

SOLOS E ÁGUA: FONTES (ESGOTÁVEIS) DE VIDA E DE DESENVOLVIMENTO

LIVRO DE ATAS

VII CONGRESSO IBÉRICO DAS CIÊNCIAS DO SOLO (CICS 2016)

VI CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM

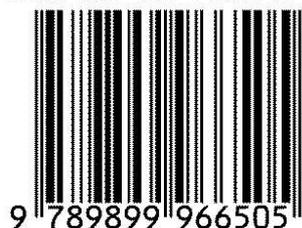




Ficha técnica

<i>Título:</i>	Solos e Água: fontes (esgotáveis) de vida e de desenvolvimento
<i>Editores:</i>	Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo (SPCS)
<i>Autores:</i>	Comissão Editorial do VII CICS 2016 / VI CNRD
<i>Sugestão de citação:</i>	Comissão Editorial do VII CICS 2016 / VI CNRD. 2016. Solos e Água: fontes (esgotáveis) de vida e de desenvolvimento. Livro de Actas do VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016) / VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem, 13-15 de Setembro de 2016, Instituto Politécnico de Beja, Beja (p.422).
<i>Concepção gráfica e paginação:</i>	Paulo Marques
<i>Tipo de suporte:</i>	Eletrónico
<i>Detalhe do suporte:</i>	PDF
<i>Edição:</i>	1ª Edição
<i>Data:</i>	Setembro de 2016
<i>ISBN:</i>	978-989-99665-0-5

ISBN 978-989-99665-0-5



Comunicações apresentadas no "VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016) / VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem" que decorreu no Instituto Politécnico de Beja de 13 a 15 de Setembro de 2016.

Comissão Editorial do VII CICS 2016 / VI CNRD

Carlos Alexandre (ICAAM, Universidade de Évora, SPCS)
Gonçalo Rodrigues (Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio)
Henrique Ribeiro (Instituto Superior de Agronomia, U. Lisboa, SPCS)
Isabel Guerreiro (Instituto Politécnico de Beja)
Maria da Conceição Gonçalves (INIAV, I. P., SPCS)
Paula Alvarenga (Instituto Politécnico de Beja)
Paulo Chaveiro (CM Reguengos de Monsaraz, APRH)
Pedro Oliveira e Silva (Instituto Politécnico de Beja)
Sofia Ramôa (Instituto Politécnico de Beja)
Tiago Ramos (MARETEC, Instituto Superior Técnico, U. Lisboa, SPCS)



A base de dados INFOSOLO como primeiro contributo para o desenvolvimento de um sistema de informação de solos em Portugal	69
<i>Ramos, T.B.; Horta, A.; Gonçalves, M.C.; Pires, F.P.; Martins, J.C.</i>	

S2 - QUÍMICA, MINERALOGIA E BIOLOGIA DO SOLO

Carbono orgánico en suelos podzólicos forestales del área subantártica de Tierra del Fuego (Argentina).....	75
<i>Pontevedra-Pombal, Xabier; Nóvoa Muñoz, Juan Carlo; Gómez-Armesto, Antía; García-Rodeja, Eduardo; Moretto, Alicia</i>	
Actividad enzimática fosfomonoesterasa en Suelos Negros del Amazonas Central con plantas micorrizadas	79
<i>Woeltje, Gert; Weiland, Carlos María; Gázquez, Manuel Jesús; Bolívar, Juan Pedro</i>	
Terra Preta do Índio: Efecto de la aplicación de fósforo en la actividad enzimática fosfomonoesterasa de suelos con plantas micorrizadas	83
<i>Woeltje, Gert; Weiland, Carlos María; Gázquez, Manuel Jesús; Bolívar, Juan Pedro</i>	
Extracção sequencial de arsénio do solo em arrozais da lezíria do Tejo	87
<i>Nunes, Jorge Delgado; Alexandre, Carlos; Marques da Silva, José Rafael</i>	
Respuesta de la micorrización, el suelo y la planta a la introducción de cultivos cubierta de invierno en un cultivo de maíz en el centro de España.....	91
<i>García-González I., Gabriel J.L., Alonso-Ayuso M., Quemada M., Hontoria C.</i>	
Efecto de los cultivos cubierta en actividades enzimáticas y otros parámetros biológicos relacionados con la calidad del suelo	95
<i>García-González, Irene; Alonso-Ayuso, María; Gabriel, Jose L.; Quemada, Miguel; Hontoria, Chiquinquirá;</i>	
Bioadsorbentes obtenidos de arcillas y aguas de alperujo para mitigar la movilidad de contaminantes en suelos	99
<i>Hermosín, M.C.; Adelino, M.A.; Cornejo, J.; Celis, R.</i>	
Efecto del tipo de suelo en los procesos de adsorción-desorción del fungicida Tiabendazol	103
<i>Florido, M.C.; Entradas, I.; Undabeytia, T.; Morillo, E.</i>	
Uso de nanopartículas de óxidos de hierro e hidroxapatita para reducir la disponibilidad de elementos potencialmente tóxicos en gossans de la mina de São Domingos	107
<i>Arenas-Lago, Daniel; Lago-Vila, Manoel; Rodríguez-Seijo, Andrés; Abreu, Maria Manuela; Andrade, María Luisa; Vega, Flora Alonso</i>	
Fitoextracción asistida por ramnolípidos de suelos contaminados con Cu	111
<i>Madrid, F.; Carvajal, S.; Florido M.C.; Morillo E.</i>	
Suelos de cantería: efecto del contenido de elementos potencialmente tóxicos en la germinación y crecimiento temprano de <i>Sinapis alba</i> L.....	115
<i>Lago-Vila, Manoel; Arenas-Lago, Daniel; Rodríguez-Seijo, Andrés; Andrade, M.L.; Vega, F.A.</i>	
Adición de nanopartículas de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ para disminuir la toxicidad de suelos de campos de tiro	119
<i>Lago-Vila, Manoel; Rodríguez-Seijo, Andrés; Arenas-Lago, Daniel; Andrade, M. Luisa; Vega, Flora A.</i>	
Atividade Enzimática e Atributos Químicos do Solo sob Sistemas Agroflorestais.....	123
<i>de Aguiar Coelho, Fernanda, Figueira da Silva, Cristiane, Gervasio Pereira, Marcos, Antoniol Fontes, Marcelo; Gaia-Gomes, João Henrique; Ribeiro da Silva, Eliane Maria</i>	
The effect of the incubation period for the short-term assessment of nitrification rates of soils in the laboratory	127
<i>Almeida, Vanessa; Fraga, Irene; Bajouco, Rui; Alves, Ricardo; Coutinho, João</i>	
Effects of Al and Fe on the β -glucosidase potential activity in soils derived from volcanic material	131
<i>Bajouco, Rui; Fraga, Irene; Pinheiro, Jorge; Coutinho, João</i>	



Extracção sequencial de arsénio do solo em arrozais da lezíria do Tejo

Sequential extraction of soil arsenic in paddy fields of the Tagus plains

Nunes, Jorge Delgado^{1*}, Alexandre, Carlos¹, Marques da Silva, José Rafael²

¹Departamento de Geociências e ICAAM - Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas, Universidade de Évora, Apdo. 94, 7002-554 Évora, Portugal *jdnunesl@uevora.pt

²Departamento de Engenharia Rural e ICAAM - Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas, Universidade de Évora, Apdo. 94, 7002-554 Évora, Portugal

Resumo

Apresentam-se resultados de diferentes fracções de arsénio no solo bem como a sua variação espacial e temporal, em arrozais da Lezíria do Tejo, obtidos por extracção sequencial em cinco fases: da fase 1 (fracção solúvel e no complexo de troca – mais disponível) à fase 5 (fracção residual e menos disponível). Para o efeito recolheram-se oito amostras de solo compósitas em cada parcela, sempre nas mesmas unidades de amostragem (6 x 6 m²) georreferenciadas, em quatro parcelas com áreas entre ≈2 a 5 ha (identificadas como 11, 13, 76 e 86). Foram colhidas amostras em 2012, 2013 e 2014, com excepção da parcela 11 (amostragem só em 2012). Os solos das parcelas estudadas apresentaram até cerca de 50% do arsénio total em formas químicas consideradas não disponíveis (fase 5). O valor mais alto das concentrações de arsénio nas restantes fracções do solo (soma das concentrações de arsénio extraídas nas fases 1 a 4) foi ≈12 mg kg⁻¹. Verificou-se uma elevada variabilidade espacial dentro de cada parcela, em especial para a fase 2 (coeficientes de variação entre ≈40-80%). Apesar disso, a ordenação das parcelas de acordo com a soma das concentrações do arsénio extraído nas fases 1 a 3 (76<86<13) e nas fases 1 a 4 (76~86<13) manteve-se constante nos três anos do estudo, indiciando um potencial interesse do método de extracção sequencial usado como indicador do arsénio potencialmente disponível nos solos de arrozais da Lezíria do Tejo.

Palavras-chave: arsénio, solo, extracção sequencial, arrozais.

Abstract

We present results of different fractions of soil arsenic as well as their spatial and temporal variation in rice paddies on the Tagus river plains. These results were obtained by sequential extraction in five steps, from step 1 (in the soil solution and exchangeable complex – more available arsenic fraction) to step 5 (residual and less available fraction). Soil was sampled (eight composite samples) in the same georeferenced sampling areas (6 x 6 m²) in four rice fields identified by numbers 11, 13, 76, and 86, located in the Lisbon district (two) and Santarém district (two). With the exception of field 11, which was sampled only in 2012, all remaining fields were sampled in 2012, 2013 and 2014. The soil of the studied parcels presented up to about 50% of the total arsenic in forms considered non-available (step 5). The highest value of arsenic concentration (corresponding to the sum of arsenic concentration extracted in phases 1 to 4) was ≈12 mg kg⁻¹. The values found showed also a high spatial variability within each field, mainly for phase 2 (coefficients of variation between ≈40-80%). In spite of this, the ranking of rice fields expressed by the sum of arsenic extracted by steps 1 to 3 (76~86<13) and steps 1 to 4 (76<86<13) remained constant in the three years of the study. These results suggest that this extraction method has the potential to be used as an indicator of the potentially available arsenic forms in the paddy fields of the Tagus river plains.

Keywords: arsenic, soil, sequential extraction analysis, paddy rice fields.

Introdução

O arsénio é um elemento relativamente comum no meio ambiente. Solos não contaminados apresentam normalmente concentrações de arsénio entre 1 e 40 mg kg⁻¹, com os solos arenosos e derivados de granitos a apresentarem os valores mais baixos e os solos de formações aluvionares e os solos orgânicos a apresentarem os mais altos [1]. Para os sedimentos fluviais de Portugal continental obteve-se uma concentração média de arsénio total de 22 mg kg⁻¹ (mediana de 9 mg kg⁻¹) [2]. Na mesma área deste trabalho determinaram-se concentrações de arsénio em sedimentos entre <1 e 9 mg kg⁻¹ [2].

Estudos alimentares na Europa e nos Estados Unidos mostram que o arroz é a fonte primária de arsénio numa dieta sem alimentos de origem marinha [3]. Dada a sua importância, tem-se assistido a uma pressão crescente para reduzir a concentração de arsénio admissível no arroz. A legislação europeia adoptou no início de 2016 limites de arsénio inorgânico (soma de As(III) e As(V)) de 0,20 mg kg⁻¹ para o arroz branqueado e de 0,10 mg kg⁻¹ para o arroz destinado à alimentação infantil.

Neste trabalho analisa-se a concentração de arsénio em solos de arrozais da lezíria do Tejo nos anos de 2012, 2013 e 2014.

Material e métodos

Foram colhidas amostras de solo em quatro parcelas de arrozais em áreas de associados da Orivárzea - Orizicultores do Ribatejo, S.A., aqui identificadas com os números 11, 13, 76 e 86, duas delas situadas no distrito de Lisboa e as outras duas no de Santarém, O Quadro 1 apresenta as coordenadas geográficas das parcelas estudadas. A amostragem realizou-se em 2012, 2013 e 2014, com excepção da parcela 11 (só em 2012).

Cada parcela foi dividida numa malha até um máximo de 16 quadrículas ou sectores. Em cada sector foram marcados entre 12 a 16 pontos aleatórios por parcela. Cada um desses pontos foi georreferenciado e representa o centro de uma unidade de amostragem de 6 x 6 m² onde se recolheu uma amostra composta por quatro subamostras, colhidas a 2 m do centro, segundo direc-

ções alinhadas aproximadamente segundo os eixos cardeais. As subamostras foram colhidas da camada 0-15 cm de profundidade com recurso a pás de valar. Depois de misturadas em sacos de plástico, em porções aproximadamente iguais, formaram-se amostras compósitas de 1,5 a 2 kg de solo para cada unidade de amostragem de 6 x 6 m².

Quadro 1 - Localização das parcelas de estudo.

Parcela	Coordenadas	Distrito	Área (ha)
11	38,94971, -8,95583	Lisboa	4,05
13	38,89831, -8,97902	Lisboa	4,68
76	38,88482, -8,78637	Santarém	4,32
86	38,86639, -8,84506	Santarém	1,89

As amostras foram secas ao ar e crivadas por uma malha de 2 mm. Foram separadas alíquotas para determinação da humidade do solo seco ao ar para posterior correcção das determinações realizadas.

O arsénio do solo foi determinado por um método de extracção sequencial em cinco fases [4 e 5]. No Quadro 2 apresentam-se as soluções extractivas usadas e as respectivas formas químicas nominais de arsénio no solo, isto é, as que se admite serem extraídas em cada fase ou etapa extractiva [4].

Quadro 2 – Fases ou etapas do método adoptado para extracção sequencial de As do solo [4].

Fases	Solução extractiva	Formas de As (nominais)
Fase 1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0,05 M)	Adsorção não específica
Fase 2	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (0,05 M)	Adsorção específica
Fase 3	Oxalato de amónio (0,2 M) (tampão a pH 3,25)	Associadas a óxidos e hidróxidos não-cristalinos
Fase 4	Oxalato de amónio (0,2 M) + Ácido ascórbico (0,1 M) (tampão a pH 3,25)	Associadas a óxidos e hidróxidos cristalinos
Fase 5	HNO ₃ /H ₂ O ₂ , (digestão em microondas)	As residual

Pesou-se 1 g de solo para tubos de centrífuga de 50 mL de capacidade e adicionou-se 25 mL da solução extractiva. No final de cada extracção o solo e a solução extractiva foram centrifugados a 1700 x g durante 10 min. A solução retida na amostra de solo foi recolhida por meio de lavagem e adicionada ao respectivo extracto. O extracto foi filtrado

através de filtros de *nylon* de 0,45 μm antes de proceder à determinação analítica de arsénio em cada solução extraída. O resíduo de solo foi usado nas extracções subsequentes. As extracções foram realizadas em duplicado. Os extractos foram conservados no frigorífico (4 °C) sempre que não puderam ser analisados imediatamente. O arsénio extraído por cada uma das soluções foi determinado por espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite (GF-AAS).

Resultados e discussão

A fracção do arsénio obtida na fase 5 é a dominante no solo, representando mais de 30% a quase 50% do total do arsénio do solo (Figuras 1 e 2). No entanto, esta é considerada a fracção residual de arsénio (Quadro 2) praticamente inerte e, portanto, não disponível [4 e 5]. As fracções obtidas nas fases 2 a 4 podem contribuir de forma variável, dependente das condições do solo (pH, potencial redox, interacções com P e compostos orgânicos solúveis, entre outras), para a fracção mais lábil de arsénio (fase 1, Quadro 2). De acordo com [4] a fase 1 extrai formas de arsénio retidas por adsorção não específica e está bem correlacionada com a concentração de arsénio da solução do solo recolhida no campo. Esta fracção é a mais diminuta das analisadas (Quadro 3) e é quase imperceptível nas Figuras 1 e 2.

As fracções de arsénio mais susceptíveis de passar a formas disponíveis são as obtidas nas fases 2, 3 e 4 (Quadro 3, Figs. 1 e 2). A fase 2 extrai arsénio retido por adsorção específica, que pode ser mobilizado, principalmente, por alterações de pH e adições de P [4]. As fases 3 e 4 extraem arsénio ligado a óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio com predomínio, no primeiro caso (fase 3), para formas não cristalinas e, no segundo (fase 4), para formas cristalinas [4 e 5]. Atendendo às fortes condições redutoras que se podem verificar nos solos de arrozais admite-se que o arsénio associado às formas cristalinas e não cristalinas dos óxidos de ferro e manganês também pode estar sujeito a algum grau de mobilização.

Quadro 3 – Formas potencialmente disponíveis de As do solo (mg kg^{-1}) nas parcelas 13, 76 e 86 e anos indicados. Médias e desvios padrão (N=8) da soma dos valores obtidos na fase 1 até à fase 4 da extracção sequencial.

Ano	13		76		86	
	méd.	s	méd.	s	méd.	s
Fase 1						
2012	0,15	$\pm 0,06$	0,10	$\pm 0,04$	0,10	$\pm 0,04$
2013	0,12	$\pm 0,06$	0,07	$\pm 0,03$	0,09	$\pm 0,04$
2014	0,13	$\pm 0,03$	0,08	$\pm 0,02$	0,09	$\pm 0,02$
Soma das fases 1 a 2						
2012	3,03	$\pm 1,78$	1,27	$\pm 0,81$	2,08	$\pm 1,56$
2013	3,03	$\pm 1,15$	1,05	$\pm 0,44$	2,48	$\pm 1,31$
2014	4,24	$\pm 2,33$	1,40	$\pm 0,78$	2,66	$\pm 1,66$
Soma das fases 1 a 3						
2012	7,10	$\pm 2,02$	3,99	$\pm 1,29$	4,87	$\pm 2,28$
2013	7,83	$\pm 2,61$	4,14	$\pm 0,61$	4,96	$\pm 1,67$
2014	7,21	$\pm 2,66$	3,93	$\pm 0,99$	4,86	$\pm 1,83$
Soma das fases 1 a 4						
2012	11,12	$\pm 2,84$	5,34	$\pm 1,25$	5,86	$\pm 2,44$
2013	11,57	$\pm 3,45$	5,84	$\pm 0,97$	5,88	$\pm 1,78$
2014	10,31	$\pm 2,31$	5,61	$\pm 1,05$	5,63	$\pm 1,75$

O solo da parcela 13 é o que apresenta níveis mais altos de arsénio nas fases 1 a 4 (Quadro 3 e Figura 1, a par da parcela 11 em 2012) em valor absoluto ($\approx 12 \text{ mg kg}^{-1}$). Os resultados do Quadro 3 revelam também uma grande dispersão de valores dentro da mesma parcela. Esta dispersão é mais evidente para a soma das fases 1 a 2 e deve-se, principalmente, à fase 2 que apresenta coeficientes de variação quase sempre superiores a 40%, com um máximo de quase 80% (2012, parcela 86).

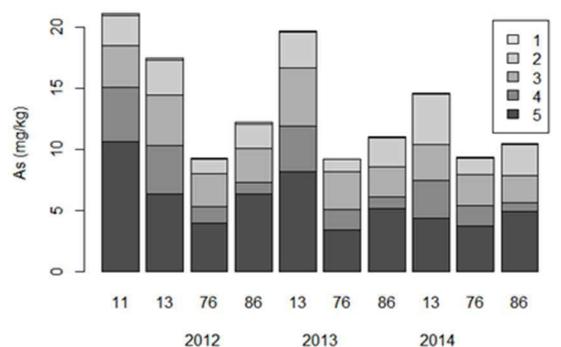


Figura 1 – Valores médios do As (mg kg^{-1}) do solo obtidos por extracção sequencial em cinco fases, baseada em [4] e [5].

Apesar da grande variabilidade espacial do arsénio extraído em cada fase e em cada parcela, observa-se uma tendência consistente nas posições relativas entre

parcelas nos três anos do estudo (Quadro 3). Esta sequência é mais marcada para a soma do arsénio das fases 1 a 2 e das fases 1 a 3, com a seguinte ordenação de parcelas: 76<86<13. Somando as fases 1 até 4 as diferenças entre as parcelas 76 e 86 atenuam-se (76≈86<13), indicando que a parcela 76 tem mais arsénio extraído na fase 4 do que a parcela 86.

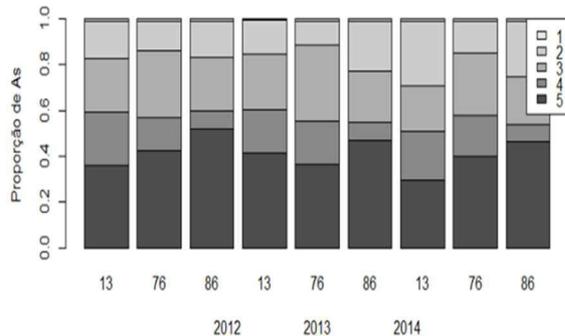


Figura 2 – Valores médios (adimensionais) de As do solo em cada fase expressos em relação ao total obtido na extracção sequencial em cinco fases.

A estabilidade das posições relativas entre parcelas nos 3 anos do estudo sugere que este método e em especial as fases extractivas com menor dispersão (3 e 4), pode ser um bom indicador do arsénio susceptível de passar a formas mais disponíveis nestes solos de arrozais.

Conclusões

Os solos estudados apresentam até cerca de 50% do arsénio total em formas consideradas não disponíveis. O nível mais alto das fracções de arsénio disponíveis e mais susceptíveis de passar a formas disponíveis em ambientes sujeitos a oxidação/redução (soma das fases 1 a 4) foi ≈12 mg kg⁻¹. Apesar da variabilidade espacial do arsénio

extraído em cada parcela, principalmente na fase 2, a posição relativa das parcelas quanto ao teor de arsénio extraído nas fases 1 a 3 (76<86<13) e fases 1 a 4 (76≈86<13) manteve-se nos 3 anos do estudo, o que sugere que este método pode ter especial interesse como indicador das formas de arsénio potencialmente mais disponíveis nos solos sujeitos a condições redox variáveis da Lezíria do Tejo.

Agradecimentos

Aos agricultores Pedro Lapa e André Travassos, bem como à Orivárzea, S.A. e à Companhia das Lezírias pelo acesso às parcelas de estudo. Trabalho financiado no âmbito do projecto Proder 12416 (Produção de arroz com baixo teor de arsénio utilizando tecnologias de Agricultura de Precisão).

Referências bibliográficas

- [1] IARC. 2012. Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 100C. International Agency for Research on Cancer. Disponível na internet em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-6.pdf>(25/04/2016)
- [2] Ferreira, António. 2000. Dados Geoquímicos de Base de Sedimentos Fluviais de Amostragem de Baixa Densidade de Portugal Continental: Estudo de Factores de Variação Regional. Tese de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- [3] Robberecht H, Van Cauwenbergh R, Bosscher D, Cornelis R, Deelstra H. 2002. Daily dietary total arsenic intake in Belgium using duplicate portion sampling and elemental content of various foodstuffs. Eur. Food Res. and Technology 214:27-32.
- [4] Wenzel, W W, Kirchbaumer, N, Prohaska, T, Stingeder, G, Lombi, E & Adriano, D C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Anal. Chim. Acta 436: 309–323.
- [5] Smith, E, Naidu, R, Weber, J & Juhasz, A L. 2008. The impact of sequestration on the bioaccessibility of arsenic in long-term contaminated soils. Chemosphere, 71, 773-780.