do que o agrupamento em função dos parâmetros microbiológicos, o que aponta os grupos da mesofauna do solo como os melhores bioindicadores nas condições do trabalho.

Os teores de Pb no grupo Formicidae apresentou relação com as quantidades biodisponíveis deste elemento no solo. No que diz respeito à acumulação de metais pesados por vegetais, com exceção do local 1, todas as plantas encontravam-se sob efeito fitotóxico para Pb e Zn. Os maiores teores desses metais foram encontrados nas raízes, principalmente, nos locais com maior contaminação.

LITERATURA CITADA

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, 1990. 339p.
- ÁLVAREZ-SÁNCHEZ, J.; NARRANJO-GARCIA, E. & GHEVARA, S. Perspectivas de estudios de acumulación de la hojarasca en el subdosel y animales asociados: el caso de los moluscos. In: ÁLVAREZ-SÁNCHEZ, J.; NARRANJO-GARCIA, E. (Ed.). Ecología del suelo en la selva tropical húmeda de México. Xalapa: UNAM, Instituto de Biología y Facultad de Ciencias, cap 2, p. 79-87, 2003.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F. & CASAGRANDE, J.C. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal – SP, Comut: 2001.
- MAJER, J.D. Animals in primary succession. Cambridge, Cambridge University Press, 1989.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford, 1994. 406p.
- MOREIRA F. R. & MOREIRA J.C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. Revis Panam Salud Publica, 15:119-29, 2004.
- OLIVEIRA, E. P. Estudo dos invertebrados terrestres e distribuição vertical em diferentes ecossistemas da Amazônia Central (compact disc). In: CONGRASSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 13., Águas de Lindóia, 1996. *Anais*, Águas de Lindóia: SBCS, 1996. p. 117-118.
- OLIVER, M.A. Soils and human health: a review. Eur. J. Soil Sci., 48:573-592, 1997.
- SCHEUNERT, I. Transformation and degradation of pesticides in soils - Role of soil microorganisms. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 3., REUNIÃO DE LABORATÓRIOS PARA RECOMENDAÇÃO DE ESTIRPES DE RHIZOBIUM E BRADYRHIZOBIUM, 6, Londrina, 1994. Resumos. Londrina, INDAR, 1994. p.13.
- TAKAMATSU, A.A. Avaliação da biolixiviação de metais pesados por bactérias do gênero Thiobacillus em lodos biológicos para utilização agrícola como fertilizante. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1995. (Dissertação de Mestrado)
- TIAN, G.; BRUSSARD, L. & KANG, B. T. Biological effects of plant residues with contrasting chemical compositions under humid tropical conditions: effects on soil fauna. Soil Biological Biochemistry, 25:731-737, 1993.
- WOLTERS, V. Soil invertebrates: effects on nutrient turnover and soil structure, a review. Z. Phanzenerna Èhr. Bodenk., 154:389-402, 1991.