

VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO PARA A PROTEÇÃO DA QUALIDADE DO SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

Lemos, M. M. G.¹; Fialho, R.C.¹; Casarini, D.C.P.²; Ruby, E.C.¹; Bergmann, J.¹; Castro, M.¹
& Sousa, J.B.¹.

Resumo - É crescente a preocupação internacional com o aumento da poluição dos ecossistemas terrestres. A adoção de medidas reguladoras, visando a proteção da qualidade ambiental, é a base de um desenvolvimento sustentável a longo prazo. Uma das atribuições da CETESB é desenvolver critérios de gerenciamento ambiental, com o objetivo de preservar a manutenção da qualidade do solo e das águas subterrâneas. A CETESB em 2005 publicou no Diário Oficial do Estado a versão atualizada dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o Estado de São Paulo. Foram definidos três valores orientadores, valor de referência de qualidade, valor de prevenção e valor de intervenção. Neste trabalho será apresentado a metodologia para o estabelecimento dos valores de prevenção e sua aplicabilidade nas ações de controle da poluição do solo e das águas subterrâneas. Os valores de prevenção foram estabelecidos com base em dados de ecotoxicidade. Quando uma área apresentar concentração de poluente acima do valor de prevenção e abaixo do valor de intervenção, o solo será considerado alterado, indicando também a possibilidade de alteração da qualidade da água subterrânea, devendo os responsáveis legais pela introdução de cargas poluentes no solo realizarem o monitoramento dos meios, identificação das fontes de poluição e seu controle.

Abstract - International concern is increasing with the raise of pollution of terrestrial ecosystems. The adoption of regulatory actions to protect environmental quality is the basis of a long term sustainable development. One of CETESB's attribution is to develop environmental management criteria to maintain the environmental quality of soil and groundwater. CETESB published in 2005, the new version of guideline values for soil and groundwater for the State of Sao Paulo. It was defined three categories of guideline values: the quality reference value, the prevention value and the intervention value. In this work it will be presented the methodology for the establishment of the prevention values and their applicability within the soil and groundwater pollution control actions. The prevention values were obtained based on ecotoxicological data. When an area presents a concentration of a pollutant above the prevention value and below the intervention value, the soil will be considered altered, also indicating an alteration of the groundwater quality. In this case, the legal responsible for the introduction of pollutants in the soil must conduct soil and groundwater monitoring, identification of pollution sources and its control.

Palavras-Chave – valores orientadores, valores de prevenção, poluição

¹ Setor de Qualidade do Solo e Vegetação – fone: (11)30306114 email: esse@cetesb.sp.gov.br

² Divisão Qualidade Solo, Águas Subterrâneas e Vegetação – fone: (11)30306028 email: ess@cetesb.sp.gov.br
Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB

Av. Prof. Frederico Hermann Jr, 345 - São Paulo, SP - CEP:05459 900

XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas

1. INTRODUÇÃO

É crescente a preocupação internacional com o aumento da poluição dos ecossistemas terrestres e suas conseqüências. L. Drude de Lacerda afirmou na SBPC de 2005, que os sistemas naturais conseguem reter parte dos contaminantes, mas com o estresse ambiental a resistência diminui (Bolume Neto, 2005). Assim, a adoção de medidas reguladoras, visando a proteção da qualidade ambiental, é a base de um desenvolvimento sustentável a longo prazo. Uma das atribuições da CETESB é desenvolver critérios e instrumentos de gerenciamento ambiental, para preservar a manutenção da qualidade do solo e das águas subterrâneas.

A CETESB em 2005 publicou no Diário Oficial do Estado a versão atualizada dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o Estado de São Paulo (São Paulo, 2005), Tabela 1, revisando os valores publicados em 2001 (São Paulo, 2001). Foram definidos três valores orientadores, valor de referência de qualidade, valor de prevenção e valor de intervenção.

O valor de referência de qualidade indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas e foi estabelecido com base em análises químicas.

O valor de prevenção foi definido como a concentração no solo de uma determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Esse valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade da água subterrânea.

O valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo e na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. A área será classificada como contaminada sob investigação, quando houver constatação da presença de substâncias no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos valores de intervenção.

Neste trabalho será apresentado a metodologia para o estabelecimento dos valores de prevenção e sua aplicabilidade nas ações de controle da poluição do solo e das águas subterrâneas.

Tabela 1. Nova versão dos valores orientadores para solo e água subterrânea do Estado de São Paulo, publicados em 2005.

Substância	CAS N°	Solo (mg/kg de peso seco) ³					Água Subt (µg/L)
					Intervenção		Intervenção
					Agrícola APMax	Residencial	
Metais/ semi-metais							
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-	-	200
Antimônio	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750	700
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20	5
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900	10
Cobalto	7439-92-1	13	25	35	65	90	5
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600	2.000
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-	300
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-	400
Mercurio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70	1
Molibdênio	7439-98-7	<4	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	-	-	-	-	-	10.000
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	0,25	5	-	-	-	10
Vanádio	7440-62-2	275	-	-	-	-	-
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1000	2000	5.000
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis							
Benzeno	71-43-2	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5
Estireno	100-42-5	na	0,2	15	35	80	20
Etilbenzeno	100-41-4	na	6,2	35	40	95	300
Tolueno	108-88-3	na	0,14	30	30	75	700
Xilenos	1330-20-7	na	0,13	25	30	70	500
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos⁽²⁾							
Antraceno	120-12-7	na	0,039	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	56-55-3	na	0,025	9	20	65	1,75
Benzo(k)fluoranteno	207-06-9	na	0,38	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	na	0,57	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	50-32-8	na	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7
Criseno	218-01-9	na	8,1	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	na	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18
Fenantreno	85-01-8	na	3,3	15	40	95	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	na	0,031	2	25	130	0,17
Naftaleno	91-20-3	na	0,12	30	60	90	140
Benzenos clorados⁽²⁾							
Clorobenzeno (Mono)	108-90-7	na	0,41	40	45	120	700
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1	na	0,73	150	200	400	1.000
1,3-Diclorobenzeno	541-73-1	na	0,39	-	-	-	-
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	na	0,39	50	70	150	300
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	na	0,01	5	15	35	(a)
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	na	0,011	7	20	40	(a)
1,3,5-Triclorobenzeno	108-70-3	na	0,5	-	-	-	(a)
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	634-66-2	na	0,16	-	-	-	-
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	634-90-2	na	0,0065	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	na	0,01	-	-	-	-
Hexaclorobenzeno	118-74-1	na	0,003 ⁽³⁾	0,005	0,1	1	1
Etanos clorados							
1,1-Dicloroetano	75-34-2	na	-	8,5	20	25	280
1,2-Dicloroetano	107-06-2	na	0,075	0,15	0,25	0,50	10
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	na	-	11	11	25	280

Tabela 1. Nova versão dos valores orientadores para solo e água subterrânea do Estado de São Paulo, publicados em 2005 (continuação...)

Substância	CAS N°	Solo (mg/kg de peso seco) ³					Água Subt (µg/L)
				Intervenção			Intervenção
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Etenos clorados							
Cloreto de vinila	75-01-4	na	0,003	0,005	0,003	0,008	5
1,1-Dicloroetano	75-35-4	na	-	5	3	8	30
1,2-Dicloroetano - cis	156-59-2	na	-	1,5	2,5	4	(b)
1,2-Dicloroetano - trans	156-60-5	na	-	4	8	11	(b)
Tricloroetano - TCE	79-01-6	na	0,0078	7	7	22	70
Tetracloroetano - PCE	127-18-4	na	0,054	4	5	13	40
Metanos clorados							
Cloreto de Metileno	75-09-2	na	0,018	4,5	9	15	20
Clorofórmio	67-66-3	na	1,75	3,5	5	8,5	200
Tetracloroeto de carbono	56-23-5	na	0,17	0,5	0,7	1,3	2
Fenóis clorados							
2-Clorofenol (o)	95-57-8	na	0,055	0,5	1,5	2	10,5
2,4-Diclorofenol	120-83-2	na	0,031	1,5	4	6	10,5
3,4-Diclorofenol	95-77-2	na	0,051	1	3	6	10,5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	na	0,11	-	-	-	10,5
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	na	1,5	3	10	20	200
2,3,4,5-Tetraclorofenol	4901-51-3	na	0,092	7	25	50	10,5
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	na	0,011	1	3,5	7,5	10,5
Pentaclorofenol (PCP)	87-86-5	na	0,16	0,35	1,3	3	9
Fenóis não clorados							
Cresóis		na	0,16	6	14	19	175
Fenol	108-95-2	na	0,20	5	10	15	140
Ésteres ftálicos							
Dietilexil ftalato (DEHP)	117-81-7	na	0,6	1,2	4	10	8
Dimetil ftalato	131-11-3	na	0,25	0,5	1,6	3	14
Di-n-butil ftalato	84-74-2	na	0,7	-	-	-	-
Pesticidas organoclorados							
Aldrin ⁽²⁾	309-00-2	na	0,0015 ⁽³⁾	0,003	0,01	0,03	(d)
Dieldrin ⁽²⁾	60-57-1	na	0,043 ⁽³⁾	0,2	0,6	1,3	(d)
Endrin	72-20-8	na	0,001 ⁽³⁾	0,4	1,5	2,5	0,6
DDT ⁽²⁾	50-29-3	na	0,010 ⁽³⁾	0,55	2	5	(c)
DDD ⁽²⁾	72-54-8	na	0,013	0,8	3	7	(c)
DDE ⁽²⁾	72-55-9	na	0,021	0,3	1	3	(c)
HCH beta	319-85-7	na	0,011	0,03	0,1	5	0,07
HCH - gama (Lindano)	58-89-9	na	0,001	0,02	0,07	1,5	2
PCBs							
total		na	0,0003 ⁽³⁾	0,01	0,03	0,12	3,5

(1) - Procedimentos analíticos devem seguir SW-846, com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente.

(2) - Para avaliação de risco, deverá ser utilizada a abordagem de unidade toxicológica por grupo de substâncias.

(3) - Substância banida pela Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo n° 204, de 07-05-2004, sem permissão de novos aportes no solo.

na - não se aplica para substâncias orgânicas.

(a) somatória para triclorobenzenos = 20 µg.L⁻¹.

(b) somatória para 1,2 dicloroetenos; = 50 µg.L⁻¹.

(c) somatória para DDT-DDD-DDE = 2 µg.L⁻¹.

(d) somatória para Aldrin e Dieldrin = 0,03 µg.L⁻¹.

Entende-se como "PCB's totais" a somatória dos sete congêneres (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)

2. METODOLOGIA

Os valores de prevenção foram estabelecidos com base em dados de toxicidade a receptores ecológicos obtidos na literatura nacional e internacional. O aprimoramento das metodologias analíticas, principalmente com relação aos limites de quantificação para diversas substâncias

orgânicas e inorgânicas, permitiu que ocorresse a ampliação da lista de substâncias, incluindo as orgânicas, o que representa um instrumento atualizado para o controle e prevenção à poluição.

2.1. Substâncias Orgânicas

Os valores de prevenção para substâncias orgânicas foram definidos a partir de revisão bibliográfica de valores orientadores internacionais estabelecidos com base em dados de ecotoxicidade. Os problemas ambientais causados pelas substâncias orgânicas são geralmente originados pela destinação inadequada de resíduos e de efluentes industriais e domésticos, deposição aérea e aplicação de agrotóxicos.

Sua concentração, seu comportamento ambiental (persistência e mobilidade) e sua toxicidade são determinados por suas características físico-químicas e por processos, que incluem sorção-desorção, volatilização e transformação química e biodegradação (Moore, 1991). Devido à natureza lipofílica ou hidrofóbica essas substâncias são fracionadas entre as fases líquida, gasosa e sólida (Paraíba e Saito, 2005). Como não existem estudos nacionais sobre os efeitos adversos de substâncias orgânicas à biota, exceto para agrotóxicos, foi realizado um levantamento de valores orientadores internacionais para proteção de receptores ecológicos do solo.

A Tabela 2 apresenta os valores orientadores internacionais selecionados por apresentar um número representativo de substâncias orgânicas.

Os valores da Holanda, Canadá e Estados Unidos, foram derivados de ensaios toxicológicos de dose-resposta, crônicos ou agudos, realizados em plantas, organismos do solo (meso e microfauna), aves e mamíferos. Em alguns casos, como no valores do Canadá e da Holanda, também são considerados estudos sobre efeitos adversos nos processos do solo.

Tabela 2. Valores orientadores internacionais de substâncias orgânicas estabelecidos para proteção de receptores ecológicos.

Substância (mg/kg)	Itália A	Canadá CSoQGs Agrícola	USA EPA Region 5 ESLs	Espanha		Holanda	
				Proteção de ecossistema Org. solo	Vertebrado	Vigente	MPC Proposta
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis							
Benzeno	0,1	0,05	0,255	1,0	0,11	0,95	0,95
Estireno	0,5	0,1	4,69	0,68	100	25	0,2
Etilbenzeno	0,5	0,1	5,16	0,08		3,1	6,2
Tolueno	0,5	0,1	5,45			1,4	0,14
Xilenos	0,5	0,1	10			14	0,13
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos							
Acenafteno			682	0,02			
Acenaftileno			682				
Antraceno			1480	0,01		0,12	0,039
Benzo(a)antraceno	0,5	0,1	5,21	3,8		0,25	0,025
Benzo(b)fluoranteno	0,5	0,1	59,8				
Benzo(k)fluoranteno	0,5	0,1	148			2,4	0,38
Benzo(g,h,i)perileno	0,1		119			7,5	0,57
Benzo(a)pireno	0,1	0,1	1,52			0,26	0,052

Tabela 2. Valores orientadores internacionais de substâncias orgânicas estabelecidos para proteção de receptores ecológicos (continuação...)

Substância (mg/kg)	Itália A	Canadá CSOQGs Agrícola	USA EPA Region 5 ESLs	Espanha		Holanda	
				Proteção de ecossistema Org. solo	Vertebrado	Vigente MPC	Proposta
Criseno	5		4,73			10,7	8,1
Dibenzo (a)pireno	0,1						
Dibenzo(a,h)antraceno	0,1	0,1	18,4				
Fenantreno	5	0,1	45,7			0,51	3,3
Fluoranteno	5		122			2,6	1,0
Fluoreno	5		122				
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,1	0,1	109			5,9	0,031
Naftaleno	5	0,1	0,099			0,14	0,12
Pireno	5	0,1	78,5				
Benzenos clorados							
Clorobenzeno (Mono)	0,5	0,1	13,1	1,0	7,66	7,6	0,41
Diclorobenzenos						0,40	0,48
1,2-Diclorobenzeno	1	0,1	2,96	0,11		5,9	0,73
1,3-Diclorobenzeno	1	0,1	37,7			4,6	0,39
1,4-Diclorobenzeno	0,1	0,1	0,546	0,1	0,53	0,4	0,39
Triclorobenzenos						0,24	0,038
1,2,3-Triclorobenzeno		0,05				0,005	0,01
1,2,4-Triclorobenzeno	1	0,05	11,1	0,05	0,94	0,1	0,011
1,3,5-Triclorobenzeno		0,05				0,6	0,5
Tetraclorobenzenos						0,072	0,022
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno		0,05				0,2	0,16
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno		0,05				0,007	0,0065
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	1	0,05	2,02			0,01	0,01
Pentaclorobenzeno	0,1	0,05	0,497			0,12	0,12
Hexaclorobenzeno	0,05	0,05	0,199			0,028	0,024
Étanos clorados							
1,1-Dicloroetano	0,5	0,1	20,1	0,06			
1,2-Dicloroetano	0,2	0,1	21,2	0,16		1,5	1,5
1,1,1-Tricloroetano	0,5	0,1	29,8				
1,1,2-Tricloroetano	0,5	0,1	28,6	0,16			
1,1,2,2-tetracloroetano	0,5	0,1	0,127	0,02			
Étenos clorados							
Cloroeto de vinila	0,01		0,646			1,4	1,4
1,1Dicloroetano	0,1	0,1	8,28				
1,2-Dicloroetano	0,3	0,1					
1,2-Dicloroetano - trans			0,784				
1,1,2-Tricloroetano (TCE)	1	0,1	12,4	0,21		13	0,0078
Tetracloroetano (PCE)	0,5	0,1	9,92	0,01	0,15	0,16	0,054
Metanos clorados							
Clorometano	0,1						
Cloroeto de Metileno	0,1	0,1				36	0,018
Cloroformio	0,1	0,1	1,19	0,01		1,9	1,9
Tetracloroeto de carbono		0,1	2,98				
Fenóis clorados							
monoclorofenóis		0,05				0,20	0,034
2 Clorofenol (o)	0,5		0,243				
3 Clorofenol (m)	0,1			0,04	0,12		
4 Clorofenol (p)	0,1						
2,4-Diclorofenol	0,5	0,05	87,5				0,031
3,4 Diclorofenol							0,051
2,4,5 Triclorofenol			14,1				0,11
2,4,6-Triclorofenol	0,01	0,05	9,94				2,4
2,3,4,5 Tetraclorofenol							0,092
2,3,4,6-Tetraclorofenol		0,05	0,199				0,011
Pentaclorofenol (PCP)	0,01	7,6	0,119			0,20	0,16
Fenóis não clorados							
o Cresol (2 Metilfenol)	0,1		40,4				0,5
m Cresol (3 Metilfenol)	0,1		3,49				1,6
p Cresol (4 Metilfenol)	0,1		163				0,0051
Cresóis		0,1					0,16
Fenol	1,0	3,8	120	0,27	23,7		0,2

Tabela 2. Valores orientadores internacionais de substâncias orgânicas estabelecidos para proteção de receptores ecológicos (continuação...)

Substância (mg/kg)	Itália A	Canadá CSoQGs Agrícola	USA EPA Region 5 ESLs	Espanha		Holanda	
				Proteção de ecossistema Org. solo	Vertebrado	MPC Vigente	Proposta
Esteres ftálicos							
Di etilxil ftalato (DEHP)		30	0,925			1,0	1,0
Dimetil Phthalate		30	734				1,0
Di-n-butil ftalato		30	0,15			0,7	0,7
Di-n-octil ftalato		30	709				
Ftalatos total	10						
Pesticidas organoclorados							
Aldrin	0,01		0,003	0,01	0,01	0,05	0,038
Dieldrin	0,01		0,002	0,13	0,01	0,12	0,043
Endrin	0,01		0,010	0,01		0,00095	0,00095
DDD			0,758				0,021
DDE			0,596	0,14	0,01	0,01	0,13
DDT			0,0035	0,01		0,01	0,01
(somatória) DDE+DDT+DDD	0,01	0,7				0,01	
HCH Alfa	0,01		0,099			0,22	0,31
HCH Beta	0,01		0,004			0,092	0,011
HCH – gama (Lindano)	0,01	0,01	0,005			0,005	0,001
PCBs							
PCBs total	0,001	0,5	0,0003			0,0003	0,0003

Itália, Milão - Decreto Ministerial 471/99, Allegato I, A: solo destinado para o uso público e privado verde e residencial -; **Canadá** –Canadian Soil Quality Guidelines – CSoQGs, versão dez/2003 ; **Estados Unidos**, EPA, região 5 – Ecological Screening Levels – ESLs, versão 2003; **Espanha, Madri** - Real Decreto 9/2005, Anexo VI- proteção aos ecossistemas; **Holanda** - Máxima Concentração Permitida – MCP, calculados pelo RIVM: - vigente (CROMMENTUIJN et al., 1994) e a proposta (VERBRUGGEN et al., 2001)

As metodologias de derivação desses valores orientadores mostraram-se bastante variáveis. De forma geral, foram derivados a partir de abordagem estatística diferenciada de banco de dados de ensaios realizados para obtenção das concentrações que não provocam nenhum efeito observável ou provocam o menor efeito observável no organismo testado. Essas concentrações indicam um nível de exposição de determinada espécie, na qual não há uma aumento estatisticamente significativo na frequência ou gravidade de um efeito. Esses conceitos são utilizados mundialmente para elaboração de valores de proteção à saúde humana e à receptores ecológicos.

2.2. Substâncias Inorgânicas

As substâncias inorgânicas estão presentes naturalmente no solo em concentrações de acordo com sua gênese. Estas concentrações podem ser alteradas devido a processos antropogênicos atuais ou históricos, tanto por fontes pontuais como difusas.

As reações entre os elementos e as partículas do solo envolvem fenômenos de sorção, dessorção, precipitação, complexação, oxi-redução e dissolução e são críticas ao determinar seu destino e mobilidade (Sparks, 1999 *apud* Soares, 2004), sendo que os mecanismos de adsorção são reconhecidamente determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (Ford *et al.*, 2001 *apud* Soares, 2004).

Segundo Matos *et al.* (1995), o solo pode apresentar uma grande variedade de sítios de adsorção, com diferentes propriedades de ligações e grande quantidade de complexos aquoso-iônicos e não iônicos. Entretanto, existe um limite de atenuação do solo, a partir do qual a substância pode atingir outros meios (ar, água superficial e água subterrânea), assim pode como ser absorvido pelos vegetais ou ingeridos por pessoas ou animais (Berton, 2002).

Definiu-se que para efetuar a avaliação ambiental de qualidade do solo, os valores orientadores de metais e semi metais devem ser obtidos utilizando-se os métodos EPA 3050 ou 3051 por coerência com os outros valores orientadores e se possível serem definidos utilizando informações nacionais. Os valores de referência de qualidade para solos no Estado de São Paulo foram estabelecidos com base no procedimento analítico USEPA 3050 para extração das amostras de solo coletadas, conforme consenso da Oficina de trabalho do II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solo e Água Subterrânea ocorrido na CETESB em 2000 (CETESB, 2001).

Foi verificado após pesquisa, que praticamente todos os experimentos realizados por autores nacionais utilizam métodos para avaliação agrônômica, determinando somente a concentração disponível do metal em solos utilizando diferentes metodologias de extração como EDTA, DTPA e Mehlich 1 (Natale *et al.*, 2002; Souza *et al.*, 1998; Seganfredo *et al.*, 2004; Marsola; Miyazawa e Pavan, 2005; Santos; Abreu; Camargo e Abreu, 2002).

Além disso, na maioria dos estudos de autores nacionais não apresentam resultados de ensaios, realizados com plantas e organismos de solo (bactérias, fungos e espécies da mesofauna), para obtenção de concentrações que não provocam nenhum efeito observável ou provocam o menor efeito observável no organismo testado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Substâncias Orgânicas

Após avaliação dos critérios utilizados em cada país, selecionou-se, como a proposta de valores de prevenção para o Estado de São Paulo (ver Tabela 1.), os valores da Holanda - máximas concentrações permitidas – MPC, revisadas pelo Instituto Nacional Holandês de Saúde Pública e Meio Ambiente - RIVM (Verbruggen *et al.*, 2001), considerando que:

- seguem a metodologia definida para a proteção de receptores ecológicos;
- coerência com a metodologia adotada para derivação dos valores de intervenção, visto que a CETESB utiliza o critério de avaliação de risco à saúde humana desenvolvido pelo RIVM (Lijzen *et al.*, 2001) ; e
- a lista contém grande número de substâncias orgânicas.

O RIVM efetuou uma revisão dos valores MPCs, segundo o método da Comunidade Européia, publicado no “European Union Technical Guidance Document”, com dados ecológicos oriundos do Projeto “Setting Integrated Environmental Quality Standards” (Verbruggen *et al.*, 2001).

As concentrações do MPCs foram calculadas considerando os efeitos nas espécies, preferencialmente para ensaios de longo prazo, envolvendo o ciclo de vida completo ou parcial (estágios mais sensíveis ou ciclo reprodutivo). São consideradas também informações sobre efeitos em processos microbiológicos e enzimáticos do solo.

Para substâncias que, segundo suas características físico-químicas, podem biomagnificar na cadeia trófica, são considerados no cálculo do MPC os dados sobre a sensibilidade das aves e dos mamíferos e fatores de bioacumulação em minhocas. Caso não se tenha, para uma substância, nenhum dado ecotoxicológico relativo ao ambiente terrestre, são utilizados dados ecotoxicológicos aquáticos, aplicando-se o método de equilíbrio de partição.

O MPC tem como objetivo proteger todas as espécies do ecossistema, entretanto, pelo método estatístico de extrapolação, o índice de proteção é de 95% (HC5- “Hazardous Concentration”), ou seja, não é esperado neste solo efeito adverso em 95% das espécies ou dos processos do solo.

Os MPCs das substâncias benzeno, 1,2-dicloroetano, cloreto de vinila, clorofórmio (triclorometano), hexaclorobenzeno, 2,4,6-triclorofenol, diexiltilftalato e dimetil ftalato não foram adotados, porque suas concentrações são maiores que os Valores de Intervenção. Nesses casos, adotou-se, como valor de prevenção, a metade do valor de intervenção do cenário de exposição agrícola.

Para as substâncias diclorometano, 1,1,2-tricloroetano (TCE), diclorometano (cloreto de metileno) e 2,3,4,6-tetraclorofenol cujos limites de quantificação (LQ) analíticos praticado pela CETESB são maiores que os MPCs, adotou-se, provisoriamente, uma concentração no solo igual a este limite.

Para os poluentes orgânicos persistentes - POPs, atendendo ao estabelecido na Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo nº 204, de 2004 e Decreto Federal nº 5.472, de 20.06.05 não será permitido o aporte para as substâncias banidas. No entanto, em função do seu passivo ambiental, optou-se por incluí-las no âmbito dos valores de prevenção, considerando um instrumento para prevenção de potenciais riscos à biota e ao ser humano.

Para as substâncias para as quais não foram derivados valores de intervenção para o Estado de São Paulo, mas que apresentam MPC, optou-se por mantê-las na lista de valores de prevenção, considerando o caráter preventivo desses valores.

3.2 Substâncias Inorgânicas

Para substâncias inorgânicas foram mantidos os valores alerta publicados pela CETESB em 2001 (ver Tabela 1.), considerando que a pesquisa bibliográfica realizada demonstrou que os dados científicos nacionais não atendem aos critérios para avaliações ambientais, como metodologia de extração, efeitos observados e receptores estudados. Exceção feita ao cádmio e ao chumbo que tiveram seus valores de prevenção reduzidos em função dos novos valores de intervenção derivados para o estado de São Paulo. Valores calculados utilizando-se as concentrações de Adição Máxima Permitida (MPA) publicada pelo RIVM (Verbruggen *et al.*, 2001).

O MPA é a adição máxima de substâncias inorgânicas das atividades antropogênicas no solo que não causam efeitos adversos em 95% (HC5) das espécies ou dos processos do solo. O MPA é calculado com base nos mesmos critérios utilizados para o cálculo do valor de MPC das substâncias orgânicas.

Para substâncias inorgânicas o MPC é obtido pela somatória do valor “natural” do solo, que para o estado de São Paulo é o valor de referência de qualidade, com o MPA. Para cádmio o valor alerta era de 3 mg/Kg sendo alterado para valor de prevenção de 1,3 mg/Kg (valor de referência <0,5 mg/Kg). Para chumbo o valor de alerta era 100mg/Kg sendo alterado para o valor de prevenção de 72 mg/Kg (valor de referência 17 mg/Kg).

4. CONCLUSÃO

Os valores de prevenção são considerados um instrumento para o gerenciamento ambiental, para proteção e controle da qualidade do solo e da água subterrânea. Desta forma têm um caráter multifuncional.

Quando uma área apresentar concentração de pelo menos um poluente acima do valor de prevenção e abaixo do valor de intervenção, o solo será considerado alterado, indicando também a possibilidade de alteração da qualidade da água subterrânea, devendo os responsáveis legais pela introdução de cargas poluentes no solo realizarem o monitoramento dos meios, identificando as fontes de poluição e seu controle.

Se a fonte de poluição for a aplicação no solo de resíduos e efluentes, esta atividade deverá ser cessada temporariamente.

Os valores orientadores para solos e águas subterrâneas deverão ser adotados, no que couber, em todas as regras pertinentes da CETESB e nas Normas Técnicas, já editadas ou a serem publicadas, que utilizem valores orientadores para a fixação de limite de concentração de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas por elas estabelecido.

Os valores orientadores para solos e águas subterrâneas deverão ser utilizados nos programas de monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea no terreno de propriedade do empreendimento e, quando necessário, no seu entorno.

Até recentemente existia uma atitude generalizada de subestimar os riscos de poluição do solo e conseqüente poluição das águas subterrâneas, observada pela falta de políticas e de ações voltadas para sua proteção (CETESB, 2001). Este quadro gradualmente se altera, tendo a CETESB participado da elaboração de projetos de lei e de resoluções, tanto na esfera Estadual como na Federal, visando proteger a qualidade do solo e das águas subterrâneas.

As legislações atualmente em elaboração são de caráter preventivo e visam estabelecer restrições ao uso e a ocupação do solo nas áreas de recarga de aquíferos importantes para abastecimento público e nas áreas de proteção de poços, considerando que geralmente as substâncias atingem a água subterrânea a partir de sua disposição no solo.

6. BIBLIOGRAFIA

BONALUME NETO, R., 2005. Mudanças climáticas causam poluição “fantasma”. Folhaonline, São Paulo, 20 jul. 2005. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u13460.html>

BERTON, R.S., 2002. Caracterização Química de Solos. In: CASARINI, D.C.P. (Coord.). Prevenção e Controle da Poluição do Solo e das Águas Subterrâneas. São Paulo: CETESB (Apostila de Curso).

CETESB-São Paulo 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 101 p. + anexos.

LIJZEN, J.P.A. *et al.*, 2001. Technical evaluation of the intervention Values for Soil/Sediment and Groundwater. Humana and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic and groundwater. Bilthoven: RIVM (Report 711701 023).

MARSOLA, Tatiana, MIYAZAWA, Mario e PAVAN, Marcos A., 2005 Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.9, n.1, p.92-98, jan./mar.

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; NEVES, J.C.L., 1995. Adsorção dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 25., 1995, VIÇOSA, MG, Resumos expandidos... Viçosa, MG: SBCS. p. 2384-6.

- MOORE, J.W., 1991. Inorganic contaminants of surface water: research and monitoring priorities. Springer Series on Environmental Management. New York: Springer Verlag. 334p.
- NATALE, William, *et al.*, 2004. Respostas de mudas de goiabeira à aplicação de zinco. Rev. Bras. Frutic. ago, v.26, n.2, p.310-314.
- PARAÍBA, L. c.; SAITO, M.L., 2005. Modelagem da distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em biossólidos. Brasília: Pesquisa Agropecuária Brasileira,
- SANTOS, G.C.G. dos; ABREU, C.A. de; CAMARGO, O. A. de; ABREU, M.F.de., 2002. Pó de acearia como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. Bragantia, Campinas, v.61, n.3, set./dez.
- SÃO PAULO, 2001. CETESB aprova valores orientadores para avaliação de solos e águas subterrâneas. Diário Oficial do Estado. Empresarial, São Paulo, 26.10.2001, 111 (203). p.18.
- SÃO PAULO, 2005. CETESB. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 3.12.2005, 115(227). p. 22-23. Retificação 13.12.2005, 115(233) p.42.
- SEGANFREDO, M. A. *et al.*,2004. Visualizando além dos benefícios, na análise do uso dos dejetos de animais como fertilizante. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 15., 2004, Santa Maria, RS. Anais...Santa Maria: SBCS.
- SOARES, M.R., 2004. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, SP. 202p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade São Paulo, São Paulo.
- SOUZA, A.F. *et al.*, 1998. Avaliação de Doses de Molibdato de Sódio em Solução Aquosa na Germinação de Sementes de Alface. EMBRAPA Hortaliças, n.20, dez. 1998. Disponível em: <http://www.cnph.embrapa.br/pa/pa20.html>.
- VERBRUGGEN, E.M.J.; POSTHUMUS, R.; VAN WEZEL, A.P., 2001. Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for soil, sediment and (ground)water: updated proposals for first series of compounds. Neatherlands: RIVM, April 2001. 263p. (RIVM report 711701 020)