

METAIS PESADOS DO SOLO APÓS APLICAÇÃO DE BIOSSÓLIDO. II - DISPONIBILIDADE⁽¹⁾

M. R. BORGES⁽²⁾ & E. L. M. COUTINHO⁽³⁾

RESUMO

A utilização agrícola de resíduos industriais e urbanos com elevados teores de metais pesados tem aumentado a preocupação em determinar quais as concentrações “disponíveis” destes elementos no solo. Neste sentido, foi realizado um experimento, em casa de vegetação da FCAV-UNESP, com objetivo de comparar métodos de análise (DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3) para avaliação da disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para plantas de milho (*Zea mays* L.), cultivadas em dois solos que receberam biossólido e corretivos. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições, segundo o esquema fatorial 2 × 2 × 5 (dois solos, presença ou ausência de corretivos e cinco doses de biossólido). Os solos utilizados foram: Neossolo Quartzarênico órtico típico (RQ) e Latossolo Vermelho eutrófico argiloso (LV). Nos tratamentos com calagem, foram adicionados materiais corretivos para elevar o pH(CaCl₂) do solo a 5,3. As doses de biossólido utilizadas foram de 0; 13; 26; 52 e 78 g vaso⁻¹ (equivalentes a 0; 10; 20; 40 e 60 t ha⁻¹), com base no material seco. Nenhum dos extratores testados se destacou para avaliação conjunta de todos os metais. A inclusão do pH do solo nos modelos de regressão melhorou significativamente a relação entre o Mn acumulado na parte aérea das plantas e o determinado pelos extratores.

Termos de indexação: micronutrientes, extratores, lodo de esgoto, Latossolo, Neossolo.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas e Veterinária – FCAV/UNESP. Recebido para publicação em abril de 2003 e aprovado em março de 2004.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, IPRJ/UERJ. Rua Alberto Rangel s/n, Caixa Postal 97282, CEP 28630-050 Nova Friburgo (RJ). Bolsista da CAPES. E-mail: mrborges@iprj.uerj.br

⁽³⁾ Professor Titular do Departamento de Solos e Adubos, Faculdade de Ciências Agrônômicas e Veterinária – FCAV/UNESP. Campus de Jaboticabal. E-mail: coutinho@fcav.unesp.br

SUMMARY: HEAVY METALS IN SOIL AFTER SEWAGE SLUDGE APPLICATION. II - AVAILABILITY

*The use of industrial and city wastes with high heavy metal contents in agriculture have increased the need for obtaining the concentration of such elements that are available in the soil. Thus, a greenhouse experiment was carried out at the FCAV-UNESP, in Jaboticabal, São Paulo State, Brazil in order to compare analysis methods (DTPA, HCl 0.1 mol L⁻¹, Mehlich-1, and Mehlich-3) to evaluate the Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn availability for corn (*Zea mays* L.) plants in two soils (an Eutruxox and a Ultipsamment). A complete randomized design with three replications of treatments in a 2 × 2 × 5 factorial arrangement (two soils, presence or absence of lime, and five sewage sludge rates) was used. In the limed treatments the soils were amended with agricultural lime to raise the soil pH (CaCl₂) to 5.3. The sewage sludge rates (dry weight basis) were equivalent to 0, 10, 20, 40, and 60 t ha⁻¹. All the extractants tested proved inefficient to evaluate availability of all metals concurrently. The inclusion of the soil pH in the regression models significantly improved the relationship between the amounts of Mn accumulated in the shoot and those extracted with DTPA, HCl 0.1 mol L⁻¹, Mehlich-1, and Mehlich-3.*

Index terms: micronutrients, extractant, sewage sludge, Eutruxox, Ultipsamment.

INTRODUÇÃO

Com a finalidade de minimizar a poluição dos rios, tem-se feito o tratamento dos efluentes domésticos e industriais, cujo produto final é denominado bio sólido. O seu manuseio e disposição final são as fases mais preocupantes do processo.

O uso agrícola do bio sólido, como fonte de nutrientes e matéria orgânica, é um método alternativo de disposição final desse resíduo, no qual se pode obter benefícios (Berton et al., 1989; Silva et al., 1998). Entretanto, a presença de metais pesados restringe sua aplicação no solo, à medida que o acúmulo desses elementos pode causar maior absorção pelas plantas (Chang et al., 1992) e provocar sua entrada na cadeia alimentar. Portanto, torna-se necessário determinar as concentrações disponíveis desses elementos no solo.

Várias soluções extratoras têm sido testadas para avaliar a disponibilidade de metais pesados no solo, principalmente daqueles que são nutrientes de plantas (Bataglia & Raij, 1989; Mulchi et al., 1991). No entanto, tais estudos são ainda incipientes, e os resultados encontrados na literatura são bastante controversos. Mulchi et al. (1991) encontraram coeficientes de correlação significativos entre os teores de Cd, Cu, Ni e Zn em plantas de tabaco e aqueles extraídos pelas soluções Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA de dois solos que receberam bio sólido; entretanto, nenhum dos extratores foi eficiente para avaliar o Fe e o Pb. Abreu et al. (1995) concluíram que os métodos de Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA não foram eficientes para avaliar a disponibilidade de Pb, Cd, Cr e Ni, para plantas de trigo, e de Pb e Cd, para o feijoeiro, em 31 amostras de solos representativos do estado de São Paulo. Segundo esses autores, a inclusão de outros atributos do solo, tais como teor

de argila para o Cr e pH para o Ni, como variáveis independentes no modelo de regressão, aumentou os coeficientes de determinação.

O objetivo deste trabalho foi comparar soluções extratoras (DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3) para avaliação da disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para plantas de milho (*Zea mays* L.), cultivadas em dois solos que receberam doses de bio sólido e materiais corretivos.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em casa de vegetação da FCAV-UNESP, campus de Jaboticabal. Os solos utilizados foram: Neossolo Quartzarênico (RQ) e Latossolo Vermelho (LV) e o bio sólido foi obtido na estação de tratamento da SABESP, no município de Franca (SP).

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições, seguindo um esquema fatorial 2 × 2 × 5 (dois solos, presença e ausência de calcário e cinco doses de bio sólido), totalizando sessenta vasos. Foram cultivadas plantas de milho (*Zea mays* L.) para determinação da produção de matéria seca e dos teores de metais no material vegetal.

Uma descrição detalhada dos tratamentos utilizados e a caracterização química dos solos e do bio sólido encontram-se na parte I deste trabalho (Borges & Coutinho, 2004).

Após o período de incubação, amostras do solo de cada vaso, previamente secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm, foram utilizadas para as extrações dos metais pesados,

utilizando as soluções extratoras DTPA (Lindsay & Norvell, 1978), HCl 0,1 mol L⁻¹ (Wear & Sommer, 1947), Mehlich-1 (Wear & Evans, 1968) e Mehlich-3 (Mehlich, 1984). Em todos os métodos, após a agitação, as suspensões foram passadas por papel de filtro Whatman nº 42, para a obtenção dos extratos. Os teores de metais pesados foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Nas amostras de solo, foram determinados também o pH(CaCl₂) e os teores de matéria orgânica no solo (Raij et al., 1987).

Trinta dias após a emergência, a parte aérea das plantas de milho foi cortada rente ao solo, lavada e seca em estufa com circulação forçada de ar a 65 °C até atingir massa constante. O material vegetal seco foi pesado para determinação da produção de matéria seca, moído, e o teor de metais pesados foi analisado por meio de digestão nitricoperclórica, segundo Bataglia et al. (1983), e a determinação da concentração dos metais efetuada em EAA.

As análises de variância e as regressões (simples e múltiplas) foram realizadas utilizando o programa SAS (1989). As análises de regressão múltipla das quantidades acumuladas dos metais nas plantas de acordo com os teores desses no solo, pelas quatro soluções extratoras e o pH, foram realizadas testando-se a significância (p < 0,05) da entrada das variáveis independentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de matéria orgânica e pH do solo

A adição de biossólido promoveu alterações em alguns atributos químicos dos solos. Ocorreram aumentos lineares dos teores de matéria orgânica nos dois solos (Figura 1), graças ao teor de material orgânico presente no biossólido (Borges & Coutinho, 2004).

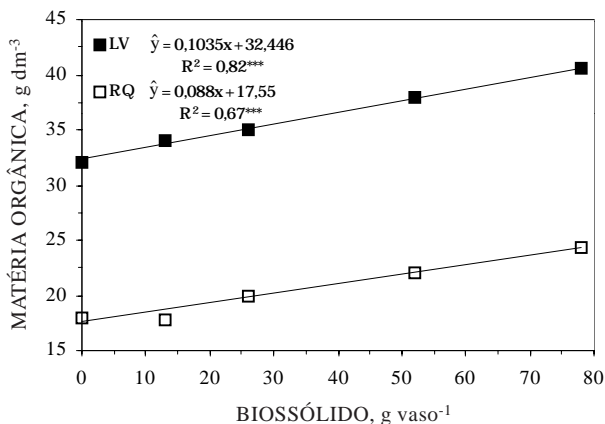


Figura 1. Teores de matéria orgânica no solo, considerando a aplicação de biossólido.

Foram verificados aumentos significativos para os valores de pH nos dois solos, sem corretivos (Figura 2). A elevação do pH do solo pode ter sido causada pela liberação de amônia proveniente da decomposição de compostos orgânicos presentes no resíduo (Lund & Doss, 1980; Berton et al., 1989).

Na presença de corretivos, o pH de ambos os solos manteve-se praticamente inalterado (Figura 2). Tal comportamento pode estar relacionado com o aumento da capacidade tampão do solo, proporcionado pela calagem (Lund & Doss, 1980). Berton et al. (1997) também observaram que, na presença de corretivos, a variação nos valores de pH, causada pela aplicação de biossólido, foi muito pequena ou nenhuma.

Extratores para avaliação dos metais pesados “disponíveis” no solo

O acúmulo dos metais na parte aérea das plantas de milho (Quadro 1) foi utilizado para avaliar a eficiência das soluções DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 em prever a disponibilidade de Cu, Mn, Pb e Zn no solo, após aplicação de biossólido.

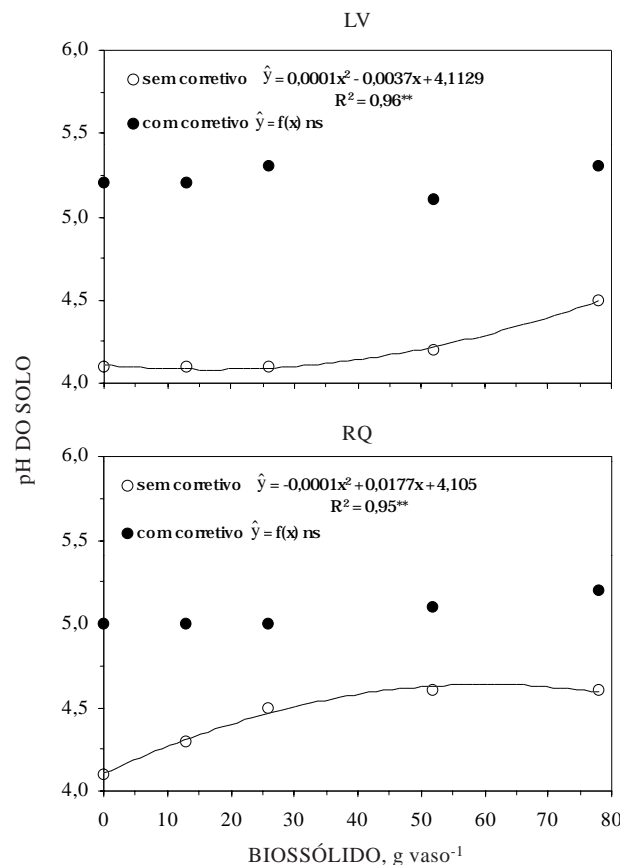


Figura 2. Valores de pH do solo, considerando a aplicação de biossólido.

Quadro 1. Quantidade acumulada dos metais na parte aérea das plantas de milho

Dose de biossólido	LV		RQ	
	Sem corretivo	Com corretivo	Sem corretivo	Com corretivo
g vaso ⁻¹	µg vaso ⁻¹			
	Cobre			
0	25,0	31,0	11,0	12,0
13	29,0	48,0	22,0	29,0
26	41,0	50,0	45,0	47,0
52	71,0	70,0	79,0	65,0
78	108,0	89,0	89,0	77,0
L ⁽¹⁾	***	***	***	**
Q ⁽²⁾	ns	ns	ns	***
	Manganês			
0	3.841,0	550,0	399,0	175,0
13	5.689,0	980,0	672,0	551,0
26	8.449,0	1.244,0	940,0	1.331,0
52	8.326,0	3.690,0	1.036,0	1.865,0
78	5.465,0	5.960,0	1.863,0	2.223,0
L	ns	ns	***	ns
Q	***	***	ns	***
	Níquel			
0	6,0	8,0	1,0	4,0
13	5,0	13,0	2,0	10,0
26	4,0	8,0	1,0	11,0
52	7,0	8,0	21,0	18,0
78	13,0	9,0	22,0	22,0
L	ns	ns	*	***
Q	***	ns	ns	ns
	Chumbo			
0	nd	nd	2,3	1,2
13	nd	nd	4,2	nd
26	nd	32,0	2,6	nd
52	nd	46,2	nd	nd
78	nd	55,1	nd	nd
L	-	**	ns	-
Q	-	ns	ns	-
	Zinco			
0	95,0	116,0	82,0	88,0
13	231,0	293,0	651,0	486,0
26	529,0	470,0	1.242,0	1.082,0
52	1.206,0	839,0	2.611,0	2.108,0
78	1.750,0	1.019,0	4.617,0	3.152,0
L	***	***	***	***
Q	ns	ns	ns	ns

⁽¹⁾ L: efeito linear de doses. ⁽²⁾ Q: efeito quadrático de doses. *, ** e ***: significativo (P < 0,05; 0,01 e 0,001, respectivamente). ns: não-significativo. nd: não detectado.

Cobre

Os teores de Cu extraídos do solo pelas soluções de DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 aumentaram significativamente de acordo com a aplicação de biossólido, com exceção do DTPA no LV, no qual as primeiras doses proporcionaram diminuição nos teores extraídos por essa solução, voltando a crescer na maior dose (Quadro 2). Essa diminuição nos teores de Cu extraídos por DTPA

pode estar relacionada com o aumento do teor de matéria orgânica do solo (Figura 1), proporcionado pelo biossólido. Segundo Shuman (1988), a adição de material orgânico causa um aumento na atividade dos microrganismos, os quais adicionam agentes complexantes ao solo.

O Cu é apontado como sendo um elemento que apresenta grande afinidade pelos ligantes orgânicos do solo (McLaren & Crawford, 1973; Mullins et al.,

Quadro 2. Teores de metais pesados extraídos dos solos com DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3

Dose	DTPA				HCl				Mehlich-1				Mehlich-3			
	LV		RQ		LV		RQ		LV		RQ		LV		RQ	
	sc ⁽¹⁾	cc ⁽²⁾	sc	cc	sc	cc	sc	cc	sc	cc	sc	cc	sc	cc	sc	cc
g vaso ⁻¹ ----- mg kg ⁻¹ -----																
Cobre																
0	10,30	10,20	0,20	0,20	13,00	13,20	0,40	0,40	5,00	4,20	0,20	0,20	7,60	8,80	0,30	0,30
13	7,40	8,50	0,50	0,40	13,70	13,70	0,60	0,70	5,40	4,40	0,40	0,40	8,10	9,10	0,50	0,50
26	9,20	9,20	0,60	0,60	14,30	14,70	0,90	0,90	5,50	4,70	0,60	0,60	8,50	9,50	0,60	0,70
52	11,80	5,80	1,00	1,00	15,30	15,50	1,80	1,60	5,80	5,00	1,10	1,00	9,10	9,70	1,00	0,90
78	12,20	10,00	1,30	1,30	16,00	15,90	2,20	2,30	5,70	5,00	1,40	1,20	9,50	9,90	1,20	1,20
Média	10,2a ⁽³⁾	8,7b	0,7a	0,7a	14,5a	14,6a	1,2a	1,2a	5,5a	4,7b	0,7a	0,7a	8,6b	9,4a	0,7a	0,7a
L ⁽⁴⁾	*	ns	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Q ⁽⁵⁾	ns	**	ns	ns	**	**	ns	ns	**	**	*	ns	**	ns	ns	ns
Manganês																
0	46,20	27,00	1,60	0,60	95,00	66,70	1,70	1,20	68,30	46,30	1,30	1,20	92,00	102,70	1,80	1,30
13	53,40	32,60	1,70	1,40	111,00	86,00	2,10	2,00	83,70	60,70	1,70	1,50	128,00	112,30	2,00	1,80
26	64,60	31,40	1,80	2,00	133,30	90,30	2,50	2,50	96,00	68,30	1,80	2,00	121,00	115,30	2,00	2,20
52	61,00	66,70	2,60	3,00	128,30	144,00	4,00	4,10	87,70	111,30	2,50	3,00	118,00	137,30	2,70	2,90
78	53,70	104,0	3,20	3,40	108,30	175,70	4,50	5,00	78,00	150,30	3,40	3,40	117,70	154,30	3,20	3,30
Média	55,8a	52,3a	2,2a	2,1a	115,2a	112,5a	3,0a	3,0a	82,7a	87,4a	2,1a	2,2a	115,3b	124,4a	2,3a	2,3a
L	ns	**	**	**	ns	**	**	**	ns	**	**	**	ns	**	**	**
Q	*	**	**	**	**	ns	ns	ns	**	ns	ns	ns	*	ns	ns	**
Níquel																
0	0,06	0,08	0,04	0,01	0,20	0,20	0,10	0,10	0,27	0,40	0,12	0,07	0,20	0,20	0,17	0,10
13	0,10	0,12	0,09	0,05	0,23	0,30	0,23	0,20	0,40	0,39	0,20	0,16	0,20	0,20	0,27	0,20
26	0,15	0,12	0,14	0,10	0,40	0,40	0,33	0,30	0,48	0,32	0,28	0,24	0,27	0,30	0,33	0,20
52	0,28	0,21	0,22	0,19	0,60	0,63	0,60	0,50	0,64	0,45	0,44	0,43	0,30	0,37	0,33	0,30
78	0,42	0,31	0,27	0,26	0,87	0,83	0,70	0,77	0,83	0,60	0,53	0,53	0,40	0,43	0,40	0,30
Média	0,2a	0,16a	0,14a	0,14a	0,46a	0,46a	0,38a	0,38a	0,52a	0,44b	0,30a	0,28b	0,28a	0,3a	0,3a	0,22b
L	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Q	**	**	**	ns	ns	ns	**	ns	ns	**	*	*	ns	ns	ns	**
Chumbo																
0	0,51	0,57	0,37	0,27	0,37	0,40	0,77	0,63	0,31	0,41	0,53	0,56	0,77	0,77	0,63	0,70
13	0,51	0,43	0,37	0,30	0,47	0,53	0,97	0,77	0,35	0,39	0,59	0,59	0,77	0,80	0,67	0,67
26	0,52	0,17	0,37	0,35	0,60	0,73	1,07	0,90	0,39	0,24	0,63	0,63	0,80	0,73	0,77	0,70
52	0,65	0,21	0,44	0,40	0,67	0,93	1,27	1,23	0,44	0,36	0,76	0,79	0,87	0,83	1,00	0,80
78	0,75	0,27	0,42	0,41	0,80	1,13	1,27	1,43	0,48	0,41	0,84	0,84	1,03	0,97	0,90	0,97
Média	0,60a	0,36b	0,40a	0,36b	0,60b	0,72a	1,10a	0,98a	0,38a	0,36b	0,66a	0,68a	0,86a	0,82a	0,80a	0,78a
L	**	**	**	**	**	**	**	**	**	ns	**	**	**	**	**	**
Q	**	**	ns	ns	ns	ns	**	ns	ns	**	ns	ns	ns	**	ns	ns
Zinco																
0	0,70	0,80	0,40	0,30	1,60	1,50	0,60	0,60	1,00	1,10	0,40	0,40	0,70	0,80	0,60	0,60
13	1,70	2,10	3,30	2,70	5,10	4,90	4,10	4,10	3,90	3,60	3,20	3,30	2,20	2,30	3,10	3,00
26	3,60	4,00	5,00	5,30	9,20	9,00	7,40	6,90	7,10	7,20	7,00	6,70	4,20	4,20	5,60	5,50
52	9,50	4,70	9,40	10,60	16,70	17,50	15,30	15,90	12,50	11,30	12,80	11,80	8,60	8,50	10,80	10,70
78	14,10	11,90	14,70	15,00	23,70	24,00	21,00	24,30	19,20	18,00	17,30	18,10	13,50	13,10	15,60	15,40
Média	5,92a	4,70b	6,56a	6,78a	11,26a	11,38a	9,68b	10,36a	8,74a	8,24a	8,14a	8,06a	5,84a	5,78a	7,14a	7,04a
L	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Q	*	*	ns	ns	ns	ns	ns	*	*	ns	ns	ns	**	**	ns	ns

⁽¹⁾ sc: tratamentos sem aplicação de corretivos. ⁽²⁾ cc: tratamentos com aplicação de corretivos. ⁽³⁾ médias na mesma linha, para o mesmo solo, seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste F (P < 0,05). ⁽⁴⁾ L: efeito linear de doses. ⁽⁵⁾ Q: efeito quadrático de doses. * e **: significativo (P < 0,05 e 0,01, respectivamente). ns: não-significativo.

1982). Desse modo, apenas o complexante DTPA pode ter sido sensível a essa afinidade do Cu pelos ligantes orgânicos. Deve-se observar também que, nas menores doses de biossólido, as quantidades de Cu aplicadas foram pequenas comparadas àquelas das maiores doses. O mesmo comportamento não foi observado no RQ, provavelmente pelos baixos teores naturais do nutriente nesse solo.

A aplicação de corretivos causou efeito significativo na extração de Cu apenas para as soluções de DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3, para o LV (Quadro 4), no qual ocorreram as maiores variações do pH entre os tratamentos com e sem corretivos, em relação ao RQ (Figura 2). Deve-se observar, entretanto, que os teores de Cu determinados pelo Mehlich-3 aumentaram com aplicação de corretivos, comportamento contrário ao observado para Mehlich-1 e DTPA. Camargo et al. (1982) já haviam encontrado correlação negativa entre o pH do solo e o teor de Cu extraído com DTPA, indicando que esse extrator foi sensível à mudança no pH do solo.

O Cu acumulado na parte aérea das plantas relacionou-se significativamente com os teores do elemento extraídos pelas quatro soluções, para ambos os solos, exceção feita ao DTPA no LV (Quadro 3). O HCl destacou-se por apresentar os maiores valores de coeficientes de determinação

(Quadro 3), considerando-se os dois solos. Os resultados encontrados na literatura, com relação à eficiência dos extratores para determinação da disponibilidade de Cu para plantas, são controversos. Haq & Miller (1972) também relataram que o DTPA não foi eficiente na avaliação da disponibilidade de Cu para plantas de milho e beterraba, respectivamente. Entretanto, Sanders et al. (1986) e Berton et al. (1997) encontraram coeficientes de correlação significativos entre o Cu na planta e o extraído do solo por DTPA, após aplicação de biossólido. Mulchi et al. (1991) também, após aplicação de biossólido no solo, verificaram que o Cu extraído pelas soluções DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 foi correlacionado com a concentração de Cu na parte aérea de milho.

O ajuste de regressão múltipla das quantidades de cobre acumulado na parte aérea do milho, como variável dependente dos teores do metal extraído do solo pelas soluções e os valores de pH, indicou que a inclusão do pH foi significativa apenas para os teores determinados por Mehlich-1 e Mehlich-3, no LV (Quadro 3), resultado semelhante ao de Sanders et al. (1986) que não verificaram aumento nos coeficientes de determinação das equações lineares obtidas do teor de Cu na planta e no solo determinado pelo DTPA, quando foram incluídos no modelo os valores de pH do solo.

Quadro 3. Equações de regressão múltipla e coeficientes de determinação das quantidades de cobre acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) como variável dependente dos teores do metal extraído do solo (mg kg^{-1}) pelas soluções e os valores de pH

Extrator	Equação de regressão	R ²
Cobre acumulado na parte aérea (\hat{y})		
LV		
DTPA	$\hat{y} = 12,1 + 4,67\text{DTPA}$	0,116 ^{ns}
HCl	$\hat{y} = -273,0 + 22,7\text{HCl}$	0,834 ^{***}
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = -58,3 + 22,6\text{M1}$	0,190 [*]
	$\hat{y} = -530,3 + 63,8\text{M1} + 55,8\text{pH}$	0,777 ^{***}
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = -207,8 + 29,4\text{M3}$	0,604 ^{***}
	$\hat{y} = -207,8 + 46,57\text{M3} - 32,66\text{pH}$	0,816 ^{***}
RQ		
DTPA	$\hat{y} = 0,130 + 67,913\text{DTPA}$	0,935 ^{***}
HCl	$\hat{y} = 5,51 + 35,61\text{HCl}$	0,880 ^{***}
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = 3,79 + 63,46\text{M1}$	0,943 ^{***}
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = -12,7 + 84,1\text{M3}$	0,936 ^{***}

* e ***: significativo (P < 0,05 e 0,001, respectivamente). ns: não-significativo.

Manganês

Os teores de Mn extraídos do solo pelas quatro soluções aumentaram linearmente de acordo com as doses de biossólido, com exceção dos tratamentos que não receberam calagem no LV (Quadro 2). Nesses tratamentos, ocorreram respostas quadráticas dos teores de Mn, com redução nas duas maiores doses. Na figura 2, observa-se que os valores de pH nessas doses foram mais elevados, o que poderia justificar a menor extração. Entretanto, esse não deve ter sido o único mecanismo envolvido na redução da disponibilidade, uma vez que, nos tratamentos com calagem (nas mesmas doses), nos quais o pH foi superior, o mesmo não ocorreu.

Relacionando as quantidades de Mn aplicado pelo biossólido e as do Mn extraído pelas soluções, verificou-se que, no RQ, foram recuperados, em média, 42, 64, 41 e 33 % do Mn, pelas soluções DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3, respectivamente. No LV, foram “recuperados” 649, 941, 842 e 493 % do Mn, pelas mesmas soluções. Isso pode indicar que, para o solo LV, a aplicação de biossólido promoveu maior solubilização do manganês do solo. Este resultado foi confirmado pelo estudo de fracionamento do metal (Borges & Coutinho, 2004). Shuman (1988) verificou a ocorrência de uma redistribuição do Mn do solo de formas menos disponíveis para formas mais disponíveis após adicionar restos da cultura de trigo para aumentar os teores de matéria orgânica de oito solos. O autor atribuiu essa redistribuição à redução do potencial redox do solo provocada pela decomposição da matéria orgânica. A ausência do mesmo efeito no RQ pode ser explicada pelos baixos teores nativos do elemento nesse solo.

Observou-se que a reação do solo afetou marcadamente as quantidades de Mn absorvido pelas plantas, no LV (Quadro 1). Entretanto, verificou-se que o efeito do pH do solo sobre a solubilidade de Mn nos extratores não ficou claro, em razão, possivelmente, das diferentes condições de oxirredução. Abreu et al. (1994b) não verificaram diminuição na extração de Mn com o aumento do pH do solo, proporcionado pela aplicação de doses de corretivos, utilizando os extratores DTPA, HCl e Mehlich-1. Por outro lado, Camargo et al. (1982) encontraram alta correlação entre os diferentes valores de pH do solo e os teores de Mn extraídos pelo DTPA, mostrando que esse extrator consegue discriminar o comportamento do micronutriente a diferentes valores de pH.

Foram obtidos coeficientes de determinação significativos, embora baixos, entre as quantidades acumuladas de Mn na parte aérea das plantas e o manganês extraído do LV pelas quatro soluções (Quadro 4). Para o RQ, os coeficientes de determinação foram altamente significativos e mais elevados. Abreu et al. (1994a) encontraram coeficientes de correlação entre o Mn acumulado na parte aérea da soja e o extraído em 10 solos da ordem de 0,836**, 0,844** e 0,841**, para o DTPA, Mehlich-1 e HCl, respectivamente.

A inclusão da variável pH melhorou significativamente a relação entre o manganês acumulado na planta e o determinado por meio dos extratores, no LV, permitindo uma melhor interpretação da disponibilidade do metal para as plantas (Quadro 4). Esses resultados vão ao encontro dos observados por Abreu et al. (1994a) que relataram que os extratores DTPA, Mehlich-1 e HCl só foram eficazes em avaliar o Mn disponível para plantas de soja quando a interpretação foi acompanhada do valor de pH. No RQ, houve efeito significativo da inclusão da variável pH apenas para os extratores DTPA e Mehlich-3, graças provavelmente, à menor variação nos valores de pH ocorrida nesse solo, em comparação ao LV (Figura 2).

Níquel

Observaram-se aumentos lineares dos teores de Ni determinados pelos extratores de acordo com a adição de biossólido (Quadro 4).

Os teores de Ni no solo, mesmo após aplicação do biossólido, podem ser considerados normais comparados com aqueles relatados por Abreu et al. (1995), que encontraram uma variação de 0,09 a 0,90; 0,13 a 0,62 e 0,41 a 1,90 mg kg⁻¹, para DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3, respectivamente, em 31 solos não contaminados do estado de São Paulo. Os teores do metal encontrados no presente trabalho estiveram abaixo daquele apontado como tóxico por Dang et al. (1990) para a cultura da cebola (29 mg kg⁻¹ pelo DTPA).

As análises de regressão (Quadro 5) mostraram que os teores de Ni no solo, determinados pelos quatro extratores, estiveram relacionados com a quantidade acumulada do metal na parte aérea das plantas, no RQ. Entretanto, o Mehlich-3 apresentou o menor valor de R² (0,185*). No LV, as quantidades acumuladas de Ni na planta relacionaram-se significativamente com os teores desse elemento no solo determinado apenas pelo DTPA; entretanto, seu valor foi baixo, mostrando que essas não foram eficientes em determinar a disponibilidade do Ni nesse solo.

A aplicação de corretivos afetou significativamente os teores de Ni extraídos por Mehlich-1, em ambos os solos, e Mehlich-3, no RQ (Quadro 4). Todavia, o efeito da aplicação de corretivos não foi claro.

O ajuste de regressão múltipla das quantidades de Ni acumulado na parte aérea do milho, como variável dos teores do metal extraído do solo pelas soluções e os valores de pH, indicou que, para o LV, apenas para o DTPA essas variáveis explicaram, de forma significativa, o Ni acumulado, embora o coeficiente de determinação tenha sido baixo (Quadro 5). No RQ, a inclusão do pH foi significativa, quando foram utilizadas as soluções DTPA e Mehlich-3. Abreu et al. (1995), comparando os métodos de Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, verificaram, também, que a inclusão de outras propriedades do solo, como valor de pH para o Ni, e

Quadro 4. Equações de regressão múltipla e coeficientes de determinação das quantidades de manganês acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) como variável dependente dos teores do metal extraído do solo (mg kg^{-1}) pelas soluções e os valores de pH

Extrator	Equação de regressão	R ²
Manganês acumulado na parte aérea (\hat{y})		
LV		
DTPA	$\hat{y} = 569,3 + 71,2\text{DTPA}$	0,347***
	$\hat{y} = 16894,3 + 67,5\text{DTPA} - 3423,8\text{pH}$	0,754***
HCl	$\hat{y} = -2430,3 + 60,2\text{HCl}$	0,439***
	$\hat{y} = 14126,2 + 58,7\text{HCl} - 3479,1\text{pH}$	0,859***
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = -123,3 + 53,4\text{M1}$	0,300**
	$\hat{y} = 17611,3 + 60,3\text{M1} - 3889,8\text{pH}$	0,821***
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = -1954,8 + 53,2\text{M3}$	0,111*
	$\hat{y} = 14437,8 + 91,2\text{M3} - 4449,1\text{pH}$	0,742**
RQ		
DTPA	$\hat{y} = -449,4 + 728,4\text{DTPA}$	0,838***
	$\hat{y} = -2452,2 + 693,8\text{DTPA} + 437,5\text{pH}$	0,892***
HCl	$\hat{y} = -274,4 + 467,8\text{HCl}$	0,764***
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = -546,3 + 758,7\text{M1}$	0,802***
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = -1093,4 + 946,5\text{M3}$	0,829***
	$\hat{y} = -2673,2 + 899,2\text{M3} + 356,1\text{pH}$	0,864***

*, ** e ***: significativo ($P < 0,05$; $0,01$ e $0,001$, respectivamente). ns: não-significativo.

o teor do elemento no solo, como variáveis independentes no modelo de regressão, aumentaram os coeficientes de determinação.

Chumbo

As quantidades de Pb extraídas dos solos aumentaram de acordo com as doses de biossólido, para todos os extratores, com exceção do DTPA e Mehlich-1 no LV, na presença de corretivos, para o qual os teores diminuíram nas primeiras doses, voltando a crescer (Quadro 4). Esse fato pode estar relacionado com o aumento do teor de matéria orgânica do solo (Figura 1), causado pela aplicação de biossólido. Da mesma forma, MacLean (1969) relatou diminuição na absorção de Pb por plantas com o aumento do teor de matéria orgânica e pH. De acordo com esse autor, o íon Pb^{2+} pode formar complexos com compostos húmicos do solo e o efeito da calagem foi, provavelmente, associado à maior capacidade da matéria orgânica em complexar o metal com o aumento do pH do solo. Após aplicar várias fontes de material orgânico ao solo, Shuman (1998) verificou, por meio da técnica de fracionamento, que a maior parte do Pb adicionado esteve associado à

fração orgânica. Deve-se observar que as quantidades do metal adicionadas foram pequenas.

Comparando os resultados obtidos com os extratores Mehlich-1 e DTPA, observou-se que a solução ácida (Mehlich-1) dissolveu maiores quantidades de Pb que o complexante (DTPA) no RQ. Entretanto, no LV, ocorreu o inverso, tendo o DTPA extraído mais do metal do que o Mehlich-1. Resultados semelhantes foram encontrados por Li & Shuman (1997), ao empregarem DTPA e Mehlich-1 para determinar os teores de Pb. Esses autores encontraram, ainda, coeficientes de correlação negativos e significativos entre o Pb extraído pelo Mehlich-1 e o conteúdo de argila e de óxidos de Fe e Al dos solos, mostrando que esses materiais desempenham importante papel na adsorção e readsorção do metal no solo durante o procedimento de extração. O mesmo não foi verificado para o DTPA.

A mesma observação pode ser feita na comparação entre o HCl e o Mehlich-3. A maior extração de Pb pelo Mehlich-3 no LV em relação ao HCl deveu-se, provavelmente, à presença de um agente

Quadro 5. Equações de regressão múltipla e coeficientes de determinação das quantidades de níquel acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) como variável dependente dos teores do metal extraído do solo (mg kg^{-1}) pelas soluções e os valores de pH

Extrator	Equação de regressão	R ²
Níquel acumulado na parte aérea (\hat{y})		
LV		
DTPA	$\hat{y} = 5,95 + 12,2\text{DTPA}$	0,124*
	$\hat{y} = -7,71 + 11,84\text{DTPA} + 2,91\text{pH}$	0,278*
HCl	$\hat{y} = 5,77 + 5,21\text{HCl}$	0,104 ^{ns}
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = 5,84^* + 4,95\text{M1}$	0,043 ^{ns}
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = 5,17 + 10,6\text{M3}$	0,058 ^{ns}
RQ		
DTPA	$\hat{y} = 0,150 + 80,2\text{DTPA}$	0,580***
	$\hat{y} = -34,037 + 75,716\text{DTPA} + 7,333\text{pH}$	0,659***
HCl	$\hat{y} = -1,32 + 32,70\text{HCl}$	0,641***
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = -2,08 + 44,17\text{M1}$	0,574***
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = 0,492 + 44,8\text{M3}$	0,185*
	$\hat{y} = -58,3 + 51,134\text{M3} + 11,834\text{pH}$	0,390***

*, ** e ***: significativo ($P < 0,05$; 0,01 e 0,001, respectivamente). ns: não-significativo.

complexante (EDTA) na sua composição. No solo arenoso (RQ), o HCl extraiu as maiores quantidades do metal.

A aplicação de corretivos causou efeito significativo na extração do Pb apenas para o DTPA, em ambos os solos (Quadro 4). O Pb extraído pelas soluções Mehlich-1 e HCl foi influenciado significativamente pela aplicação de corretivos apenas no LV. Li & Shuman (1997) encontraram coeficiente de correlação significativo e negativo entre o pH dos solos e os teores de Pb por Mehlich-1, o mesmo não acontecendo para o DTPA.

Os teores máximos de Pb no solo foram de 0,82; 1,47; 0,84 e 1,10 mg kg^{-1} extraídos pelo DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3, respectivamente. Esses valores estão dentro da faixa encontrada por Abreu et al. (1995) para 31 solos não contaminados do estado de São Paulo (0,6-5,9; 1,1-2,6 e 4,6-11,0 mg kg^{-1} para DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3, respectivamente) e se encontram abaixo de 20 mg kg^{-1} , extraído com DTPA, considerado "alto" por Wallace & Wallace (1994).

Verificou-se que apenas os extratores DTPA e HCl apresentaram relação significativa para o Pb acumulado na parte aérea das plantas cultivadas no LV (Quadro 6). No RQ, apenas o Mehlich-3 apresentou relação significativa, entretanto o valor

de R² obtido foi baixo. A inclusão dos valores de pH como variável independente no modelo de regressão, para aumentar a capacidade de predição do acúmulo de Pb na parte aérea do milho, foi significativa somente para os mesmos casos (Quadro 6). Os extratores DTPA, HCl Mehlich-1 e Mehlich-3 vêm sendo testados sem sucesso para a avaliação da disponibilidade de Pb para várias culturas (Mulchi et al., 1991; Abreu et al., 1995).

Zinco

Os teores de Zn do solo, extraídos pelas quatro soluções testadas, aumentaram linearmente de acordo com as doses de biossólido (Quadro 4).

As soluções de HCl e Mehlich-1 recuperaram praticamente as mesmas proporções de Zn em ambos os solos (29,0 e 22,0 %, respectivamente). Os extratores DTPA e Mehlich-3 recuperaram mais do metal aplicado no RQ (18,5 e 19,3 %, respectivamente), em relação ao LV (15,5 e 16,3 %, respectivamente). A maior variação na recuperação do Zn entre os dois solos, verificada para esses extratores, pode indicar maior sensibilidade dessas soluções aos atributos do solo relacionados com o fator capacidade do nutriente no solo, em relação ao HCl e Mehlich-1. O mesmo resultado foi encontrado por Oliveira et al. (1999) que estudaram a disponibilidade de Zn em 12 solos,

Quadro 6. Equações de regressão múltipla e coeficientes de determinação das quantidades de chumbo acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) como variável dependente dos teores do metal extraído do solo (mg kg^{-1}) pelas soluções e valores de pH

Extrator	Equação de regressão	R ²
Chumbo acumulado na parte aérea (\hat{y})		
LV		
DTPA	$\hat{y} = 54,15 - 84,21\text{DTPA}$	0,633***
	$\hat{y} = -5,37 - 68,3\text{DTPA} + 11,0\text{pH}$	0,684***
HCl	$\hat{y} = -33,0 + 69,9\text{HCl}$	0,623***
	$\hat{y} = -90,98 + 56,34\text{HCl} + 14,21\text{pH}$	0,723**
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = 37,8 - 64,7\text{M1}$	0,048 ^{ns}
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = -17,1 + 36,5\text{M3}$	0,039 ^{ns}
RQ		
DTPA	$\hat{y} = 2,35 - 3,56\text{DTPA}$	0,008 ^{ns}
HCl	$\hat{y} = 3,45 - 2,34\text{HCl}$	0,074 ^{ns}
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = 4,98 - 5,85\text{M1}$	0,091 ^{ns}
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = 5,37 - 5,57\text{M3}$	0,136*
	$\hat{y} = 15,9 - 4,42\text{M3} - 2,40\text{pH}$	0,284*

*, ** e ***: significativo ($P < 0,05$; 0,01 e 0,001, respectivamente). ns: não-significativo.

utilizando as mesmas soluções do presente trabalho. De acordo com esses autores, a menor sensibilidade do HCl e Mehlich-1 se deve ao maior poder de extração dessas soluções e conseqüente menor desgaste delas em condições mais tamponadas.

As análises de regressão entre os teores de Zn extraídos do solo pelos extratores e o teor e quantidade do nutriente na parte aérea das plantas mostraram que todas as soluções foram eficientes na avaliação da disponibilidade do nutriente para as plantas (Quadro 7). A eficiência desses extratores para avaliação de Zn para plantas foi comprovada por vários autores (Ritchey et al., 1986; Bataglia & Rajj, 1989; Mulchi et al., 1991).

Verifica-se, na literatura, correlação significativa e negativa entre o pH do solo e a absorção de Zn pelas plantas (Haq & Miller, 1972; Camargo et al., 1982; Oliveira et al., 1999). No RQ, a aplicação de corretivos causou efeito significativo na extração de zinco apenas pelo extrator HCl (Quadro 4). Deve-se, no entanto, observar que esse extrator não refletiu adequadamente a diminuição da disponibilidade do Zn para as plantas após a calagem.

No LV, no qual a variação de pH entre os tratamentos com e sem corretivos foi maior

(Figura 2), verificou-se efeito significativo da aplicação de corretivos na extração do elemento pelo DTPA (Quadro 4). A maior sensibilidade do DTPA a alterações na disponibilidade de Zn, decorrente da variações no pH do solo, foi apontada por diversos autores (Korcak & Fanning, 1978; Camargo et al., 1982; Shuman, 1986).

As equações de regressão múltipla, determinadas entre o Zn acumulado na parte aérea do milho, dependendo do pH e dos teores do elemento no solo, estão apresentadas no quadro 7. Verificou-se, pelos resultados, que a inclusão do pH como variável independente proporcionou aumento (embora pequeno) da capacidade de predição do acúmulo de Zn na parte aérea pelas soluções em ambos os solos, com exceção do DTPA no LV. Esse fato se deve, provavelmente, à maior sensibilidade desse extrator ao efeito do pH sobre a disponibilidade do nutriente, como já foi discutido anteriormente.

CONCLUSÕES

1. Os extratores não se mostraram eficientes na avaliação conjunta de todos os metais.

Quadro 7. Equações de regressão múltipla e coeficientes de determinação das quantidades de zinco acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) como variável dependente dos teores do metal extraído do solo (mg kg^{-1}) pelas soluções e valores de pH

Extrator	Equação de regressão	R ²
Zinco acumulado na parte aérea (\hat{y})		
LV		
DTPA	$\hat{y} = 94,0 + 105,7\text{DTPA}$	0,867***
HCl	$\hat{y} = -2,94 + 58,1\text{HCl}$	0,827***
	$\hat{y} = 791,93 + 59,85\text{HCl} - 172,86\text{pH}$	0,857***
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = -4,93 + 77,8\text{M1}$	0,867***
	$\hat{y} = 660,21 + 79,26\text{M1} - 143,85\text{pH}$	0,887***
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = 44,3 + 105,2\text{M3}$	0,847***
	$\hat{y} = 836,0 + 108,1\text{M3} - 171,8\text{pH}$	0,876***
RQ		
DTPA	$\hat{y} = -132,2 + 261,3\text{DTPA}$	0,911***
	$\hat{y} = 2775,4 + 274,9\text{DTPA} - 613,6\text{pH}$	0,935***
HCl	$\hat{y} = 11,3 + 162,1\text{HCl}$	0,841***
	$\hat{y} = 3226,3 + 172,7\text{HCl} - 704,5\text{pH}$	0,871***
Mehlich-1 (M1)	$\hat{y} = -141,1 + 216,2\text{M1}$	0,893***
	$\hat{y} = 2618,5 + 226,7\text{M1} - 599,5\text{pH}$	0,915***
Mehlich-3 (M3)	$\hat{y} = -188,8 + 253,8\text{M3}$	0,918***
	$\hat{y} = 2501,1 + 265,4\text{M3} - 584,1\text{pH}$	0,938***

***: significativo (P < 0,01).

2. A inclusão do pH do solo nos modelos de regressão melhorou significativamente a relação entre o Mn na planta e o teor de Mn pelos extratores.

3. Para o solo argiloso, a inclusão do pH melhorou significativamente a relação entre o Cu na planta e o teor de Cu pelos extratores, com exceção do DTPA.

LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B.van. & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. R. Bras. Ci. Solo, 19:463-468, 1995.
- ABREU, C.A.; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B.van. & RIBEIRO, A.C. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade do manganês em solos. R. Bras. Ci. Solo, 18:81-90, 1994a.
- ABREU, C.A.; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B.van. & RIBEIRO, A.C. Influência da reação do solo na extração de manganês por diferentes extratores químicos. R. Bras. Ci. Solo, 18:91-99, 1994b.
- BATAGLIA, O.C. & RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. R. Bras. Ci. Solo, 13:205-212, 1989.
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R. & GALLO, J.R. Métodos de análise química de plantas. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1983. 48p. (Boletim Técnico, 78)
- BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A. & VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. R. Bras. Ci. Solo, 13:187-192, 1989.
- BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. & BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três Latossolos. R. Bras. Ci. Solo, 21:685-691, 1997.
- BORGES, M.R. & COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I - Fracionamento. R. Bras. Ci. Solo, 28:543-555, 2004.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. & DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e de ferro do solo. R. Bras. Ci. Solo, 6:83-88, 1982.

- CHANG, A.C.; GRANATO, T.C. & PAGE, A.L. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *J. Environ. Qual.*, 21:521-536, 1992.
- DANG, Y.P.; CHABRA, R. & VERMA, K.S. Effect of Cd, Ni, Pb and Zn on growth and chemical composition of onions and fenugreek. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 21:717-735, 1990.
- DAY, P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis: part 1*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.545-567.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- HAQ, A.U. & MILLER, M.H. Prediction of available soil Zn, Cu, and Mn using chemical extractants. *Agron. J.*, 64:779-782, 1972.
- KORCAK, R.F. & FANNING, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. *J. Environ. Qual.*, 7:506-512, 1978.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Mehlich-1 and DTPA-Extractable lead in soils in relation to properties. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 28:351-363, 1997.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.
- LUND, Z.F. & DOSS, B.D. Residual effects of dairy cattle manure on plant growth and soil properties. *Agron. J.*, 72:123-130, 1980.
- MacLEAN, A.J.; HALSTEAD, R.L. & FINN, B.J. Extractability of added lead in soils and its concentration in plants. *Can. J. Soil Sci.*, 49:327-334, 1969.
- McLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, 24:172-181, 1973.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1409-1416, 1984.
- MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F. & CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils - I. Comparison of extractants. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22:919-41, 1991.
- MULLINS, G.L.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P.; KORNEGAY, E.T. & HALLOCK, D.L. Copper availability, form, and mobility in soils from three annual copper-enriched hog manure applications. *J. Environ. Qual.*, 11:316-320, 1982.
- OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELLOS, C.A. & ALVES, M. Relação entre o zinco "disponível", por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:827-836, 1999.
- RAIJ, B. van, QUAGGIO, J.A.; CANTARELA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. *Análise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- RITCHEY, K.D.; COX, F.R.; GALRÃO, E.Z. & YOST, R.S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em Latossolo Vermelho-Escuro argiloso. *Pesq. Agropec. Bras.* 21:215-225, 1986.
- SANDERS, J.R.; ADAMS, T.M. & CHRISTENSEN, B.T. Extractability and bioavailability of zinc, nickel, cadmium and copper in three Danish Soils sampled 5 years after application of sewage sludge. *J. Sci. Food Agric.*, 37:1155-1164, 1986.
- SAS INSTITUTE. *Statistical Analysis System Institute. SAS/STAT User's guide, version 6, 4.ed.* Cary, 1989. v.1/2. 1686p.
- SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1236-1240, 1986.
- SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.*, 146:192-198, 1988.
- SHUMAN, L.M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:2939-2952, 1998.
- SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTELLI, H.B.; PEIXE, C.A. & MENDONÇA, E. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto: nutrientes, metais pesados e produtividade. *Pesq. Agropec. Bras.*, 33:1-8, 1998.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. *Análise de solos, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)
- WALLACE, G.A. & WALLACE, A. Lead and other potentially toxic heavy metals in soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 25:137-141, 1994.
- WEAR, J.I. & EVANS, C.E. Relationship of zinc uptake by corn and sorghum to soil zinc measured by three extractants. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32:543-546, 1968.
- WEAR, J.I. & SOMMER, A.L. Acid-extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corn: A method of analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12:143-144, 1947.