

# SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

## ACÚMULO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR PELO USO CONTÍNUO DE ADUBAÇÃO FOSFATADA E ÁGUA DE IRRIGAÇÃO<sup>(1)</sup>

J. F. G. P. RAMALHO<sup>(2)</sup>, N. M. B. AMARAL SOBRINHO<sup>(3)</sup> & A. C. X. VELLOSO<sup>(4)</sup>

### RESUMO

Com vistas em verificar se a utilização de fertilizantes fosfatados e irrigação com água poluída trazem elevação dos teores de metais pesados no solo, amostras de um Podzólico Amarelo e de dois Latossolos Amarelos, que receberam fertilizante fosfatado, desde 1968, e de um Cambissolo irrigado com água do rio Paraíba do Sul, desde 1978, cultivados com cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) em Campos dos Goytacazes, RJ, foram analisadas quanto aos teores totais de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Os resultados mostraram que os solos que receberam fertilizantes fosfatados durante 25 anos apresentaram aumento significativo de Cd quando comparados com áreas-controle, sem, contudo, elevá-los a níveis críticos. O Cambissolo irrigado durante 15 anos apresentou aumentos significativos de Cd, Cr, Co, Cu, Ni e Pb, tendo os resultados da extração seqüencial mostrado que a maior percentagem desses elementos encontra-se na fração residual, de baixa biodisponibilidade e mobilidade.

**Termos de indexação:** experimento de longa duração, Podzólico Amarelo, Latossolo Amarelo, Cambissolo, *Saccharum spp.*

**SUMMARY:** *HEAVY METAL ACCUMULATION BY CONTINUOUS USE OF PHOSPHATE FERTILIZATION AND IRRIGATION WATER IN SUGAR CANE-CULTIVATED SOILS*

*To verify if the use of phosphate fertilizer and polluted irrigation water increased the levels of heavy metals in soil, samples of one Yellow Podzolic and two Yellow Latosol soils treated with phosphate fertilizers since 1968, and a Cambisol irrigated with water from the Paraíba do Sul River since 1978, cultivated with sugarcane in Campos dos Goytacazes, RJ,*

---

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor apresentada à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, em outubro de 1996. Trabalho apresentado no XIII Congresso Latino Americano de Ciência do Solo, realizado em Águas de Lindóia (SP), de 04 a 08 de agosto de 1996. Recebido para publicação em fevereiro de 1998 e aprovado em julho de 1999.

<sup>(2)</sup> Engenheiro-Agrônomo, UFRRJ. Estrada do Açúcar s/n, km 05, CEP 28020-560 Campos dos Goytacazes (RJ).

<sup>(3)</sup> Professor Titular do Departamento de Solos, UFRRJ. Antiga Rio-São Paulo, km 47. CEP 23851-970 Seropédica (RJ). Bolsista do CNPq.

<sup>(4)</sup> Professor Titular, CCTA, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF. Av. Francisco Lamego, 2000, CEP 28015-620 Campos dos Goytacazes (RJ). Bolsista do CNPq.

were analysed for total contents of Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. The results from the soils that received phosphate fertilizers showed a significant increase in Cd concentrations when compared with the control areas. The total concentrations of Cd, Cr, Co, Cu, Ni and Pb were significantly increased in the irrigated Cambisol and the results of the sequential extraction indicated that these elements prevailed in the residual form of low bioavailability and mobility.

*Index terms:* long term experiment, Yellow Podzolic soil, Yellow Latosol, Cambisol, Saccharum spp.

## INTRODUÇÃO

Dentre as fontes antropogênicas de contaminação dos solos por metais pesados, destacam-se a utilização, em larga escala, de fertilizantes, principalmente fosfatados, e o uso de água poluída na irrigação (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Alloway, 1990; Fergusson, 1990; Blume & Brummer, 1991).

A necessidade de grandes quantidades de fertilizantes fosfatados e corretivos nos solos intemperizados das regiões tropicais (Latosolos e Podzólicos), em razão da acidez e do elevado poder tampão, contribui para o aumento do potencial poluidor desses produtos (Rothbaum et al., 1986; Pezzarossa et al., 1993; Mann & Ritchie, 1995), pois contêm pequenas quantidades de metais pesados, como impurezas, especialmente o Cd (Mulla et al., 1980; Mortvedt, 1987). Esses metais, acumulados no solo, podem-se tornar disponíveis para absorção pelas plantas e entrar na cadeia alimentar humana.

No quadro 1, apresentado por Amaral Sobrinho et al. (1992), podem-se observar as faixas de concentrações típicas de metais pesados em fertilizantes fosfatados e concentrações médias típicas de metais pesados em rochas fosfatadas.

Para Tiller (1989), também a irrigação pode constituir fonte significativa de contaminação do solo

por metais pesados quando a água utilizada é proveniente de rios que recebem grande carga poluidora. O rio Paraíba do Sul é o maior fornecedor de água do sudeste do Brasil e é responsável pela drenagem de importante região industrial e banha a quinta maior área de produção de cana-de-açúcar do País. Entretanto, várias atividades antropogênicas (esgotos industriais e domésticos, fertilizantes, agrotóxicos, mercúrio de garimpos, etc.), incluindo a descarga de diversos poluentes metálicos (Malm et al., 1989; Lacerda et al., 1993), têm causado grandes impactos ambientais a esse rio.

Com a expansão da lavoura canavieira no início da década de 70 na região norte do estado do Rio de Janeiro, tornou-se necessária a incorporação de novas áreas, passando-se, assim, a cultivar cana-de-açúcar em solos de tabuleiro (Podzólicos Amarelos) e morros (Latosolos Amarelos) de baixa fertilidade, exigindo adubações fosfatadas pesadas para garantir boas produtividades. Além disso, no final dessa mesma década, como forma de compensar os freqüentes déficits hídricos que limitavam ganhos expressivos de produtividade, diversos produtores do norte fluminense passaram a investir na irrigação como solução para esse problema, sendo o rio Paraíba do Sul a principal fonte de água para os projetos de irrigação que cortam a baixada campista, responsável por 40% da produção de cana-de-açúcar da região.

**Quadro 1. Faixas de concentrações típicas e teores de metais pesados em fertilizantes fosfatados e rochas fosfatadas<sup>(1)</sup>**

Produto	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
Fertilizantes fosfatados	0,1-170	7-225	7-38	1-300	50-1450
Rochas fosfatadas oriundas de:					
- Flórida, EUA	6,8	15,0	39	14	94
- Kola, URSS	1,0	2,4	2	40	24
- Marrocos	11,0	3,2	69	39	222
- Israel	23,0	-	-	-	-
- Togo	65,0	-	-	-	-
- Senegal	75,0	-	-	-	-
- Tunísia	30,0	-	-	-	-
- África do Sul	3,0	-	-	-	-

<sup>(1)</sup> Amaral Sobrinho et al. (1992).

Com a incorporação da adubação fosfatada e da irrigação com água poluída no sistema de produção da cana-de-açúcar, levantou-se a hipótese da elevação dos teores de metais pesados no solo. Assim, este trabalho teve os seguintes objetivos: (1) avaliar se a adubação fosfatada e a irrigação com água do rio Paraíba do Sul estão contribuindo para o aumento dos teores de metais pesados dos solos e (2) verificar as formas químicas nas quais esses metais distribuem-se no solo irrigado.

## MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, definiram-se áreas a serem amostradas para verificação dos efeitos da adubação fosfatada e da água de irrigação, proveniente do rio Paraíba do Sul, na acumulação de metais pesados no solo.

A região estudada foi a do município de Campos dos Goytacazes, RJ, onde se cultiva cana-de-açúcar

desde 1720 (Vargas, 1972; Pereira, 1972), tendo sido definidas áreas da Usina Santa Cruz de Podzólicos e Latossolos, que vêm recebendo adubação fosfatada desde 1968, e áreas de Cambissolo, que vêm recebendo irrigação com água do rio Paraíba do Sul desde 1978.

As áreas selecionadas para os tratamentos constavam de talhões de cana-de-açúcar e áreas-controle (áreas próximas, de mesmo tipo de solo e não cultivadas) de cerca de dois hectares.

O efeito da adubação fosfatada nos teores de metais pesados do solo foi avaliado em maio de 1994, em talhões de cana-de-açúcar que já tinham recebido esses produtos por pelo menos cinco ciclos da cultura (25 anos). Foram amostradas, em quatro profundidades, áreas de um Podzólico Amarelo (PA) e de dois Latossolos Amarelos: (LA<sub>1</sub>) da Fazenda Itereré e (LA<sub>2</sub>) da Fazenda São João I, os quais tem suas caracterizações químicas e físicas mostradas no quadro 2.

O efeito poluidor da água do rio Paraíba do Sul, utilizada na irrigação, foi verificado mediante amostragem em 1994 de um Cambissolo (C),

**Quadro 2. Características químicas e físicas, em profundidade, de amostras de PA, LA<sub>1</sub> e LA<sub>2</sub> no município de Campos dos Goytacazes, RJ**

Profundidade	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H <sup>(1)</sup>	Na	CTC	C	Areia	Silte	Argila
cm		- mg kg <sup>-1</sup> -		cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>							g kg <sup>-1</sup>		
<b>PA, Fertilizante fosfatado</b>													
0-5	5,4	4	34	0,7	0,3	0,2	1,6	0,01	6,21	7,3	800	30	170
5-10	5,1	2	20	0,6	0,2	0,4	3,8	0,01	7,01	7,3	800	30	170
10-20	5,0	5	13	0,6	0,2	0,5	3,9	0,01	6,51	7,3	760	40	200
20-30	5,1	4	10	0,7	0,2	0,4	4,3	0,01	6,61	6,4	730	50	220
<b>PA, Controle</b>													
0-5	5,9	3	45	1,3	0,9	0,1	1,6	0,03	8,43	13,1	800	40	160
5-10	5,8	2	36	1,2	0,6	0,1	3,4	0,03	8,93	11,2	750	50	200
10-20	5,7	1	29	1,2	0,5	0,2	2,7	0,02	7,52	8,8	750	40	210
20-30	5,7	1	20	1,1	0,4	0,2	2,6	0,03	6,33	7,8	680	50	270
<b>LA<sub>1</sub>, Fertilizante fosfatado, Faz. Itereré</b>													
0-5	4,9	4	50	0,6	0,5	0,8	4,4	0,02	11,32	13,8	330	90	580
5-10	4,6	3	41	0,6	0,5	0,9	4,9	0,03	11,03	13,1	290	100	610
10-20	4,5	3	31	0,5	0,4	1,2	4,9	0,02	9,29	13,1	300	90	610
20-30	4,4	3	24	0,5	0,4	1,0	4,7	0,02	9,02	11,8	270	100	630
<b>LA<sub>1</sub>, Controle, Faz. Itereré</b>													
0-5	5,2	3	66	1,0	0,7	0,5	2,8	0,05	11,65	13,8	450	90	460
5-10	4,9	2	50	0,8	0,6	0,6	3,1	0,05	10,15	11,8	430	100	470
10-20	4,9	1	36	0,5	0,4	0,8	3,0	0,04	8,34	12,5	410	110	480
20-30	4,5	1	20	0,5	0,3	0,8	2,4	0,04	6,04	9,5	350	110	540
<b>LA<sub>2</sub>, Fertilizante fosfatado, Faz. São João I</b>													
0-5	6,8	4	36	3,1	0,9	0,0	3,9	0,02	11,52	13,8	670	80	250
5-10	6,9	4	29	3,0	0,9	0,0	2,9	0,02	9,72	11,8	650	80	270
10-20	5,1	5	13	0,6	0,3	0,5	2,1	0,02	4,82	8,4	560	70	370
20-30	5,5	3	20	1,2	0,4	0,1	2,8	0,02	6,52	11,2	630	90	280
<b>LA<sub>2</sub>, Controle, Faz. São João I</b>													
0-5	5,1	1	50	0,8	0,5	0,4	4,3	0,04	11,04	17,2	570	100	330
5-10	5,0	1	41	0,6	0,4	0,5	4,6	0,03	10,23	15,1	620	110	270
10-20	5,0	1	29	0,4	0,3	0,6	4,2	0,03	8,43	12,5	670	90	240
20-30	4,7	1	20	0,2	0,2	0,9	4,2	0,02	7,52	10,1	680	90	230

<sup>(1)</sup> Ca<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub> pH 7,0.

utilizado no primeiro projeto de irrigação por sulcos de infiltração existentes há mais de 15 anos ininterruptos na Usina Santa Cruz, tendo recebido um total de mais de 10.000 mm de água tomada diretamente do rio. As caracterizações químicas e físicas do solo dessa área e de seu controle, em quatro profundidades, encontram-se no quadro 3.

Cada área selecionada foi subdividida em três subáreas, retirando-se 30 amostras simples para compor cada amostra composta por subárea. Em cada ponto, foram coletadas amostras de solo nas seguintes profundidades: 0-5; 5-10; 10-20 e 20-30 cm para verificar a distribuição dos metais pesados ao longo do perfil.

As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos de polietileno devidamente lavados em solução de ácido nítrico a 2% (v/v) para descontaminação. Após secagem ao ar, as amostras foram destorroadas e moídas em almofariz de ágata.

A digestão das amostras de solo para análise dos teores totais de metais pesados foi feita conforme método de Tessier et al. (1979).

As amostras de solo do tratamento que recebeu água de irrigação foram descritas pelo mesmo processo. Em razão dos teores mais elevados de metais pesados, foram também submetidas à extração seqüencial para avaliar o potencial ecotóxico, utilizando-se o método descrito por Keller & Vedy (1994), determinando-se os teores de metais pesados nas seguintes formas químicas: hidrossolúvel, trocável, ligada a óxido de Mn, ligada a óxido de Fe, orgânica e residual. A fração residual foi calculada por diferença, isto é, concentração total (teores obtidos pelo método anterior) menos o somatório das concentrações das demais frações.

Os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados por espectrofotometria de absorção

atômica. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do Programa Estatístico SAEG 5.0. Os resultados foram submetidos à análise de variância, e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5%.

Para determinar a toxidez potencial do Cd nos solos que receberam fertilizante fosfatado, foi calculada a relação Zn/Cd ( $\text{mg kg}^{-1}/\text{mg kg}^{-1}$ ) que se baseia no efeito antagonístico que o Zn do solo pode exercer sobre a assimilação do Cd pelas plantas (Errecalde et al., 1991; Gimeno-García et al., 1996).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações totais de metais pesados nos tratamentos que receberam adubação fosfatada e água de irrigação e suas respectivas áreas-controle estão apresentadas nos quadros 4 e 5. Pode-se observar que as concentrações de tais elementos nos solos amostrados não atingiram os níveis críticos (Quadro 6), correspondentes à faixa de concentração acima da qual a toxidez é considerada possível (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). A exceção foi da concentração de Zn que, independentemente dos tratamentos, ficou dentro dos níveis considerados críticos no Cambissolo. Entretanto, quando comparadas com os padrões de concentrações de metais pesados em solos poluídos estabelecidos para a Holanda e o Reino Unido (Alloway, 1990), ficaram dentro dos níveis aceitáveis de concentração no solo.

O uso de fertilizantes fosfatados solúveis durante mais de 25 anos causou aumento significativo nos teores totais de Cd, em todas as profundidades do PA, quando comparado com o controle (Quadro 4). O LA<sub>1</sub> apresentou aumento significativo nos teores totais de Cr em todas as profundidades e de Cu na

**Quadro 3. Características químicas e físicas, em profundidade, de amostras do Cambissolo irrigado com água do rio Paraíba do Sul e da área-controle**

Profundidade	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H <sup>(1)</sup>	Na	CTC	C	Areia	Silte	Argila
cm		- mg kg <sup>-1</sup> -		cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>				g kg <sup>-1</sup>					
<b>C, Com irrigação</b>													
0-5	6,0	21	162	3,0	1,8	0,1	2,9	0,05	24,05	15,8	500	230	270
5-10	6,2	30	106	3,5	1,8	0,1	2,7	0,05	18,75	13,8	490	230	280
10-20	5,9	34	74	2,9	1,7	0,1	3,1	0,05	15,25	11,8	480	240	280
20-30	5,7	12	43	2,5	1,7	0,2	3,3	0,06	12,06	9,4	430	260	310
<b>C, Controle</b>													
0-5	6,4	315	360	5,3	1,9	0,1	2,9	0,06	46,26	30,5	560	200	240
5-10	6,4	112	184	4,3	1,4	0,1	2,2	0,05	26,45	17,9	570	190	240
10-20	6,3	46	113	3,6	1,3	0,1	2,6	0,05	18,95	13,8	380	260	270
20-30	6,0	8	69	3,4	1,5	0,1	2,5	0,07	14,47	12,5	520	210	360

<sup>(1)</sup> Ca<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub> pH 7,0.

**Quadro 4. Teores totais de metais pesados, em profundidade, de amostras de PA, LA<sub>1</sub> e LA<sub>2</sub> tratados com fertilizante fosfatado de 1968 a 1994 e respectivos controles, no município de Campos dos Goytacazes, RJ**

Profundidade	Metais pesados							
	Cd		Zn		Mn		Pb	
	Fósforo	Controle	Fósforo	Controle	Fósforo	Controle	Fósforo	Controle
cm	mg kg <sup>-1</sup>							
	<b>PA</b>							
0-5	0,66 aA	0,50 aB	32,0 aA	42,8abA	68,7aA	63,2 aA	14,4 aA	14,3 bA
5-10	0,75 aA	0,50 aB	30,5 aB	55,7 aA	77,0 aA	60,5 aA	13,8 aA	16,0 abA
10-20	0,75 aA	0,50 aB	39,0 aA	43,4 abA	68,7 aA	59,5 aA	14,5 aA	16,0 abA
20-30	0,75 aA	0,50 aB	29,1 aA	36,2 bA	55,0 aA	57,5 aA	15,6 aB	22,7 aA
	<b>LA<sub>1</sub>, Fazenda Itereré</b>							
0-5	1,16 abA	1,08 aA	42,8 aA	50,3 aA	143,0 aA	140,2 aA	30,3 aA	28,9 bA
5-10	0,83 cA	1,00 abA	44,6 aA	56,6 aA	126,5 aA	126,5 aA	34,5 aA	34,8 abA
10-20	1,33 aA	0,75 bB	41,2 aB	71,8 aA	148,2 aA	115,5 aA	34,5 aA	33,9 abA
20-30	0,91 bcB	1,16 aA	58,2 aA	62,0 aA	140,2 aA	137,5 aA	32,4 aA	37,8 aA
	<b>LA<sub>2</sub>, Fazenda São João I</b>							
0-5	0,75 bA	0,50 bB	39,1 bA	31,9 bA	77,0 aA	77,0 aA	26,1 aA	19,7 aA
5-10	0,83 abA	0,50 bB	54,7 bA	53,8 abA	67,7 aA	88,0 aA	25,5 aA	21,5 aA
10-20	1,00 aA	0,83 aB	57,7 bA	65,5 aA	81,0 aA	115,5 aA	32,9 aA	21,4 aA
20-30	1,00 aA	1,00 aA	89,4 aA	58,3 aA	82,5 aA	93,5 aA	29,9 aA	27,0 aA
	Co		Cu		Cr		Ni	
	Fósforo	Controle	Fósforo	Controle	Fósforo	Controle	Fósforo	Controle
	<b>PA</b>							
0-5	6,16 aA	5,00 bA	2,0 aA	4,25 aA	25,41aA	21,25 aA	6,0 aA	5,5 aA
5-10	5,33 aA	7,00 abA	2,0 aB	5,25 aA	23,08aA	22,83 aA	7,0 aA	7,0 aA
10-20	7,16 aA	6,58 abA	2,25 aB	5,25 aA	24,66aA	23,41 aA	6,5 aA	7,5 aA
20-30	6,83 aA	8,25 aA	2,75 aB	5,0 aA	25,25aA	26,25 aA	6,5 aA	8,5 aA
	<b>LA<sub>1</sub>, Fazenda Itereré</b>							
0-5	20,5 bA	19,5 bA	5,00 aA	2,75 aB	27,4 aA	21,5 aB	20,0 aA	18,0 aA
5-10	27,3 aA	23,0 abB	4,25 aA	3,00 aA	28,8 aA	19,5 aB	21,0 aA	18,5 aA
10-20	23,9 abA	20,5 abA	4,00 aA	3,25 aA	26,5 aA	24,5 aA	19,5 aA	18,5 aA
20-30	26,6 aA	24,8 aA	4,00 aA	3,00 aA	30,2 aA	24,0 aB	22,0 aA	19,0 aA
	<b>LA<sub>2</sub>, Fazenda São João I</b>							
0-5	12,6 aA	11,5 aA	2,75 aA	2,75 aA	19,0 aA	27,4 aA	10,5 aA	10,5 aA
5-10	16,0 aA	13,4 aA	2,75 aA	2,50 aA	21,3 aA	26,0 aA	15,0 aA	12,5 aA
10-20	16,4 aA	12,6 aA	3,25 aA	2,50 aA	23,1 aA	28,7 aA	17,5 aA	14,5 aA
20-30	17,0 aA	17,3 aA	2,75 aA	2,75 aA	21,0 aA	29,8 aA	14,0 aA	16,5 aA

Fósforo = solo tratado com fertilizante fosfatado; controle = área-controle.

Médias com mesmas letras minúsculas, nas colunas, e maiúsculas, nas linhas, para cada solo e elemento, não diferem estatisticamente entre si a 5% pelo teste de Tukey. Média de três repetições.

camada de 0-5 cm (Quadro 4). No LA<sub>2</sub>, verificaram-se aumentos significativos nos teores totais de Cd nas camadas 0-5, 5-10 e 10-20 cm (Quadro 4). O aumento da concentração de Cd até 20 cm de profundidade do solo pode ser explicado pelo fato de essa área apresentar declividade acentuada, impedindo o preparo do solo e a sulcação profunda para plantio e adubação. Esse resultado concorda com aqueles reportados nos trabalhos sobre adubação fosfatada de Williams & David (1973) e de Mulla et al. (1980), que também não encontraram Cd em profundidades abaixo dos 15 cm.

Estudando o efeito de adubos fosfatados sobre os teores de Cd no solo, Mulla et al. (1980) e Mortvedt (1987) encontraram incrementos de Cd nos solos dos EUA de até 100 g ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de Cd, tendo a concentração no solo passado de 0,07 mg kg<sup>-1</sup>, nos controles, para 1,0 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, nas parcelas adubadas, após 36 anos de experimentação. Nos solos em estudo, o maior incremento encontrado foi de 0,02 mg kg<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de Cd. Se fosse mantido o atual nível de adubação dessas áreas, seriam necessários mais de 70 anos para atingir o limite inferior da faixa considerada crítica no solo: 3 mg kg<sup>-1</sup> Cd (Kabata-Pendias &

**Quadro 5. Teores totais de metais pesados, em profundidade, de amostras do Cambissolo irrigado com água do rio Paraíba do Sul há 15 anos e respectiva área-controle**

Profundidade	Metais pesados							
	Cd		Zn		Mn		Pb	
	Irrigado	Controle	Irrigado	Controle	Irrigado	Controle	Irrigado	Controle
cm	mg kg <sup>-1</sup>							
0-5	1,50 aA	0,75 bB	101,4 aA	112,2 aA	663,2 aA	902,0 aA	43,3 aA	35,9 bA
5-10	1,41 abA	1,16 aB	100,4 aA	102,8 aA	687,5 aA	871,7 aA	51,6 aA	34,9 bB
10-20	1,25 bA	1,08 aA	103,3 aA	97,6 aA	706,7 aA	915,7 aA	49,9 aA	36,7 abB
20-30	1,50 aA	1,25 aB	96,9 aA	101,5 aA	596,7 aA	794,7 aA	50,5 aA	46,0 aA
	Co		Cu		Cr		Ni	
	Irrigado	Controle	Irrigado	Controle	Irrigado	Controle	Irrigado	Controle
0-5	33,6 aA	25,5 bB	25,7 aB	27,7 aA	50,1 aA	35,8 bB	35,0 aA	26,5 cB
5-10	32,2 aA	26,6 bB	19,2 bB	22,0 bA	47,4 aA	37,6 bB	36,5 aA	28,5 bcB
10-20	32,9 aA	31,5 aA	20,5 bA	19,2 cA	48,0 aA	40,8 abB	37,5 aA	31,0 abB
20-30	34,9 aA	35,5 aA	25,7 aA	21,7 bB	46,6 aA	48,5 aA	38,0 aA	37,0 aA

Irrigado = Cambissolo irrigado; controle = área-controle.

Médias com mesmas letras minúsculas, nas colunas, e maiúsculas, nas linhas, para cada elemento, não diferem estatisticamente entre si a 5% pelo teste de Tukey. Média de três repetições.

**Quadro 6. Valor crítico de conteúdo de metais pesados no solo<sup>(1)</sup>**

Metal pesado	Valor do metal pesado	
	Comum	Crítico
	mg kg <sup>-1</sup>	
Cd	0,25	3-8
Pb	20,0	100-400
Ni	50,0	100
Cu	20,0	60-125
Zn	50,0	70-400
Co	0,5-6,5	25-50
Cr	5-150	75-100
Mn	20-10.000	1.500-3.000

<sup>(1)</sup> Kabata-Pendias & Pendias (1984).

Pendias, 1984), desde que não se utilizassem adubos ricos em metais pesados como os analisados por Amaral Sobrinho et al. (1992), segundo os quais apenas 23 aplicações do Resíduo-Corretivo Paracatu e a formulação N-P-K + Zn poderiam elevar os teores de Cd a níveis críticos.

Analisando os PA, LA<sub>1</sub> e LA<sub>2</sub> quanto à toxidez potencial pela relação Zn/Cd (Quadro 7), observa-se que os valores dos três solos ficaram bem abaixo de 200 (valor limite inferior para haver antagonismo), indicando que o Zn, nesses casos, não apresenta nenhum efeito antagônico sobre a absorção de Cd pelas plantas. Isso parece demonstrar que, se os teores de Cd, embora baixos, continuarem aumentando por adições antrópicas, poderá haver

riscos futuros de toxidez desse metal nas plantas, concordando com os resultados encontrados por Errecalde et al. (1991) em solos de cultivo intensivo.

Avaliando a absorção e a toxidez de Cd em plantas de cana-de-açúcar, Weng et al. (1993a,b) mostraram que a cana-de-açúcar não conseguiu se desenvolver com 320 mg kg<sup>-1</sup> de Cd no solo e que a maior acumulação desse metal ocorreu nas raízes. Resultados semelhantes foram encontrados por Liu et al. (1993), que observaram concentrações mais elevadas de Cd nas raízes e mais baixas no caldo da cana-de-açúcar.

Pelos dados do quadro 6, observa-se aumento estatisticamente significativo nos teores de Ni e Cr nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm; de Cd e Co de 0-5 e 5-10 cm; e Pb de 5-10 e 10-20 cm, do Cambissolo após 15 anos de irrigação, com aporte de 10.000 mm de água, em razão do controle.

Esses incrementos foram provavelmente causados pela má qualidade da água do rio Paraíba do Sul e pela forma com que esses metais são transportados. Nesse sentido, Malm et al. (1988) verificaram que as partículas em suspensão são o principal meio de transporte dos metais pesados no sistema rio Paraíba do Sul - rio Guandu e que o Pb, Cr, Mn, Zn, Ni e Cu mostraram os maiores fatores de enriquecimento, enquanto Pb, Mn, Cr e Fe tinham as mais altas concentrações na fase aquosa. Esses resultados estão na mesma linha dos obtidos neste trabalho que mostram que os elementos com maior concentração na água do rio Paraíba do Sul, Pb, Cr, Ni e Cu, foram os metais que apresentaram os maiores incrementos no solo estudado.

**Quadro 7. Relações Zn/Cd de PA, LA<sub>1</sub> e LA<sub>2</sub> tratados com fertilizante fosfatado**

Profundidade	Relação Zn/Cd
cm	
	<b>PA</b>
0-5	48,6
5-10	40,6
10-20	52,0
20-30	38,9
	<b>LA<sub>1</sub>, Fazenda Itereré</b>
0-5	36,9
5-10	53,8
10-20	31,0
20-30	71,9
	<b>LA<sub>2</sub>, Fazenda São João I</b>
0-5	52,2
5-10	65,9
10-20	57,7
20-30	89,4

El-Hassanin et al. (1993) verificaram, após 67 anos de irrigação com água poluída, aumentos significativos nas formas totais de Pb, Cd, Zn e B e que esses elementos acumularam-se nas camadas superficiais do solo, não chegando a atingir níveis críticos, como também observado neste trabalho. Resultados semelhantes foram observados por Grigoryan (1989), que encontrou acumulação significativa de metais pesados no solo irrigado com água poluída, quando comparado com a área-controlada, com elevações maiores de Pb, Ni, Cu e Mn.

Os teores de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações (hidrossolúvel, trocável, ligada a óxidos de Mn, ligada a óxidos de Fe, orgânica e residual); e a distribuição percentual desses metais nas diferentes formas químicas no Cambissolo estão apresentados no quadro 8. Observa-se que esses elementos encontram-se predominantemente na fração residual, caracterizada por baixa biodisponibilidade e mobilidade. Apenas o Zn e o Mn mostram pequeno

**Quadro 8. Teores de metais pesados nas frações do Cambissolo irrigado com água poluída do Rio Paraíba do Sul**

Metal pesado	Profundidade	Hidrossolúvel	Trocável	Óxido Mn	Óxido Fe	Orgânica	Residual
	cm	mg kg <sup>-1</sup>					
Zn	0-5	< 0,001	0,25	9,62	3,50	6,25	81,79
	5-10	0,5	0,50	11,81	11,06	6,00	70,55
	10-20	0,5	0,50	10,81	8,68	5,75	77,09
	20-30	0,75	1,00	5,18	7,75	6,56	75,67
Cd	0-5	< 0,002	< 0,002	0,15	< 0,002	< 0,002	1,35
	5-10	< 0,002	< 0,002	0,15	< 0,002	< 0,002	1,26
	10-20	< 0,002	< 0,002	0,10	< 0,002	< 0,002	1,15
	20-30	< 0,002	< 0,002	0,15	< 0,002	< 0,002	1,35
Mn	0-5	2,50	28,56	353,75	116,12	31,38	130,94
	5-10	2,12	22,74	332,00	122,62	33,00	175,02
	10-20	3,12	31,12	379,50	108,36	29,38	155,27
	20-30	1,85	33,00	288,12	113,00	25,86	134,92
Pb	0-5	< 0,001	< 0,001	2,50	6,82	< 0,001	34,01
	5-10	< 0,001	< 0,001	5,00	7,50	< 0,001	39,16
	10-20	< 0,001	< 0,001	5,00	6,25	< 0,001	38,66
	20-30	< 0,001	< 0,001	6,25	6,25	< 0,001	38,08
Co	0-5	< 0,007	< 0,007	5,00	1,25	< 0,007	27,41
	5-10	< 0,007	< 0,007	5,60	1,85	< 0,007	24,80
	10-20	< 0,007	< 0,007	5,90	1,55	< 0,007	25,46
	20-30	< 0,007	< 0,007	5,30	1,85	< 0,007	27,76
Cr	0-5	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	5,00	45,16
	5-10	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	6,20	41,21
	10-20	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	5,00	43,00
	20-30	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	5,60	41,06
Cu	0-5	< 0,004	< 0,004	1,62	4,12	3,00	17,01
	5-10	< 0,004	< 0,004	1,12	1,86	2,00	14,27
	10-20	< 0,004	< 0,004	1,62	1,50	1,62	15,76
	20-30	< 0,004	< 0,004	1,24	1,62	1,12	21,77
Ni	0-5	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	35,0
	5-10	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	36,5
	10-20	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	37,5
	20-30	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	38,0

percentual da sua distribuição no solo, na fração trocável e na hidrossolúvel. Verificou-se que, aproximadamente 10% dos teores totais de Zn, Pb, Co, Cu e Cd encontram-se na fração óxido, também de baixa biodisponibilidade, considerando a adsorção específica por ligações covalentes desses metais na superfície de óxidos (McBride, 1989). Segundo Bell et al. (1991), óxidos e oxidróxidos de Fe podem diminuir a atividade de metais pesados na solução do solo pela sua complexação e adsorção.

A utilização contínua de água do rio Paraíba do Sul na irrigação acarretou aumentos dos teores totais de metais pesados no Cambissolo analisado que, contudo, não atingiram níveis considerados críticos (Alloway, 1990). Observa-se, no quadro 8, que Mn e Zn encontram-se em percentagem mínima nas frações biodisponíveis (hidrossolúvel e trocável) do solo, o que causaria reduzida absorção desses elementos pela cana-de-açúcar e pequeno deslocamento no perfil do solo (lixiviação). Entretanto, as áreas irrigadas com água do rio Paraíba do Sul deverão ser monitoradas principalmente nos solos que tenham características desfavoráveis de adsorção desses metais.

## CONCLUSÕES

1. Os fertilizantes fosfatados, utilizados por mais de 25 anos em um Podzólico Amarelo e em dois Latossolos Amarelos, causaram aumentos significativos dos teores de Cd, sem, contudo elevá-los a níveis críticos.

2. A água do rio Paraíba do Sul, utilizada por mais de 15 anos em irrigação de Cambissolo, trouxe um incremento significativo nos teores totais de Cd, Pb, Co, Cr e Ni. Entretanto, esses elementos estão em formas químicas que não permitem sua pronta absorção pela cana-de-açúcar ou sua movimentação no perfil do solo.

## LITERATURA CITADA

- ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. Glasgow, Blackie & Son, 1990. p.107-108.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. & VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. R. Bras. Ci. Solo, 16: 271-276, 1992.
- BELL, P.F.; JAMES, B.R. & CHANEY, R.L. Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils. J. Environ. Qual., 20:481-486, 1991.
- BLUME, H.P. & BRUMMER, G. Prediction of heavy metal behaviour in soil by means of simple field tests. Ecotoxicol. Environ. Saf., 22:164-174, 1991.
- EL-HASSANIN, A.S.; LABIB, T.M. & DOBAL, A.T. Potential Pb, Cd, Zn and B contamination on sandy soils after different irrigation periods with sewage effluent. Water Air Soil Poll., 66:239-249, 1993.
- ERRECALDE, M.F.; BOLUDA, R.; LAGARDA, M.J. & FARRÉ, R. Indices de contaminación por metales pesados en suelos de cultivo intensivo: aplicación en la comarca de L'Horta (Valencia). Suelo Planta, 1:483-494, 1991.
- FERGUSON, J.E. The heavy elements; chemistry, environmental impact and healthy effects. Glasgow, Pergamon Press, 1990. 614p.
- GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V. & BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. Environ. Poll., 92:19-25, 1996.
- GRIGORYAN, K.V. Effect of irrigation waters polluted with industrial wastes on heavy-metal concentration in soil and in certain crops. Pochvovedeniye, 9:97-103, 1989.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, CRC Press, 1984. 315p.
- KELLER, C. & VÉDY, J.C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. J. Environ. Qual., 23:987-999, 1994.
- LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; REZENDE, C.E. & PFEIFFER, W.C. Mercury in sediments from the Paraíba do Sul river continental shelf, S.S. Brazil. Baseline, 26:220-222, 1993.
- LIU, W.C.; TZENG, J.S.; LI, S.W.; WANG, M.C. & WANG, Y.P. Metal pollutants in landfill soils and their effect on sugarcane. J. Environ. Geoch. Health, 3:1-13, 1993.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. & AZENE, J.M.P. Heavy metal concentrations and availability in the bottom sediments of the Paraíba do Sul-Guandu river system, RJ, Brazil. Environ. Technol. Lett., 10:675-680, 1989.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. & AZCUE, J.M. Transport and availability of heavy-metals in the Paraíba do Sul-Guandu river system, Rio de Janeiro State, Brazil. Sci. Total Environ., 75:202-209, 1988.
- MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. Forms of cadmium in sandy soils after amendment with soils with higher fixing capacity. Environ. Poll., 87:23-29, 1995.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Adv. Soil Sci., 10:1-56, 1989.
- MORTVEDT, J.J. Cadmium levels in soils and plants from some long-term fertility experiments in the United States of America. J. Environ. Qual., 16:137-142, 1987.
- MULLA, D.J.; PAGE, A.L. & GANJE, A.L. Cadmium accumulations and bioavailability in soils from longterm phosphorus fertilization. J. Environ. Qual., 9:408-412, 1980.
- PEREIRA, K.F.A. Quatrocentos e setenta anos de açúcar no Brasil. Brasil Açúcar., 80:113-121, 1972.
- PEZZAROSSA, B.; PETRUZZELLI, G.; MALORGIOF, F. & TOGNONI, F. Effect of repeated phosphate fertilization on the heavy metal accumulation in soil and plants protected cultivation. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 24:1307-2319, 1993.

- ROTHBAUM, H.P.; GOGUEZ, R.L.; JOHNSTON, A.E. & MATTINGLY, G.E.G. Cadmium accumulation in soils from long-continued applications of superphosphate. *J. Soil Sci.*, 37:99-107, 1986.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- TILLER, K.G. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: TILLER, K.G. *Advances in soil science*. New York, Springer-Verlag, 1989. v.9. p.113-114.
- VARGAS, C.R. História da cana-de-açúcar (II). *Brasil Açúcar.*, 80:82-87, 1972.
- WENG, T.H.; LIU, W.C. & LI, S.W. Cadmium uptake and toxicity on sugarcane. In: TAIWAN SUGAR RESEARCH INSTITUTE. *Annual report 1992-1993a*. Tainan, 1993a. p.12-13.
- WENG, T.H.; LIU, W.C. & LI, S.W. Effect of lime application on growth and metal uptake of sugarcane. In: TAIWAN SUGAR RESEARCH INSTITUTE. *Annual report 1992-1993*. Tainan, 1993b. p.13.
- WILLIAMS, C.H. & DAVID, D.J. The effect of superphosphate on the cadmium content of soils and plants. *Aust. J. Soil Res.*, 11:43-56, 1973.