

APLICAÇÃO DE FÓSFORO PARA IMOBILIZAÇÃO QUÍMICA DO CÁDMIO EM SOLO CONTAMINADO

Anderson Ricardo Trevizam*, Felipe Carlos Alvarez Villanueva, Takashi Muraoka, Virgílio Franco do Nascimento Filho e Cassio Hamilton Abreu Junior

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, CP 96, 13400-970 Piracicaba – SP, Brasil

Recebido em 16/3/09; aceito em 19/2/10; publicado na web em 10/6/10

PHOSPHORUS APPLICATION FOR THE CHEMICAL IMMOBILIZATION OF CADMIUM IN CONTAMINATED SOIL. The objective of the study was to evaluate the effect of phosphorus on the Cd availability to plants of a contaminated soil using ^{109}Cd isotope and chemical extractants. The experiment was set in a randomized block design and the soil was labeled with 222 KBq of ^{109}Cd per pot and received 5 rates of P as triple superphosphate, growing lettuce plants as test crop. The use of phosphorus reduced pH of soil which altered the Cd availability in DTPA and Mehlich extractants. The lettuce Cd content decreased but its accumulation and L value increased in all treatments compared to the control, demonstrating the inefficiency of phosphorus in reducing the Cd availability.

Keywords: heavy metals; pollution; phytoremediation.

INTRODUÇÃO

O cádmio (Cd) não é um nutriente para os vegetais ou animais, porém é muito facilmente absorvido pelas raízes das plantas e acumulado nas partes aéreas em concentrações que podem criar riscos à cadeia alimentar.¹ Quando absorvido pelo homem é considerado tóxico, sendo um elemento de meia vida biológica longa, com estimativas de 16 a 33 anos de permanência no corpo humano até que seja totalmente eliminado.² Sua absorção é baixa, variando de 3 a 8%, ocorrendo no duodeno e quando ingerido apresenta uma forte interação com elementos bivalentes, com evidências de que possa afetar a absorção de cálcio.^{2,3}

A entrada do Cd na cadeia alimentar ocorre através da contaminação da biosfera com elementos potencialmente tóxicos (EPT) gerados pelas atividades industriais, agrícolas e domésticas, podendo causar limitações na utilização dos solos para fins agrícolas.⁴ As contaminações dos solos são decorrentes da geração de resíduos que crescem em face ao desenvolvimento industrial, sobretudo advindos da siderurgia e do crescente consumo mundial por produtos manufaturados, os quais podem apresentar um destino incorreto e causar danos aos ecossistemas aquáticos e terrestres.⁵

Quando um solo é considerado contaminado, deve-se proceder ao seu isolamento e, em seguida, aplicar procedimentos de descontaminação ou de estabilização dos EPT no solo, que devem levar em consideração a dimensão do impacto provocado pelo contaminante no ecossistema, os objetivos de uso da área e a viabilidade econômica do processo de remediação.⁶ Dentre as práticas existentes para a descontaminação destaca-se a fitorremediação, que consiste em procedimentos que envolvem o emprego de plantas, sua microbiota associada e de amenizantes do solo, além de práticas agronômicas que aplicadas em conjunto, removem, imobilizam ou tornam os contaminantes inofensivos ao ecossistema.⁷

A utilização de plantas para imobilizar contaminantes no sistema solo-planta, visando reduzir a biodisponibilidade destes e prevenir a sua entrada nas águas subterrâneas ou na cadeia alimentar pode ser denominada de fitoestabilização.⁷ A fitoestabilização pode ser empregada conjuntamente com amenizantes para a redução da mobilidade e disponibilidade de EPT, podendo também ser conhecida como fitoestabilização química.⁸ Os amenizantes utilizados para a

redução da mobilidade e disponibilidade de EPT são os fosfatos, calcários, óxidos de Fe/Mn, materiais orgânicos e zeólitas.^{7,9}

Entre os amenizantes descritos, a aplicação de fósforo (P) vem sendo amplamente estudada como uma técnica eficiente na imobilização de chumbo (Pb) em solos contaminados, que pode ser aplicável a outros elementos como, por exemplo, Cd, zinco (Zn) e cobre, que frequentemente podem estar associados à contaminação com Pb.¹⁰⁻¹² Não obstante, estudos da efetividade de uso do fosfato para imobilizar esses outros elementos são ainda incipientes.¹²

Todavia o P, sendo um elemento que influencia diretamente na disponibilidade dos EPT no solo e, conseqüentemente, na sua absorção pelas plantas, requer doses de fontes fosfatadas quantitativamente superiores às aplicações convencionais se o objetivo é imobilizar os EPT no solo.^{13,14} Porém, a utilização de adubações fosfatadas como fonte de P para a redução da disponibilidade do Cd no solo não leva em consideração a concentração de Cd presente nos adubos fosfatados como, por exemplo, no superfosfato triplo (SFT).¹⁵

McGowen *et al.*, aplicando fosfato diamônico nas doses de 460, 920 e 2300 mg kg⁻¹ de P, com objetivo de reduzir a disponibilidade de Zn, Pb e Cd em um solo contaminado, contendo 69.200 mg kg⁻¹ de Zn, 5.150 mg kg⁻¹ de Pb e 1.090 mg kg⁻¹ de Cd, concluíram que a aplicação da maior dose de P foi efetiva na imobilização dos teores de Zn, Pb e Cd, pela formação de fosfatos de baixa solubilidade.¹⁶ Wang *et al.* obtiveram redução de 98% do Cd disponível em um solo contendo 4,52 mg kg⁻¹ de Cd através da aplicação combinada de Ca(H₂PO₄)₂ e CaCO₃.¹⁷ A redistribuição do Cd para frações menos disponíveis do solo foi observada em estudo realizado por Bolan *et al.* em solos com teores de 0,3; 3 e 10 mg kg⁻¹ de Cd e com aplicação de fosfato de potássio.¹⁸

A fitodisponibilidade de um EPT pode ser determinada pelo método isotópico do valor L utilizando-se o radioisótopo adequado (^{109}Cd),¹⁹ ou mediante o uso de extratores químicos. Por sua vez, o método isotópico permite conhecer a origem do EPT na planta, ou seja, se este é proveniente do solo contaminado ou do EPT aportado pelo fertilizante fosfatado.

O presente trabalho teve por objetivo estudar a influência do fósforo na disponibilidade do Cd em um solo contaminado através de extratores químicos e na sua absorção pela cultura da alface com auxílio do isótopo ^{109}Cd .

*e-mail: aanrt@hotmail.com

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterização do solo

O experimento foi conduzido em casa de vegetação com sistema de ventilação e umidificação interna do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), em Piracicaba, SP. O local escolhido para retirada da amostra de solo para o estudo encontra-se sobre intervenção da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), por estar em estado avançado de contaminação ambiental, com elevados níveis de EPT, localizado no município de Piracicaba-SP. O solo utilizado foi classificado como um Cambissolo Háplico.²⁰

A coleta do solo foi realizada em área de 2 x 3 m, na camada arável (0-20 cm de profundidade), dentro de uma área contaminada de 22.000 m². Os teores de Cd no solo encontravam-se, em estudos realizados anteriormente, acima do valor normalizado pela CETESB para intervenção em solo agrícola, de 3 mg kg⁻¹.^{21,22} O solo coletado foi passado em peneira de malha de 4 mm no próprio local de coleta, homogeneizado e acondicionado em sacos de 50 kg, retirando-se subamostras de 2 kg para os vasos.

Aproximadamente 1 kg de amostra de solo foi separado, após a homogeneização, e passado em peneira de malha de 2 mm para análises químicas (pH em CaCl₂; P, Ca, Mg e K disponíveis por resina; acidez total (Al+H) e matéria orgânica), de acordo com metodologias descritas em Raij *et al.*²³ e granulométrica dos solos pelo método do densímetro segundo Camargo *et al.*²⁴ Os atributos químicos e físicos do solo encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Características químicas e físicas da amostra de terra coletada

Características	Solo
⁽¹⁾ pH (CaCl ₂)	7,5
^(1,2) matéria orgânica (g dm ⁻³)	28
^(1,3) fósforo (mg dm ⁻³)	75
^(1,3) potássio (mmol _c dm ⁻³)	7,0
^(1,3) cálcio (mmol _c dm ⁻³)	400
^(1,3) magnésio (mmol _c dm ⁻³)	92,0
⁽¹⁾ H + Al (mmol _c dm ⁻³)	9,0
⁽⁴⁾ SB (mmol _c dm ⁻³)	499
⁽⁵⁾ CTC (mmol _c dm ⁻³)	508
Saturação de bases (%)	98
Areia (g kg ⁻¹)	650
Silte (g kg ⁻¹)	80
Argila (g kg ⁻¹)	270
Textura	média - argilosa

⁽¹⁾Raij *et al.* (2001); ⁽²⁾método colorimétrico; ⁽³⁾resina trocadora de íons; ⁽⁴⁾SB: Soma de Bases; ⁽⁵⁾CTC: Capacidade de Troca Catiônica

A amostra de terra, em triplicata, foi digerida com HCl, HClO₄ e HF concentrados em sistema aberto para a determinação do teor total de Cd e micronutrientes (Tabela 2).²⁵

Instalação e condução do experimento com alface

O experimento foi instalado em delineamento de blocos ao acaso, sendo os tratamentos uma cultura, 5 doses de P e o tratamento controle (sem adição de P), com três repetições, totalizando 18 vasos (parcelas experimentais). A fonte de P utilizada foi o SFT, contendo 18,35% de P total e teores de Fe, Cu, Zn, Mn e Cd conforme a Tabela 2. Os tratamentos com SFT foram nas doses de 250, 500, 1000, 2000 e 4000 mg de P kg⁻¹, com base em trabalhos que objetivaram a imobilização de EPT com altas doses de P.¹⁶⁻¹⁸

Tabela 2. Teores totais de cobre, ferro, manganês, zinco e cádmio na amostra de terra e no superfostato triplo (SFT)

Elemento	Solo ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	SFT ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹
Cobre	715	23,6
Ferro	154978	9400
Manganês	1885	624
Zinco	7574	38,1
Cádmio	43	26,3

⁽¹⁾Digerida com HCl, HClO₄ e HF, em sistema aberto

A razão isotópica das amostras de solos foi alterada aplicando-se 100 mL por vaso de uma solução contendo 1,70 mg de Cd (na forma de CdCl₂) e uma atividade de 148 kBq de ¹⁰⁹Cd por vaso. Após secas, as amostras de solo foram homogeneizadas e regadas com água destilada até 60% da capacidade de retenção de água e incubadas por 30 dias para o equilíbrio isotópico do radionuclídeo com o respectivo isótopo do solo. Secou-se novamente o solo e depois se aplicaram 100 mL de uma solução de fosfato de potássio monobásico contendo 5,55 MBq de ³²P livre de carregador e incubados por mais 7 dias. Após a secagem foram aplicadas as doses de SFT nos respectivos vasos, homogeneizados, umedecidos os vasos até 60% da capacidade de retenção de água e incubados por 7 dias para o equilíbrio do radionuclídeo ³²P com o respectivo isótopo do solo e do fertilizante (³¹P).

Após o final do período de incubação foram transplantadas 6 mudas de alface (*Lactuca sativa* L.), tipo Aurélio manteiga. Após 7 dias, realizaram-se desbaste das plantas, deixando-se apenas duas por vaso. A umidade do solo foi mantida a 70% da capacidade de retenção de água, por meio de regas diárias, com água deionizada (0,7 μS cm⁻¹).

Como adubação complementar foi aplicado nitrogênio na forma de nitrato de amônio, 20 dias após o transplante, na dose de 20 mg de N por vaso. Em todos os vasos foram aplicados 0,2 mg de boro na forma de ácido bórico e 0,25 mg de molibdato na forma de molibdato de amônio (p.a.) 10 dias após o transplante.

Coleta e análise química do solo antes do transplante da alface

Porções de 15 g de solo foram coletadas dos vasos antes da semeadura, secas ao ar e passadas em peneira de malha de 2 mm para determinações de pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; P disponível (extração com resina) e acidez potencial (H+Al), de acordo com metodologias descritas em Raij *et al.*²³ Os teores disponíveis de Cd foram determinados pelos métodos de DTPA e Mehlich-I.^{26,27}

Coleta e análise química das amostras vegetais

A coleta da parte aérea das plantas foi realizada 50 dias após a germinação. As plantas foram lavadas com água desionizada, secas em estufa (65 °C), pesadas e moídas para análises químicas de Cd e P e de radioatividades dos radionuclídeos ¹⁰⁹Cd e ³²P, após digestão nitro-perclórica.²⁸ O teor de P foi determinado por espectrofotometria pelo método do vanadato/molibdato em sistema de análise por injeção em fluxo.²⁹ A radioatividade do ³²P foi determinada através do efeito Cerenkov em sistema de detecção por cintilação líquida, em contador Wallac 1409 e ¹⁰⁹Cd por espectrometria gama, utilizando um cristal cintilador de NaI(Tl), tipo poço, de 3 x 3 polegadas, acoplado a um analisador de pulsos multicanal.^{30,31}

Análise dos extratos por espectrômetro de massa

As análises de Cd, Zn, Cu, Fe e Mn nos extratos do solo e do SFT (teores totais), e Cd nos extratos de amostras vegetais e de Cd

do solo extraído por DTPA e Melich-1 foram realizadas conforme o método 6020A,³² em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), Agilent modelo 7500ce, com sistema de reação octopolo, nebulizador concêntrico instalado em câmara de nebulização refrigerada e sistema de injeção de amostras em fluxo. Todos os extratos foram diluídos com água purificada (18,2 MΩ cm).

Solução Tune da Agilent contendo 1 µg L⁻¹ de cada um dos elementos ⁶Li, ⁵⁹Co, ⁸⁹Y, ¹⁴⁰Ce, e ²⁰⁴Tl foi utilizada para o ajuste da posição da tocha em relação ao cone de amostragem e as diferenças de potenciais aplicadas ao cone extrator e coletor e das lentes, de forma a obter-se máxima sensibilidade. As condições operacionais do ICP-MS utilizadas durante as medições foram: 1500 W de potência no plasma, vazão de gás auxiliar de 0,9 L min⁻¹, vazão do gás de nebulização 0,1 L min⁻¹ e vazão do gás do plasma 20 L min⁻¹. Durante as medições das amostras, o funcionamento do ICP-MS foi controlado mediante utilização de soluções padrão de verificação de calibração inicial e de controle de calibração contínua, contendo 10 µg L⁻¹ dos elementos Cu, Zn, Cd, Mn e Fe em HNO₃ 5% (v/v), ambas da Agilent.

Cálculos

A porcentagem de Cd na planta proveniente do SFT (%CdppSFT) utilizado foi calculada mediante a Equação 1:

$$\% CdppSFT = \left(1 - \frac{AEp (trat. SFT)}{AEp (sem SFT)} \right) \times 100 \quad (1)$$

sendo: %CdppSFT = porcentagem de Cd na planta proveniente do SFT; AEp (trat. SFT) = atividade específica na planta (dpm ¹⁰⁹Cd µg⁻¹ de Cd), no tratamento com a fonte de Cd adicionada; AEp (trat. sem SFT) = atividade específica na planta (dpm ¹⁰⁹Cd µg⁻¹ de Cd), no tratamento sem adição da fonte de Cd.

A porcentagem de Cd na planta proveniente do solo contaminado (%CdppSolo) foi calculada através da Equação 2:

$$\% CdppSolo = \left(\frac{AEp (trat. SFT)}{AEp (sem SFT)} \right) \times 100 \quad (2)$$

A fitodisponibilidade de Cd e de P no solo foi avaliada pelo Valor L,^{18,33} mediante a Equação 3:

$$Valor L = M \left(\frac{AE_a}{AE_p} - 1 \right) \quad (3)$$

onde: M = quantidade de Cd ou P adicionada com a solução radioativa ao solo (Cd = 0,85 mg kg⁻¹ ou P = 0,0017 mg kg⁻¹); AE_a = atividade de ¹⁰⁹Cd ou de ³²P padrão adicionada ao solo (dpm kg⁻¹ de solo); AE_p = atividade específica do Cd ou P na planta (dpm µg⁻¹ de Cd ou dpm mg⁻¹ de P).

Por meio da Equação 4 foi calculada a porcentagem de absorção de Cd do solo (%AbsSolo) em relação aos teores total e fitodisponível de Cd no solo:

$$\% AbsSolo = \frac{\left(Ac \times \left(\frac{\%CdppSolo}{100} \right) \right)}{AcCdSolo} \times 100 \quad (4)$$

sendo: Ac = acúmulo de Cd na planta (µg vaso⁻¹); %CdppSolo = porcentagem de Cd na planta proveniente do solo contaminado; AcCdSolo = acúmulo de Cd no solo total ou disponível no solo (DTPA, Mehlich-1 e Valor L) multiplicado pela quantidade de solo no vaso (2 kg) em µg vaso⁻¹.

Com a Equação 5 foi calculada a porcentagem de absorção de

Cd do SFT (%AbsSFT) em relação ao teor total de Cd adicionado nos tratamentos por meio do SFT e do teor disponível do Cd do solo:

$$\% AbsSFT = \frac{\left(Ac \times \left(\frac{\%CdppSFT}{100} \right) \right)}{AcCdSFT} \times 100 \quad (5)$$

sendo: Ac = acúmulo de Cd na planta (µg vaso⁻¹); %CdppSFT = porcentagem de Cd na planta proveniente do SFT; AcCdSFT = acúmulo de Cd total no vaso adicionado pelo SFT ou disponível no solo (DTPA, Mehlich-1 e Valor L) em µg vaso⁻¹.

Calculou-se o índice de transferência (IT) do Cd do solo para a parte aérea da alface mediante a Equação 6:

$$IT = \frac{TCdPlanta}{TCdSolo} \quad (6)$$

sendo: TCdPlanta = teor de Cd na planta em mg kg⁻¹; TCdSolo = teor total de Cd ou disponível (DTPA, Mehlich-1 e Valor L) no solo em mg kg⁻¹.

Os resultados foram submetidos a análises de variância (teste F) e quando significativos foi realizada a comparação de médias pelo teste de Tukey a p<0,05 de significância. Os dados obtidos foram submetidos também às análises de regressão simples ou quadrática entre as variáveis estudadas. As equações de regressão foram ajustadas considerando-se a significância, o coeficiente de determinação e o comportamento dos pontos na escolha das equações. As análises estatísticas foram feitas com auxílio do programa *Statistical Analysis System* (SAS).³⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Solo

A adição da fonte de P ao solo em diversas doses ocasionou uma diminuição do pH e aumento da acidez potencial (H+Al) (Figura 1). As regressões lineares foram significativas entre as doses de P com o pH (CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹) e acidez potencial do solo. Em solos com pH superiores a 7,0 e na presença de íons alcalino terrosos, ou íons de EPT, podem ocasionar deficiências de P e alguns micronutrientes, devido à formação de compostos insolúveis, assim como pode-se verificar a ausência de Al trocável.^{35,36} As duas maiores doses de P passaram da classificação de solo alcalino para ácido fraco, resultando numa maior disponibilidade do fósforo e micronutrientes em relação ao tratamento controle.^{35,37}

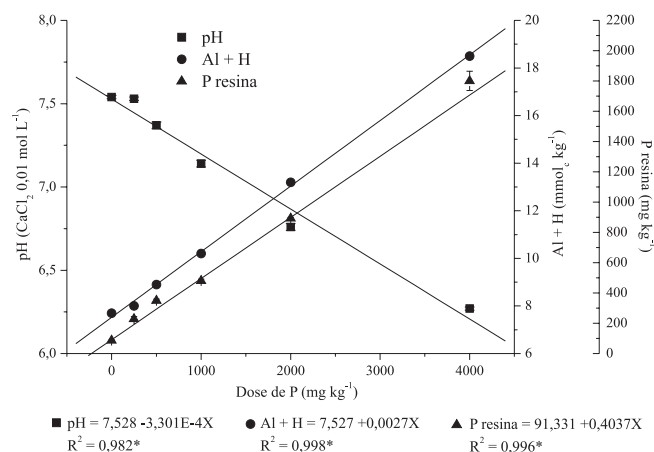
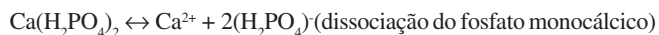
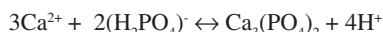


Figura 1. Regressão das doses de fósforo com pH, Al+H e P resina. *Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F

A diminuição gradativa do pH do solo foi provavelmente decorrente da reação ocasionada pela aplicação de SFT ao solo, que pode ser representada pelas seguintes equações:



Segundo Tisdale *et al.*, o pH do SFT em solução saturada é de 1,0, o que demonstra que a redução do pH do solo ocorreria com o aumento das doses de P aplicadas no solo.³⁸ Outra reação, mencionada abaixo, tem como produto a geração de íons H^+ , o que consequentemente ocasionaria diminuição do pH do solo, e está relacionado com o alto teor de Ca trocável no solo, juntamente com o íon H_2PO_4^- , fenômeno denominado “retrogradação”.³⁹



Trocável Solúvel “Insolúvel”

Nas condições estudadas, de acordo com Kabata-Pendias e Pendias³⁶ e Fytianos *et al.*,⁴⁰ em valores de pH do solo entre 6 e 7,8 a mobilidade dos íons Cd^{2+} é muito baixa. Os principais fatores que controlam a mobilidade do Cd no solo são pH e potencial de oxidação, sendo que entre os EPT, o Cd é conhecido por ser muito móvel em diferentes condições de solo.^{12,36,40} Entretanto, existem resultados que demonstram que quando o Cd se torna mais móvel em solos alcalinos devido à formação de complexos ou quelatos, a absorção de Cd pela planta pode ser independente do pH.³⁶

Hettiarachchi e Pierzynski, trabalhando com a imobilização de Cd em um solo contaminado, com aplicação de SFT nas doses de 2500 e 5000 mg kg^{-1} de P, avaliaram o pH em água do solo antes do plantio de sorgo e encontraram diferença com a maior dose de P aplicada (pH 7,6) em relação ao tratamento controle (pH 6,8).⁴¹ Chen *et al.*, utilizando SFT com o mesmo objetivo citado anteriormente, porém somente na dose de 2500 mg kg^{-1} de P, não observaram diferença significativa entre o tratamento com SFT (pH 5,55) e o tratamento controle (pH 5,56).¹²

Bolan *et al.*, aplicando doses de 250, 500 e 1000 mg kg^{-1} de KH_2PO_4 para a imobilização química de Cd, relataram que a adição desse fosfato aumentou o pH do solo, o que, consequentemente, diminuiu sua fitodisponibilidade devido ao aumento do sequestro de cátions do solo.¹⁸ Zhu *et al.*, entretanto, constataram em um solo contaminado com Pb e pH 7,93 pouca eficiência do superfosfato simples na sua remediação devido, provavelmente, à diminuição do pH do solo induzida por essa fonte fosfatada.⁴²

No presente trabalho as correlações entre as doses de P com o P disponível no solo (Figura 1), extraído por resina, foram significativas, demonstrando aumento do teor disponível de P com o aumento das doses. Os teores de P disponível em resina encontraram-se altos para a alface, uma vez que para hortaliças a faixa de 61-120 mg P dm^{-3} é considerada alta.³⁵ Altos teores de P no solo podem induzir a deficiência de ferro ou Zn, assim como de cálcio, boro, cobre e manganês; entretanto, podem prevenir a absorção em concentrações tóxicas de Al e EPT.⁴³

A disponibilidade de um EPT pode ser avaliada utilizando-se um extrator químico, cuja quantidade extraída é correlacionada com o acúmulo ou com a concentração do elemento nas plantas. Porém, um dos fatores que podem influenciar diretamente a disponibilidade do Cd é o pH do solo.⁴⁴ O Cd pode ter a sua disponibilidade aumentada com a diminuição do pH no solo e, consequentemente, causar um aumento na biodisponibilidade para as plantas.^{36,37,45} Com a redução do pH do solo ocorre uma dissolução de carbonatos e fosfatos do solo, que promovem maior solubilidade do Cd.⁴⁵

A disponibilidade do Cd no solo, avaliada com o extrator DTPA, diminuiu com o aumento da dose de P (Figura 2). Observa-se que essa diminuição ocorre mesmo com a queda no pH, ao contrário do esperado, isto é, um aumento da sua disponibilidade devido à diminuição do pH do solo. O Cd disponível do solo, avaliado com o extrator Mehlich-1, aumentou com a dose de P observando-se um aumento da disponibilidade do Cd. Em relação ao efeito do pH do solo sobre a disponibilidade do Cd avaliado pelo extrator Mehlich-1, observa-se que a diminuição do pH do solo aumentou os teores de Cd, o que era esperado.

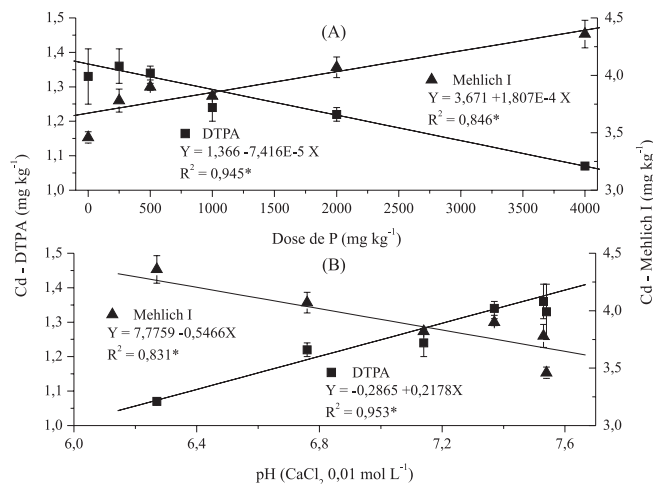


Figura 2. Regressão das doses de fósforo (A) e correlação do pH do solo (B) com o teor de Cd extraído por DTPA e Mehlich-1. *Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F

Comparando-se teores obtidos com os diferentes extratores químicos observa-se que os maiores valores foram com Mehlich-1, que foi quase 3 vezes superior aos do DTPA, ao contrário de Abreu *et al.*,⁴⁶ que observaram teores semelhantes entre esses mesmos extratores em solos não contaminados do estado de São Paulo. O extrator Mehlich-1 vem sendo utilizado com sucesso, embora em alguns casos possa superestimar os teores lábeis dos EPT, devido à dissolução destes associados a carbonatos.⁴⁷ Em solos com teores elevados de EPT, o extrator DTPA pode ter sua capacidade quelatizante esgotada.^{47,48} Inúmeros são os resultados encontrados na literatura em relação à capacidade de alguns extratores químicos de prever a disponibilidade de EPT, mas as correlações têm sido significativas para alguns e para outros não. As divergências ocorridas entre os diversos resultados na literatura podem estar relacionadas ao tipo de solo, ao teor do elemento no solo, entre outras propriedades químicas e físicas intrínsecas a cada solo.

Haq *et al.* avaliaram 3 extratores químicos, entre eles o DTPA, em solos com teores de Cd na faixa de 0,01 a 8,45 mg kg^{-1} e concluíram que o DTPA é um bom extrator para prever a sua disponibilidade.⁴⁹ Entretanto, Abreu *et al.* encontraram baixa eficiência dos extratores DTPA e Mehlich-1 em prever a disponibilidade de Cd em solos não contaminados.⁴⁶ As diferenças para os resultados encontrados entre os extratores químicos utilizados podem também estar relacionadas ao pH da solução extratora, uma vez que o extrator DTPA, de caráter quelatizante, tem pH 7,3, enquanto que o Mehlich-1, de caráter ácido, é ao redor de 1,8.

Variando o pH de um solo contaminado Hamon *et al.* demonstraram que a elevação do pH diminuiu a disponibilidade do Cd sem e com a adição de fosfato de potássio como amenizante.⁵⁰ Os valores obtidos no presente trabalho com o extrator Mehlich-1 (Figura 2) estão em acordo com o resultado obtido por aqueles autores.⁵⁰

A aplicação de SFT na dose de 5000 mg de P kg⁻¹, em dois solos contaminados, reduziu o pH do solo, porém não reduziu significativamente a biodisponibilidade do Cd para *Eisenia fetida*, corroborando com o presente estudo.⁵¹

Planta

Na Tabela 3 estão os dados de produção de matéria seca, teor e acúmulo de P na parte aérea e valor *L* de P para a alface. A produção de matéria seca aumentou até a dose de 1000 mg de P kg⁻¹ e diminuiu nas duas últimas doses, mantendo-se constante. O teor de P na parte aérea da alface aumentou significativamente até a última dose aplicada de P. Os teores de P encontrados na plantas geralmente estão entre 1 a 5 g de P kg⁻¹ de matéria seca estando, portanto, os valores encontrados dentro desta faixa, com exceção do último tratamento.⁴³ Especificamente para a espécie de alface *Lactuca sativa capitata*, os teores adequados de P seriam de 4,5 a 7 g kg⁻¹, estando nessa faixa os valores encontrados nos tratamentos com doses de 2000 e 4000 mg kg⁻¹.⁴³ O acúmulo de P e a disponibilidade do P avaliada através do valor *L* de P aumentaram significativamente até a dose de 4000 mg kg⁻¹ de P.

Tabela 3. Produção de matéria seca, teor e acúmulo de fósforo da parte aérea e valor *L* de P para a alface

Tratamento	Matéria seca mg P kg ⁻¹	Teor de P g kg ⁻¹	Acúmulo de P mg vaso ⁻¹	Valor <i>L</i> de P mg kg ⁻¹
0	0,78 d	1,72 d	1,37 d	150,8 f
250	2,54 c	2,12 d	5,39 c	378,2 e
500	2,91 c	2,83 c	8,23 c	564,9 d
1000	5,16 a	3,37 c	17,37 b	689,2 c
2000	4,39 b	4,59 b	20,15 b	1542,2 b
4000	4,01 b	6,38 a	25,41 a	3212,8 a

Valores com letras iguais nas colunas não diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey.

Os teores e acúmulos de Cd na parte aérea das plantas de alface, porcentagem de Cd na parte aérea proveniente do solo (%CdppS) e do fertilizante (%CdppF) estão apresentados na Tabela 4. Nota-se um alto teor de Cd nas plantas do tratamento controle, que diminui até a dose de 500 mg kg⁻¹ de P. A partir da dose de 1000 mg kg⁻¹ de P os teores aumentaram de forma gradativa até a última dose de P. Nas doses de 2000 e 4000 mg kg⁻¹ de P os teores foram iguais ao tratamento controle. Uma possível explicação para essa elevação dos teores de Cd nos últimos tratamentos com P seria a diminuição do pH do solo decorrente da aplicação do SFT, aumentando assim a disponibilidade do Cd. Os teores de Cd encontrados na alface estão dentro da faixa crítica de Cd na biomassa de plantas de 5 a 30 mg kg⁻¹.³⁶

Tabela 4. Teor e acúmulo de Cd na parte aérea, porcentagem de Cd na parte aérea proveniente do solo (%CdppS) e do fertilizante (%CdppF) e valor *L* de Cd para a alface

Tratamento	Teor mg kg ⁻¹	Acúmulo µg vaso ⁻¹	CdppS %	CdppF %	Valor <i>L</i> mg kg ⁻¹
0	8,25 a	6,46 d			2,62 c
250	3,98 b	10,10 c	97,8 a	2,2 c	2,70 c
500	2,95 c	8,64 c	93,8 a	6,2 c	2,77 c
1000	4,20 b	21,66 b	71,2 c	28,8 a	3,99 a
2000	7,61 a	33,41 a	78,1 b	21,9 b	3,72 a
4000	7,55 a	30,45 a	82,1 b	17,9 b	3,40 b

Valores com letras iguais nas colunas não diferem a 5% pelo teste de Tukey.

Bolan *et al.* adicionando Cd nas doses de 0,3; 3 e 10 mg kg⁻¹ e utilizando fosfato de potássio nas doses de 250, 500 e 1000 mg kg⁻¹ de P constataram diminuição do teor de Cd nas plantas de mostarda em todas as doses de Cd.¹⁸ Entretanto, Basta *et al.* não observaram diferenças nos teores de Cd em alface quando aplicaram rocha fosfatada em 3 diferentes solos contaminados com teores de Cd total entre 80 e 296 mg kg⁻¹.⁵²

O acúmulo de Cd nas plantas aumentou significativamente até a dose de 2000 mg kg⁻¹ de P, permanecendo constante nos dois últimos tratamentos (Tabela 4). A capacidade da alface em absorver Cd do solo em pH 7 pode ser observada em trabalho de MacLean, que cultivou essa hortaliça num solo que recebeu 0; 2,5 e 5 mg kg⁻¹ de Cd, apresentando teores significativos e crescentes respondendo à aplicação.⁵³

O uso de fertilizantes tem sido alvo de especulações relativas à contaminação do ambiente, pelos acúmulos de EPT em solos agrícolas. Os fertilizantes fosfatados, de forma geral, podem conter de 0,1 a 170 mg kg⁻¹ de Cd, dependendo da origem deste fertilizante.⁴⁴ Entretanto, o Cd contido no fertilizante pode muitas vezes não estar em concentração disponível às plantas e não ser absorvido. Os teores de Cd em solos agrícolas acumulam em função das constantes aplicações destes fertilizantes ao longo do tempo, e esse EPT pode estar ou não disponível para a planta, dependendo do manejo do solo, tipo de cultura e dos atributos químicos e físicos do solo.

No estudo conduzido por Pezzarossa *et al.*, a aplicação de SFT contendo 23,1 mg de Cd kg⁻¹, nas doses de 364, 1820 e 3640 kg de P ha⁻¹, não apresentou aumentos significativos nos teores de Cd na alface.⁵⁴ Uma possível explicação, segundo os autores, seria as grandes quantidades de fósforo aplicada que afetaram a absorção de Cd pela planta.

No presente trabalho aproximadamente 20% do Cd na alface foi proveniente do SFT (%CdppF) nos tratamentos com a maior dose de SFT, porém a maior %CdppF foi obtida na dose de 1000 mg kg⁻¹, com aproximadamente 30% (Tabela 4). Em relação à %CdppS, observa-se que nos dois primeiros tratamentos o Cd na parte aérea é praticamente decorrente do solo, mas nos três últimos tratamentos esses valores diminuíram, demonstrando uma influência do P do SFT sobre a disponibilidade do Cd do solo.

O valor *L* demonstrou que a disponibilidade do Cd permaneceu constante até a dose de 500 mg kg⁻¹ e aumentou significativamente nas três últimas doses de P, ao contrário do esperado.

As correlações do teor de P, valor *L* de P, Cd do solo extraído por DTPA e Mehlich-1, valor *L* de Cd e pH do solo com o teor de Cd na alface não foram significativas, possivelmente influenciadas pelos valores obtidos nas duas últimas doses de P aplicada. As correlações com o teor de fósforo, valor *L* de P e pH do solo não foram significativas, demonstrando que a adição de P ao solo não influenciou no teor de Cd na alface. Os extratores DTPA e Mehlich-1 e valor *L* de Cd, portanto, não apresentaram capacidade de prever o teor de Cd na alface. Uma possível explicação para essa ausência de correlação entre os extratores químicos com a absorção pela planta estaria relacionada com a saturação dos extratores, pois estes são normalmente utilizados na avaliação da extração de micronutrientes em solos com concentrações muito baixas (0,5 a 10 mg kg⁻¹), ao contrário do solo estudado que apresenta altos teores de micronutrientes, tais como Zn e Cu.

Entretanto, quando as variáveis foram correlacionadas com o acúmulo de Cd na alface (Figura 1S, material suplementar) as correlações foram significativas. O acúmulo de Cd demonstrou ser influenciado pelo aumento do acúmulo de P na alface e pelo pH do solo. A diminuição do pH do solo promoveu um aumento do acúmulo de Cd, significando uma maior disponibilidade do elemento no solo em função da produção de matéria seca.

Verifica-se na Figura 1S que, embora tenha ocorrido a diminuição nos teores extraídos por DTPA, aumentou o acúmulo de Cd na planta. Os valores obtidos com o extrator Mehlich-1 se correlacionaram com o aumento do acúmulo de Cd na planta, estando em acordo com a redução ocorrida no pH do solo, pois a diminuição do pH do solo aumentou o acúmulo de Cd. Como descrito anteriormente, as divergências entre os extratores químicos estaria na capacidade de extração de cada um.

Na Tabela 5 estão apresentados os dados da porcentagem de absorção de Cd, calculada em relação ao teor total de Cd no solo (%Abs Total) ou do total de Cd adicionado pelo fertilizante, ao teor de Cd extraído por DTPA (%Abs DTPA), ao teor de Cd extraído por Mehlich-1 (%Abs Mehlich) e ao valor *L* de Cd (%Abs VL). Os dados foram calculados distinguindo-se o Cd proveniente do solo e do fertilizante.

Tabela 5. Porcentagem de absorção de Cd proveniente do solo e do fertilizante, para a alface

Tratamento	Abs Total ⁽¹⁾	Abs DTPA ⁽²⁾	Solo	
			Abs Mehlich-1 ⁽³⁾	Abs Valor <i>L</i> de Cd ⁽⁴⁾
----- % -----				
0	0,0075 c C	0,2440 c A	0,0934 c B	0,1233 b B
250	0,0115 c D	0,3628 c A	0,1305 c C	0,1830 b B
500	0,0094 c C	0,3011 c A	0,1036 c B	0,1461 b B
1000	0,0179 b C	0,6221 b A	0,2018 b B	0,1936 b B
2000	0,0302 a C	1,0714 a A	0,3203 a B	0,3490 a B
4000	0,0289 a C	1,1696 a A	0,2867 a B	0,3665 a B
Tratamento	Fertilizante			
	----- % -----			
250	0,3193 c A	0,0085 c B	0,0030 b B	0,0042 c B
500	0,3853 c A	0,0206 b B	0,0071 b C	0,0100 b C
1000	2,1730 a A	0,2511 a B	0,0815 a C	0,0781 a C
2000	1,2898 b A	0,3054 a B	0,0914 a C	0,0993 a C
4000	0,4811 c A	0,2590 a B	0,0635 a C	0,0811 a C

Letras minúsculas na coluna e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%; ¹porcentagem de absorção calculada com o teor total de Cd no solo (43,1 mg kg⁻¹); ²porcentagem de absorção calculada com o teor extraído por DTPA; ³porcentagem de absorção calculada com o teor extraído por Mehlich-1; ⁴porcentagem de absorção calculada com o valor *L* de Cd

Observa-se que as porcentagens de Abs Total, Abs DTPA e Abs Mehlich do solo aumentaram até a dose de 500 mg kg⁻¹ e depois aumentaram com o aumento da dose de P. Em relação à %Abs VL o valor permanece constante até a dose de 1000 mg kg⁻¹ e aumenta nas duas últimas doses. Comparando as porcentagens calculadas os maiores valores estão em %Abs DTPA, seguido de %Abs Mehlich igual à %Abs VL e, por último, %Abs Total. As porcentagens encontradas estão inferiores a 1,2%, em relação ao total do solo a porcentagem é inferior a 0,03% indicando uma baixa absorção do Cd solo pela cultura da alface, nas condições estudadas.

Para os valores de absorção calculados para os teores de Cd do fertilizante, a %Abs Total aumentou até a dose de 1000 mg kg⁻¹, diminuindo nas doses maiores. Já a %Abs DTPA, %Abs Mehlich e %Abs VL aumentaram também até a dose de 1000 mg kg⁻¹, porém permanecendo constantes até a dose de 4000 mg kg⁻¹. Comparando as porcentagens calculadas, os maiores valores estão em %Abs Total, seguido de %Abs DTPA e, por último, %Abs Mehlich e %Abs VL. Em relação ao total de Cd aportado por tratamento observa-se que de 0,3 a 2,2% do Cd contido no fertilizante foi absorvido pela alface.

As plantas apresentam comportamentos distintos em relação às condições de solo e clima a que estão submetidas. Além dos teores e acúmulos de Cd na planta, pode-se avaliar a transferência de um determinado elemento no solo para a parte aérea de uma determinada cultura, valor este conhecido como fator de transferência ou coeficiente de transferência.^{7,40} Em Andrade *et al.*, o fator é descrito como coeficiente de fitoextração expresso em porcentagem.⁸ No presente trabalho denominou-se IT, calculado de acordo com a Equação 6.

Os valores de IT calculados com o teor total de Cd do solo e do teor disponível por DTPA, Mehlich-1 e valor *L* de Cd para a alface encontram-se na Tabela 6. Os valores de IT diminuiram até a dose de 500, passando a aumentar nas doses de 2000 a 4000, permanecendo inferiores ao tratamento controle no IT Mehlich-1 e IT valor *L*. Smilde *et al.* constataram, para a alface, valor de IT de 12,18 em um solo que recebeu 4 mg de Cd kg⁻¹ e de 21 para a cultura do espinafre, valores bem superiores aos obtidos neste estudo, provavelmente pelo maior teor de EPT no solo comparado ao trabalho dos autores.⁵⁵ Os maiores valores de IT foram encontrados com IT DTPA, seguido de IT Mehlich-1 e Valor *L* e, por último, IT Total.

Tabela 6. Índices de transferências (IT) do Cd do solo para a parte aérea da alface

Tratamento	IT Total ⁽¹⁾	IT DTPA ⁽²⁾	IT Mehlich-1 ⁽³⁾	IT Valor <i>L</i> de Cd ⁽⁴⁾
0	0,191 a C	6,216 a A	2,384 a B	3,150 a B
250	0,092 b D	2,922 b A	1,051 c C	1,474 c B
500	0,068 c D	2,201 b A	0,757 c C	1,067 d B
1000	0,097 b C	3,387 b A	1,099 c B	1,054 d B
2000	0,177 a C	6,270 a A	1,874 b B	2,045 b B
4000	0,175 a C	7,086 a A	1,736 b B	2,222 b B

Letras minúsculas na coluna e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%; ¹calculado com o teor total de Cd no solo (43,1 mg kg⁻¹); ²calculado com o teor extraído por DTPA; ³calculado com o teor extraído por Mehlich-1; ⁴calculado com o valor *L* de Cd

Em locais ao redor de uma área industrial da Grécia foram coletadas amostras de alface e encontrados coeficientes de transferência de Cd de 1,75, ou seja, apresentando uma capacidade de absorver 17,5% do teor contido neste solo.⁴⁰ Os valores encontrados de IT total são inferiores aos encontrados na Grécia, porém quando comparados ao IT calculado a partir dos extratores químicos, em sua maioria os valores foram superiores a 1,75, sugerindo-se que sejam calculados valores IT através das frações disponíveis de Cd do solo.

CONCLUSÃO

O aumento do teor e acúmulo de fósforo na alface até a última dose de SFT e o alto teor de P disponível no solo pode ter contribuído negativamente na produção de matéria seca nas doses mais altas de P.

Os extratores DTPA e Mehlich-1 apresentaram capacidade de prever o acúmulo de Cd na alface; entretanto, os resultados do extrator Mehlich-1 foram mais próximos aos obtidos com o valor *L* e em conformidade com os de pH do solo.

A utilização de fósforo como amenizante da disponibilidade do Cd no solo foi eficiente nas doses de 250 a 1000 mg kg⁻¹, reduzindo os seus teores na alface, aumentando porém o acúmulo de Cd nestas doses em relação ao tratamento controle. O valor *L* apresentou aumento em relação ao tratamento controle, demonstrando a ineficiência da aplicação de fósforo na redução da disponibilidade de Cd em solo contaminado.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar disponível em <http://quimicanova.sbq.org>.

br, na forma de arquivo PDF com acesso livre, encontra-se a Figura 1S que demonstra a correlação do teor de P, valor L de P, Cd extraído por DTPA e Mehlich-1, Valor L de Cd e pH do solo com o acúmulo de Cd na alface, com suas respectivas equações e significância.

REFERÊNCIAS

- Koleli, N.; Eker, S.; Cakmak, I.; *Environ. Pollut.* **2004**, *131*, 453.
- Cozzolino, S. M. F.; *Biodisponibilidade de Nutrientes*, Manole: Barueri, 2005.
- Gibney, M. J.; Vorster, H. H.; Kok, F. J.; *Introdução à nutrição humana*, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 2005.
- Fytianos, K.; Katsianis, G.; Triantafyllou, P.; Zachariadis, G.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2001**, *67*, 423.
- Accioly, A. M. A.; Furtini Neto, A. E.; Muniz, J. A.; Faquin, V.; Guedes, G. A. A.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2000**, *35*, 1483.
- Vangrosveld, J.; Ruttens, A. Em *Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas*; Siqueira, J. O.; Moreira, F. M. S.; Lopes, A. S.; Guilherme, L. R. G.; Furtini Neto, A. E.; Faquin, V.; Carvalho, J. G., eds.; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Lavras, 1999, cap. 3.
- Accioly, A. M. A.; Siqueira, J. O.; *Top. Ciência Solo* **2000**, *1*, 299.
- Andrade, J. C. M.; Tavares, S. R. L.; Mahler, C. F.; *Fitorremediação*, Oficina de Textos: São Paulo, 2007.
- Whitbread Abrutat, P. H.; *Plant Soil* **1997**, *192*, 199.
- Hamon, R.; Wundke, J.; McLaughlin, M.; Naidu, R.; *Aust. J. Soil Res.* **1997**, *35*, 1267.
- Chen, S. B.; Zhu, Y. G.; Ma, Y. B.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *B134*, 74.
- Chen, S.; Xu, M.; Ma, Y.; Yang, J.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2007**, *67*, 278.
- Paim, L. A.; Carvalho, R.; Patto Abreu, C. L.; Guerreiro, M. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 28.
- Silva, A. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 1994.
- Raven, K. P.; Loeppert, R. H.; *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 551.
- Mcgowen, S. L.; Basta, N. T.; Brown, G. O.; *J. Environ. Qual.* **2001**, *30*, 493.
- Wang, Y. M.; Chen, T. C.; Yeh, K. J.; Shue, M. F.; *J. Hazard. Mater.* **2001**, *B88*, 63.
- Bolan, N. S.; Adriano, D. C.; Duraisamy, P.; Mani, A.; Arulmozhiselvan, K.; *Plant Soil* **2003**, *250*, 83.
- Alvarez, V. F. C.; Boaretto, A. E.; Abreu Junior, C. H.; Muraoka, T.; Trevizam, A. R.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1020.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Sistema brasileiro de classificação de solos*, EMBRAPA Solos: Rio de Janeiro, 1999.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*, CETESB: São Paulo, 2001.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Decisão de Diretoria Nº 195*, CETESB: São Paulo, 2005.
- van Raij, B.; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*, IAC: Campinas, 2001.
- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S.; *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas*, IAC: Campinas, 1986.
- Pansu, M.; Gautheryou, J.; *Handbook of soil analysis, mineralogical, organic and inorganic methods*, Springer-Verlag: Heidelberg, 2006.
- Lindsay, W. L.; Norvell, W. A.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1978**, *42*, 421.
- Mehlich, A.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1978**, *9*, 477.
- Bataglia, O. C.; Furlani, A. M. C.; Teixeira, J. P. F.; Furlani, P. R.; Gallo, J. R.; *Métodos de análise química de plantas*, IAC: Campinas, 1983.
- Silva, F. V.; Nogueira, A. R. A.; Souza, G. B.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *370*, 39.
- Nascimento Filho, V. F.; Lobão, A. E.; *Deteção de ³²P em amostras de origem animal e vegetal por efeito Cerenkov, cintilação líquida e detector GM*, CENA/USP: Piracicaba, 1977.
- Wang, C. H.; Willis, D. L.; Loveland, W. D.; *Radiotracer methodology in the biological, environmental and physical sciences*, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1965.
- USEPA; *SW-846 Manual*, Method 6020A: Inductively coupled plasma – mass spectroscopy, Washington, 1998.
- Muraoka, T. Em *Metodologia de pesquisa em fertilidade do solo*; Oliveira, A. J.; Garrido, W. E.; Araujo, J. D. de; Lourenço, S., eds.; EMBRAPA: Brasília, 1991, cap. 6.
- SAS Institute; *SAS system for Windows. Release 8.02*, SAS Institute: Cary, NC, 2001.
- Tomé Jr., J. B.; *Manual para Interpretação de análise de solo*, Agropecuária: Guaíba, 1997.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.; *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press: Boca Raton, 2001.
- van Raij, B.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; Furlani, A. M. C.; *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*, 2ª ed., IAC: Campinas, 1996.
- Tisdale, S.; Nelson, W. L.; Beaton, J. D.; *Soil fertility and fertilizers*, 4ª ed., Macmillan Publishing Company: New York, 1985.
- Malavolta, E.; *Manual de química agrícola*, Agrônômica Ceres: São Paulo, 1967.
- Fytianos, K.; Katsianis, G.; Triantafyllou, P.; Zachariadis, G.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2001**, *67*, 423.
- Hettiarachchi, G. M.; Pierzynski, G. M.; *J. Environ. Qual.* **2002**, *31*, 564.
- Zhu, Y. G.; Chen, S. B.; Yang, J. C.; *Environ. Int.* **2004**, *30*, 351.
- Bergmann, W.; *Nutritional disorders of plants: Development, visual and analytical diagnosis*, G. Fisher: New York, 1992.
- Alloway, B. J.; *Heavy Metals in Soils*, 2ª ed., Blackie Academic & Professional: London, 1995.
- Adriano, D. C.; *Trace elements in terrestrial environments*, 2ª ed., Springer-Verlag: New York, 2001.
- Abreu, C. A.; Abreu, M. F.; van Raij, B.; Santos, W. R.; *Rev. Bras. Ciên. Solo* **1995**, *19*, 463.
- Norvell, W. A.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1984**, *48*, 1285.
- O'Connor, G. A.; *J. Environ. Qual.* **1988**, *17*, 715.
- Haq, A. U.; Bates, T. E.; Soon, Y. K.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1980**, *44*, 772.
- Hamon, R. E.; Mike, M.; Cozens, G.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3991.
- Maenpaa, K. A.; Kukkonen, J. V. K.; Lydy, M. J.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2002**, *43*, 389.
- Basta, N. T.; Gradwohl, R.; Sneath, K. L.; Schroder, J. L.; *J. Environ. Qual.* **2001**, *30*, 1222.
- MacLean, A. J.; *Can. J. Soil Sci.* **1976**, *56*, 129.
- Pezzarossa, B.; Malorgio, F.; Lubrano, L.; Tognoni, F.; Petruzzelli, G.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1990**, *21*, 737.
- Smilde, K. W.; van Luit, B.; van Driel, W.; *Plant Soil* **1992**, *143*, 233.