

METODOLOGIA ADOTADA PARA O ESTABELECIMENTO DOS VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO.

Mara M.G. Lemos¹; Cláudio L. Dias ; Alfredo C.C. Rocca & Dorothy C. P. Casarini

Resumo - Considerando a questão da proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas como atribuição legal da CETESB, faz-se necessária a adoção de valores orientadores, com o objetivo de fornecer diretrizes e subsidiar decisões, não só visando as áreas a proteger, mas também o gerenciamento das áreas contaminadas. A função destes valores numéricos é prover uma orientação quantitativa no processo de avaliação da qualidade do solo e das águas subterrâneas. Um solo ou aquífero podem ser considerados “limpos” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural. Esta concentração pode ser denominada valor de referência de qualidade, considerando-se que estes números serão valores orientadores e não serão fixados como padrões em legislação. Assim, o valor de referência de qualidade indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas; o qual foi estabelecido com base em resultados de análises químicas e físicas em amostras de solo e água subterrânea ou em limites de detecção analíticos adotados pela CETESB.

Palavras-chave - qualidade de solos qualidade das águas subterrâneas, valor de referência de qualidade; poluição.

¹ Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) – Setor de Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas (EQSS) - Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - CEP 05489-900 – São Paulo – SP - Fone: (011) 3030-6028 – Fax (011) 3030-6067 - e-mail: dorothy@cetesb.br / maral@cetesb.br / claudioid@cetesb.br

1. INTRODUÇÃO

A CETESB, de acordo com a legislação vigente no Estado (Decretos nº 8468/76 e nº 32955/91), tem a atribuição de prevenir e controlar a poluição dos solos e das águas subterrâneas.

A Lei 997 de 31/05/76, em seu artigo 15, item V, discrimina como objeto de regulamentação “os Padrões de Qualidade do Meio Ambiente como tais entendidos a intensidade, a concentração, a quantidade e as características de toda e qualquer forma de matéria ou energia, cuja presença, nas águas, no ar ou no solo, possa ser considerada normal”.

No Estado de São Paulo, estão estabelecidos padrões de qualidade do ar, das águas superficiais, bem como a política para controle da poluição por resíduos sólidos. O mesmo não ocorre, entretanto, para o solo e para as águas subterrâneas.

Um solo ou aquífero podem ser considerados “limpos” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural. Esta concentração pode ser denominada valor de referência de qualidade, considerando-se que estes números serão valores orientadores e não serão fixados como padrões em legislação.

De acordo com a experiência de países onde esta questão encontra-se mais desenvolvida, não é recomendável, a princípio, fixar em legislação os valores orientadores para solos e águas subterrâneas, quando os mesmos ainda encontram-se em fase de desenvolvimento.

Nesta palestra será apresentada a metodologia adotada pela CETESB para o estabelecimento de uma proposta dos valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Propõe-se como valor de referência de qualidade, a concentração de uma substância no solo “limpo” e na água subterrânea considerada natural .

2. METODOLOGIA

Para definir os valores de referência de qualidade, para solos e águas subterrâneas, foram considerados dois grupos de substâncias: as naturalmente ausentes (antropogênicas) e as naturalmente presentes no solo (metais). Inclui-se no grupo metais os semi metais e metalóides. Para cada um destes grupos apresentaram uma metodologia específica para a obtenção da proposta de valores de referência.

2.1 SUBSTÂNCIAS NATURALMENTE AUSENTES EM SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Considera-se substâncias naturalmente ausentes no solo e nas águas subterrâneas aquelas orgânicas sintéticas, geradas ou isoladas em processos industriais.

A maior parte dos problemas ambientais causados por estas substâncias é originado pelo descarte inadequado de resíduos industriais e domésticos e por práticas agrícolas indiscriminadas.

Analicamente, o valor de concentração zero não é determinado, para os substâncias que não ocorrem naturalmente no solo e nas águas subterrâneas. Assim, neste momento, a CETESB está propondo que o valor de referência de qualidade destas substâncias ausentes em solos e águas subterrâneas, a exemplo do que é praticado em outros países, seja o limite de detecção dos métodos analíticos que representem a melhor tecnologia analítica disponível em análises padronizadas.

Na Tabela 1 são apresentados os limites de detecção para as substâncias orgânicas de maior interesse ambiental obtidos atualmente na rotina do Laboratório de Química Orgânica da CETESB e aqueles obtidos em métodos analíticos praticados internacionalmente. Para as substâncias orgânicas em que a CETESB ainda não dispõe de metodologia analítica padronizada, propõe-se como padrão de referência o limite de detecção analítico internacional.

2.2. SUBSTÂNCIAS NATURALMENTE PRESENTES NO SOLO

Para as substâncias inorgânicas de interesse ambiental que ocorrem naturalmente no solo, os valores de referência de qualidade podem ser estabelecidos em função das concentrações naturais.

• Seleção dos Parâmetros Analisados

Os metais analisados foram: alumínio, antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio, vanádio e zinco, por serem estes os elementos que apresentam riscos à saúde pública e os mais comumente encontrados em casos de contaminação de solo.

As propriedades do solo analisadas foram: porcentagens das frações areia, silte e argila; matéria orgânica; pH; resíduo volátil e capacidade de troca catiônica efetiva (CTC) por estarem relacionadas com a retenção e mobilidade de metais (MATOS, 1995).

PARÂMETRO	LIMITES DE DETECÇÃO PARA AMOSTRAS DE SOLOS		LIMITES DE DETECÇÃO PARA AMOSTRAS DE ÁGUAS	
	CETESB (mg.kg ⁻¹)	ASTM (EUA) (mg.kg ⁻¹)	CETESB (µg/L)	ASTM (EUA) (µg/L)
Acetona	-	0,10	-	10
Aldrin	0,00125	-	0,005	-
Antraceno	-	0,17	-	5
Benzeno	0,25	-	1	-
Cloreto de Vinila	-	0,05	-	0,5
DDT	0.0025	-	0,01	-
Diclorobenzeno	-	0,02	-	0,5
Dicloroetano 1,2	2,00	-	1,0	-
Endrin	0,00375	-	0,015	-
Estireno	-	0,05	-	5
Fenol	-	0,3	5	-
Hexaclorobenzeno	0,0005	-	0,002	-
Lindano - HCH	0,00125	-	0,005	-
Naftaleno	-	0,20	-	3
PCB –Bifenilas Policloradas	0,020	-	0,1	-
Pentaclorofenol	0,010	-	0,1	-
Tetracloroetileno	0,10	-	1	-
Tolueno	0,25	-	1	-
Tricloroetano1,1,1	-	0,01	-	2
Tricloroetileno	0,10	-	1	-
Triclorofenol	-	0,2	-	5
Xileno	0,25	-	1	-

Tabela 1. Limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela American Society for Testing and Materials (ASTM), para substâncias orgânicas, em amostras de solo e água.

- **Seleção das Áreas para Amostragem de Solo**

As concentrações naturais de metais em solos foram obtidas pela análise de solos provenientes de algumas áreas remotas, ou com o mínimo de interferência antropogênica, as quais foram tomadas como valores de referência, tal como proposto por SINGH e STEINNES, 1994.

A escolha dos tipos de solos a serem amostrados levou em consideração a sua ocorrência em porcentagem de área do Estado e procurou-se abranger a maior amplitude possível das principais propriedades físicas e químicas (solos arenosos a muito argilosos, por exemplo).

Para identificação das áreas de ocorrência dos solos selecionados, utilizou-se das informações técnicas fornecidas pelo pedólogo do IAC, Hélio do Prado (PRADO, 1996), e

das Cartas Pedológicas Semidetalhadas do Estado de São Paulo (IAC,1981 a, b e c; IAC,1982 a e b; IAC,1983 a e b; IAC, 1989,1991, 1992 e 1996).

Foram selecionadas as Estações Experimentais do Instituto Agronômico de Campinas - IAC e do Instituto Florestal, distribuídas por todo o Estado de São Paulo. Nas Instituições onde não foi possível a realização da coleta, novas áreas da região foram selecionadas. As áreas e os 13 tipos de solos amostrados estão indicadas na Figura 1.

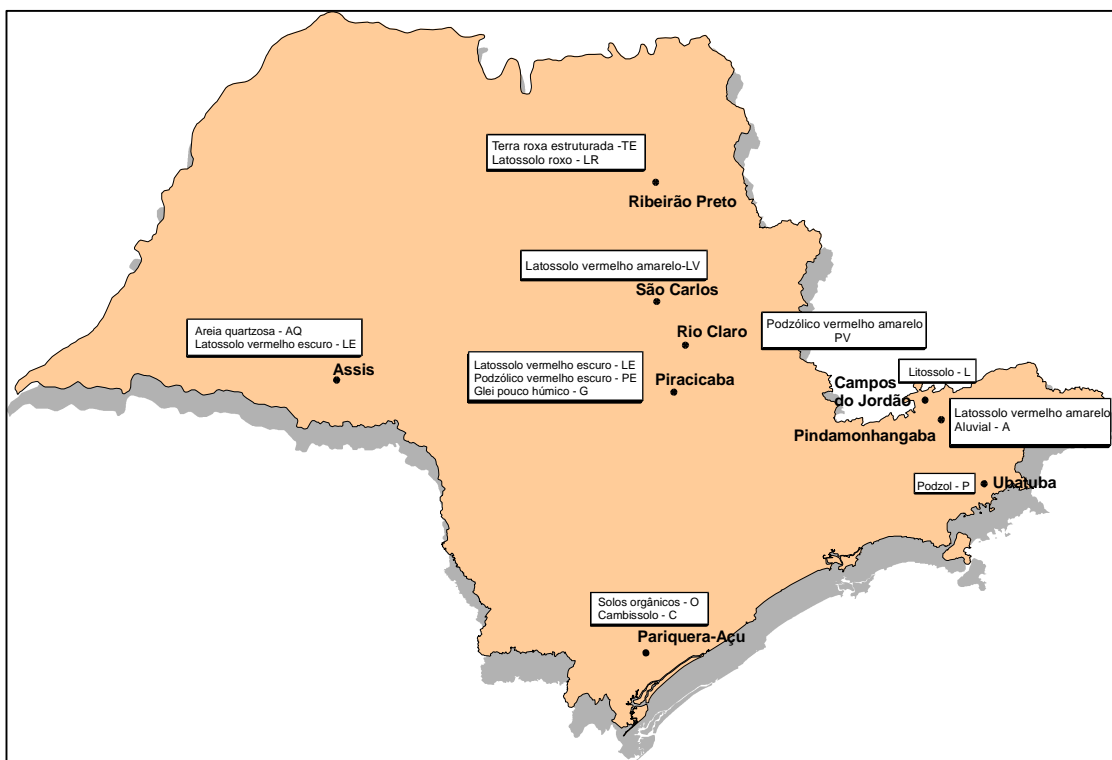


Figura 1. Localização das áreas e indicação dos tipos de solos amostrados.

A Tabela 2 apresenta as características básicas destes grupos de solo. Uma correlação entre a classificação brasileira de solos com as classificações internacionais foi apresentada no relatório parcial deste projeto (CETESB, 1997).

Classificação	Rocha ou Material de	Área de São	Descrição Carta Pedológica
---------------	----------------------	-------------	----------------------------

do Solo	Origem	Paulo (%)	
Latossolo Roxo	Efusivas básicas, metabasitos, tufitos	14,7	Distrófico a moderado ou proeminente. Textura argilosa ou muito argilosa.
Latossolo Vermelho Escuro	Sedimentos argilo arenosos	24,1	Álico Assis – textura média a moderada. Piracicaba- textura argilosa; muito a moderada.
Latossolo Vermelho Amarelo	Sedimentos argilo arenosos	13,6	São Carlos – Álico a proeminente. Textura muito argilosa a argilosa.
Terra Roxa Estruturada	Derrames basálticos, rochas alcalinas, efusivas ou plutônicas	1,1	Eutrófico a moderado.
Podzólico Vermelho Escuro	Calcário, rocha ígnea ou metamórfica, rocha sedimentar pelítica, argilito, folheto	19,7	Textura argilosa ou muito argilosa, com ou sem cascalho.
Podzólico Vermelho Amarelo	Rocha ígnea ou sedimentos	7,5	
Glei pouco húmico	Sedimentos	1,1	
Areia Quartzosa	Sedimentos arenosos	--	Álico a moderado. Textura arenosa
Orgânico	Sedimentos orgânicos em excesso de água	1,1	Distrófico a moderado. Alta porcentagem de matéria orgânica.
Cambissolo	Muito variável, tanto rochas como sedimentos	--	Distrófico a moderado Textura argilosa a média argilosa. Sedimentos aluviais com baixa CTC.
Podzol	Sedimentos arenosos	--	
Aluvial	Sedimentos	0,3	
Litossolo	Diversos	1,28	

n = critério não aplicável. Fonte: PRADO(1996) ; Paiva Neto (1951)

-- = informação não disponível

Tabela 2. Características básicas dos solos amostrados.

• Procedimentos de Amostragem

Em cada área selecionada, foram determinados os pontos de coleta, considerando as áreas com vegetação nativa ou reflorestamento antigo, para minimizar a possibilidade de escolha de um solo que tenha sofrido efeito antropogênico num passado recente (vinte anos).

Em cada local escolhido, ou seja, em cada gleba cujas características foram consideradas homogêneas, foram tomadas 6 amostras (repetições), sendo 3 na profundidade de 0 a 20 cm e 3 na profundidade de 80 a 100 cm. Cada uma das amostras foi constituída de 10 sub-amostras, coletadas andando-se pela gleba em zig-zag. Foram adotados os procedimentos gerais recomendados por DEMATTÊ (1996), BRASIL SOBRINHO (1995), LEMOS e SANTOS (1984) e ALLOWAY (1990), sendo que as glebas amostradas eram homogêneas entre si quanto à cor, textura do solo, topografia, drenagem e cobertura vegetal, não excedendo a uma área de 20 ha.

A cada coleta de uma nova sub-amostra, a vegetação e o material grosseiro da superfície do terreno foram removidos e a primeira tradagem descartada, evitando contaminação cruzada entre sub-amostras.

O solo foi retirado do trado de aço inox com espátula e colocado em bandejas de homogeneização previamente descontaminadas, descartando-se a porção aderida ao trado de modo a evitar a contaminação da amostra.

Com cavadeira manual, alargou-se o furo até a profundidade de 70 cm, diminuindo-se assim o arraste de partículas, do solo superficial. A perfuração continuou novamente com trado, sendo o solo da profundidade de 70 a 80 cm descartado e a amostra coletada na profundidade entre 80 a 100 cm. Da mesma forma que a amostra da superfície, o material foi retirado do trado com auxílio de outra espátula, e colocado em bandeja específica para esta profundidade.

O solo coletado foi homogeneizado manualmente, utilizando-se um par de luvas descartáveis para cada bandeja. As amostras foram colocadas em frascos, previamente tratados com ácido nítrico 10%, enxaguados cinco vezes com água deionizada, devidamente identificados e acondicionados em caixas de isopor com gelo e enviados aos laboratórios .

Após o término da coleta em um ponto, o trado e outras ferramentas foram lavados com água deionizada e com solução de ácido nítrico 10% e enxaguado com água ionizada.

• **Métodos Analíticos**

Os parâmetros: prata (Ag), alumínio (Al), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês(Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), zinco (Zn) e vanádio (V) e o Resíduo Volátil, foram determinados no laboratório da CETESB - Taubaté. As determinações desses metais em solos por espectrofotometria de absorção atômica foram efetuadas utilizando uma técnica analítica

baseada na extração dos constituintes metálicos por intermédio de solução de água régia. Os padrões e os brancos foram digeridos da mesma forma que as amostras.

Os parâmetros: arsênio (As), mercúrio (Hg), selênio (Se) e pH foram determinados nos laboratórios da Cetesb - Sede. Para o As e o Se, utilizou-se extração branda (sem fervura) com ácido nítrico e após centrifugação, a determinação se deu por absorção atômica em forno de grafite. A digestão do Hg deu-se na presença de permanganato de potássio, ácido nítrico e clorídrico. A determinação deu-se por absorção atômica a vapor frio. A determinação do pH em solução de CaCl_2 0,01 M deu-se pela leitura direta de eletrodo específico.

O resíduo volátil foi determinado no laboratório da CETESB de Taubaté, pela calcinação do material a 500°C , dessa forma, são incluídos matéria orgânica, carbonatos e bicarbonatos.

Para determinação das frações granulométricas utilizou-se o método do densímetro (IAC, 1986). De acordo com a classificação do “United States Department of Agriculture” – USDA, adotada pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC, 1986) e pela Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, considera-se como areia partículas com diâmetro entre 2 e 0,05 mm, como silte as partículas com diâmetro entre 0,05 e 0,002 mm e como argila, as partículas com diâmetro abaixo de 0,002 mm.

Para determinação da CTC, procedeu-se a extração de cálcio, magnésio, potássio e fósforo através de resina trocadora de íons e posterior determinação de fósforo por método colorimétrico, cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica e potássio por fotometria de emissão (RAIJ e QUAGGIO, 1983).

Quanto ao matéria orgânica, efetuou-se um pré tratamento com ácido clorídrico para eliminação das possíveis formas de carbono inorgânico, seguido de ataque ácido com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à frio, determinando-se o íon Cr^{3+} formado na reação por espectrofotometria de absorção molecular (QUAGGIO, 1979; NELSON e SOMMERS, 1982 ; RAIJ e QUAGGIO, 1983).

• Métodos Estatísticos

As etapas desenvolvidas no tratamento estatístico dos dados foram as seguintes:

- análise descritiva para identificação de valores discrepantes, através de gráficos tipo “box-plot”;
- utilização do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, para verificar se existem diferenças estatisticamente significativas obtidos nas profundidades amostradas de

0 a 20 cm e de 80 a 100 cm, avaliando-se a possibilidade de utilização destes dados em conjunto;

- realização de estatística descritiva; e
- análise de regressão passo a passo.

Para realização destas análises estatísticas, utilizou-se o programa “Statgraph for Windows”, versão 2.1.

RESULTADOS

No relatório “Estabelecimento de valores de referência de qualidade e de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo” (CETESB, 2000), o apêndice B, apresenta os resultados analíticos brutos, o apêndice C apresenta os gráficos box-plot e no apêndice D os resultados dos testes.

Verificou-se, também, que os dados apontados como extremos superiores freqüentemente pertenciam a um mesmo tipo de solo. Isto indica que os valores encontrados, apesar de elevados em relação aos demais, não devem ser considerados discrepantes, mas sim uma característica do tipo de solo e foram mantidos na análise.

Foram, ainda, descartados três dados de cromo, pertencentes a um mesmo tipo de solo, entretanto, considerados não confiáveis, com possível erro analítico ou de amostragem, devido ao fato de que os valores apresentados eram da ordem de 1000 vezes acima dos dados restantes para este metal.

Após uma avaliação preliminar dos resultados obtidos para as primeiras 54 amostras, decidiu-se interromper as análises químicas para determinação de antimônio, cádmio, cobalto, molibdênio, prata e vanádio, pois, dado o número significativo de resultados abaixo do limite de detecção do método analítico (LD).

A simplificação quanto a profundidade de amostragem aumenta o número de amostras e facilita a sua utilização pelo usuário, em avaliações preliminares de áreas suspeitas de contaminação.

Desta forma, a fim de comparar-se os dados das duas profundidades amostradas (0 a 20 cm e 80 a 100 cm) e verificar a existência ou não de diferenças estatisticamente significativas entre as profundidades, utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Este teste avalia se dois conjuntos de dados representam a mesma população, através da comparação de suas medianas, calculando um nível de significância denominado “valor p”. Sempre que o “valor p” for igual ou inferior a 0,05, existe diferença estatisticamente significativa (nível de confiança de 95%).

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis para os metais cuja maioria dos dados analíticos estiveram acima do limite de detecção, incluindo os valores discrepantes.

	Metais								
	Al	As	Ba	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
Valor p	0,25	0,49	0,61	0,37	0,73	0,42	0,16	0,53	0,71
N	84	84	84	84	81	84	84	84	84

	Propriedades do solo						
	Granulometria			CTC	Resíduo Volátil	pH	Matéria Orgânica
	Areia	Silte	Argila				
Valor p	0,54	0,38	0,39	0,003*	0,28	0,41	5,9E-08*
N	84	84	84	84	84	84	84

* existe diferença estatisticamente significativa entre as profundidades ($p \leq 0,05$)

Legenda:

CTC = capacidade de troca catiônica

n = número de amostras

Tabela 3. Resultados do teste de Kruskal-Wallis para o conjunto total de dados dos metais e das propriedades do solo.

Verificou-se que para os metais, porcentagem das frações granulométricas, resíduo volátil, e pH, não haviam diferenças significativas entre os conjuntos de dados, podendo estes serem tratados como um todo. O mesmo não ocorreu para as variáveis CTC e matéria orgânica.

Com base na análise descritiva efetuada constatou-se que não existem diferenças significativas entre os extremos superiores identificados (valores discrepantes) e analisando-se separadamente as duas profundidades de amostragem ou em conjunto.

As Tabela 4 e 5 apresentam a síntese da análise descritiva, para as propriedades do solo e os metais, respectivamente.

ANÁLISE ESTATÍSTICA	CTC (meq/100 cm ³)	RESÍDUO VOLÁTIL (%)	pH	MATÉRIA ORGÂNICA (%)	GRANULOMETRIA (%)		
					AREIA	SILTE	ARGILA
Máximo	57,2	81,49	6,15	38,90	94,0	46,0	81,0
Mínimo	3,0	0,94	3,46	0,32	2,0	2,0	4,0
Mediana	11,4	8,30	4,35	1,90	37,5	15,0	40,5
Quartil 75%	16,1	12,5	4,6	3,6	68,5	20,0	65,0

Tabela 4. Análise descritiva dos resultados obtidos para as propriedades do solo.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÕES (mg.kg ⁻¹)				RESULTADOS ABAIXO DO LD (%)	NÚMERO DE AMOSTRAS
	MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIANA	QUARTIL 75%		
Antimônio - Sb	<25	<25	<25	<25	100	54
Bário - Ba	< 5	223	39	75	14	84
Cádmio - Cd	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	100	54
Chumbo - Pb	<5,0	23,5	9,8	17	36	84
Cobalto - Co	<7,5	65,0	7,5	12,5	65	54
Mercúrio - Hg	<0,02	0,08	0,02	0,05	54	84
Molibdênio - Mo	<25	<25	<0,25	<25	100	54
Prata - Ag	<0,5	15,4	<0,5	<0,5	98	53
Selênio - Se	<0,20	0,56	0,2	0,25	71	84
Vanádio - V	<85	818	85	274	56	54
Arsênio - As	<0,20	17,60	1,89	3,24	7	84
Alumínio - Al	1.700	117.100	34025	71.500	0	84
Cobre - Cu	3,0	393,0	20,3	35,1	0	84
Cromo - Cr	2,2	172,5	26,3	40,2	0	84
Ferro - Fe	500	198.500	27.075	77.825	0	84
Manganês - Mn	5	2.330	235	461	0	84
Níquel - Ni	1,55	73,5	8,0	13,2	0	84
Zinco - Zn	1,5	200,0	30,6	59,9	0	84

Tabela 5 – Análise descritiva dos resultados obtidos para os metais.

No caso da prata, apenas um valor (15,4 mg.kg⁻¹) apresentou-se acima do limite de detecção (0,5 mg.kg⁻¹) e optou-se por não utilizá-lo nessa estatística básica, por ser considerado um valor discrepante.

O cianeto, também é uma substância naturalmente presente, mas dado a sua concentração no ambiente ser geralmente muito baixa (MOORE, 1991), não foi analisado nas amostras de solo.

Foram realizadas análises de regressão múltipla com vistas ao cálculo da concentração de metais a partir das propriedades do solo. Até o momento os resultados não foram satisfatórios, necessitando maior estudo sobre esta questão (CETESB, 2000).

2.3 SUBSTÂNCIAS NATURALMENTE PRESENTES NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A composição da água subterrânea é influenciada pelo material geológico na qual se insere. As características químicas das águas subterrâneas dependem, inicialmente, da composição das águas de recarga e, em seguida, de sua evolução química, influenciada diretamente pelas litologias atravessadas.

O teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que prossegue o seu movimento. As variações naturais de qualidade das águas subterrâneas são pequenas. Assim, características extremas ou diferentes daquelas esperadas indicam a presença de situações anômalas (corpos de minério, metamorfismo de rochas, ação antrópica).

Dentro deste contexto, há necessidade de se saber quais são os parâmetros químicos de uma determinada formação aquífera que podem ser considerados naturais ou provenientes de fontes antrópicas. O cromo total é um parâmetro que, de acordo com trabalhos publicados (ALMODAVAR, 1995; HIRATA e RODOLFI, 1993), tem suas origens bastante discutidas. Apesar de existirem fortes evidências de ser ocorrência natural, ainda há dúvidas sobre possíveis fontes antrópicas. Nas rochas sedimentares a presença de cromo pode estar associada a minerais de argila, as rochas ígneas e ao piroxênio.

Recentemente, a presença de metais na água subterrânea, principalmente daqueles que são regulamentados em legislações de potabilidade, têm recebido maior atenção. Esses elementos raramente ocorrem de forma natural na água subterrânea em concentrações elevadas. As concentrações naturais de metais em águas subterrâneas, exceção feita ao ferro, encontram-se geralmente abaixo de 1 mg.L^{-1} . Isto se deve a fatores de atenuação que regulam a solubilidade dos metais, como adsorção em minerais de argila, em hidróxidos de ferro e manganês e na matéria orgânica. (FREEZE e CHERRY, 1979).

Teores naturais elevados (acima dos padrões de potabilidade) para ferro, alumínio e cromo, têm sido encontrados em águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Segundo CETESB (1998), teores elevado de cromo, encontrados em poços captando no aquífero Adamantina, na região de São José do Rio Preto e Presidente Prudente, podem ser correlacionados aos sedimentos da formação Adamantina.

Os valores de referência de qualidade deverão ser estabelecidos baseados em dados de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas, nos diferentes sistemas aquíferos do Estado, através de uma rede de poços de monitoramento em suas áreas de recarga (aquífero livre ou freático). Ressalta-se o fato de que os aquíferos freáticos são os primeiros a receber a influência da carga potencial poluidora, sendo na maioria dos casos, os agentes de recarga dos aquíferos confinados mais profundos.

A CETESB, para estabelecer os valores de referência de qualidade para as substâncias naturalmente presentes, nas águas subterrâneas dos diferentes sistemas aquíferos do Estado, está iniciando um monitoramento dos aquíferos freáticos, além da rede de poços tubulares já implantada.

Em posse dos dados deste monitoramento serão realizadas análises estatísticas para o estabelecimento de valores de referência de qualidade, avaliando se serão determinados valores de referência de qualidade para cada sistema aquífero ou um valor representativo para todos.

3. CONCLUSÃO

Esta abordagem metodológica para obtenção de valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas é a normalmente utilizada em outros países. Assim sendo, para as substâncias naturalmente ausentes (orgânicas sintéticas) deve ser adotado o limite de detecção analítica, enquanto que para as substâncias naturalmente presentes deve-se basear em um banco de dados de qualidades dos diferentes tipos de solos e sistemas aquíferos.

Para as substâncias naturalmente presentes, em função dos dados obtidos nos solos, até o momento, propõe-se como valor de referência de qualidade, para os metais um valor único representativo para todos os tipos de solo, sendo este o quartil superior (75%) e para o cianeto o valor do limite de detecção do método analítico.

Estes valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo constituirão um banco de dados de qualidade, que juntamente com o valor de alerta formarão as bases para uma política de proteção da qualidade.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soil**. Londres : Leicester Place, 1990. 339p.

ALMODOVAR, M.L.N. **Estudo da anomalia de cromo nas águas subterrâneas da região noroeste do Estado de São Paulo**. São Paulo, SP, 1995. 101p.
Dissertação (Mestrado) - Instituto Tecnológico de Geociências, Universidade de São Paulo. 1995.

ASTM, American Society for Testing and Materials. **Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites**. annual book. USA : ASTM, 1995. 51p. (E 1739-95)

BRASIL SOBRINHO, M.O.C. Amostragem de solos para fins de análise e fertilidade. **Revista Notesalq**, Piracicaba, v.4, n.4, p.5, 1995.

CETESB. **Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo: 1997**. relatório parcial. São Paulo : CETESB, 1997. 110p.

- **Relatório de Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 1997.**
São Paulo : CETESB, 1998. 106p.
- CETESB. **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e de intervenção para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.** São Paulo : CETESB, 2000. 92p e anexos.
- DEMATTÊ, J.A.M. Amostragem de solos para fins de fertilidade. **Revista Notessalq**, Piracicaba, v.5, n.5, p.4-5, novembro,96.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, A.J. **Groundwater.** New Jersey : Simon and Schuster, 1979. 604 p.
- HIRATA, R.C.A; RODOLFI G. **Presença de cromo nas águas subterrâneas em Urânia, São Paulo.** São Paulo : Instituto Geológico/Secretaria do Meio Ambiente, 1993. 24p.
- LEMOS, R.C.; SANTOS, R.D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo.** Campinas : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1984. 45p.
- MATOS, A.T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG.** Viçosa, MG, 1995. 110p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- MOORE, J.W. **Inorganic contaminants of surface water: research and monitoring priorities.** New York : Springer-Verlag, 1991. 334p.
- NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page, A.L.; Miller R.H.; Kerney, D.R. (Eds.). **Methods of soil analysis.** Wisconsin, USA : ASA Juc, SSSA/Inc. Madison, 1982. p.539-79.
- PAIVA NETO, J.E. *et alii.* Observações gerais sobre os grandes tipos de solo do Estado de São Paulo. **Bragantia**, n.11, p.227-53, 1951.
- PRADO, H. **Manual de classificação de solos do Brasil.** 3 ed. Jaboticabal : FUNEP, 1996. 194 p.
- QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B.van. Comparação de métodos rápidos para a determinação de matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n.3, p.184-87, 1979.
- RAIJ, B.van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade.** Campinas : IAC, 1983, 31p. (Boletim Técnico 81)

SINGH, B.R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R.; STEWART, B.A. (Eds.) **Advances in soil science: soil process and water quality**. USA : Lewis, 1994. p. 233-271.