

ANEXO I
PROCEDIMENTO PARA O ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE
QUALIDADE DE SOLOS.

Preto: original já discutido
Azul: original sem discussão
Verde: proposta Grupo de São Paulo

Abaixo são descritas as etapas a serem executadas para estabelecer os valores de referência de qualidade para as substâncias inorgânicas de ocorrência natural no solo, para fins de avaliação ambiental. Não é objetivo deste procedimento, obter informações para avaliar a qualidade do solo para fins agronômicos, como suprimento e demandas de nutrientes.

~~são estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas dos principais tipos de solo do Estado, conforme as etapas descritas abaixo.~~

1 - Seleção de áreas para coleta de amostras

~~Identificar solos em mapas pedológicos, em função de sua ocorrência,~~

Devem ser escolhidas áreas, em malha regular, que representem os principais tipos de solo do Estado ou de uma região a ser avaliada, no mínimo em nível de sub-ordem, em função da espacialidade e das condições pedogênicas e geológicas regionais. Para cada tipo de solo deverá ser coletada no mínimo 3 amostras em cada profundidade selecionada.

Selecionar nestas áreas pontos de coleta em áreas com mínima interferência antrópica, preferencialmente selecionando em áreas de mata nativa. As coordenadas geográficas dos pontos de coleta devem ser anotadas, para elaborar mapas e banco de dados.

A unidade de avaliação da qualidade do solo, para estabelecer valores de referência de qualidade regionais no Estado, deve ser a Bacia Hidrográfica, considerando que as fontes de poluição no solo são as que causam alterações de qualidade nos recursos hídricos subterrâneos.

2 – Seleção de parâmetros:

~~Os parâmetros a serem determinados nas amostras de solo necessários para a caracterização do solo são : matéria orgânica, granulometria, pH, capacidade de troca catiônica – CTC e salinidade.~~

~~As principais substâncias inorgânicas de interesse são: Os VRQs serão determinados para as substâncias naturalmente presentes no solo, tais como: alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, bário, berílio, boro, ferro, manganês, magnésio, mercúrio, molibdênio, selênio, sódio, potássio, tálio, vanádio, zinco.~~

~~Em função das peculiaridades regionais, outras substâncias e parâmetros poderão ser incluídos para análise, como por exemplo prata e titânio.~~

3 – Coleta de amostras

3.1 – Pontos de coleta e profundidade-Tipo de amostra

~~Os pontos de coleta serão definidos no momento da amostragem de modo que as características quanto a topografia, cobertura vegetal, cor e textura do solo, sejam homogêneas e representativas.~~

~~Em Cada ponto de coleta área selecionada será subdividida em três glebas, sendo coletada uma amostra composta em cada gleba. Cada amostra composta será formada por 10 sub-amostras coletadas, de forma aleatória ou em malha regular, sempre que possível..~~

PAROU AQUI 13/11

3.2 Profundidade de coleta

A profundidade de coleta, para fins de estabelecimento de valores orientadores de referência de qualidade do solo, foi definida como sendo será de 0 a 20 cm. Outras profundidades camadas ou horizontes do solo também poderão ser amostrados. em função de especificidades regionais. As coordenadas geográficas dos pontos de coleta devem ser anotadas.

3.2.3 – Procedimentos de coleta

Utilizar equipamentos de coleta de aço inox ou de material que não altere as características químicas da amostra coletada. Os procedimentos devem ser aqueles descritos para amostras compostas. coleta devem ser aqueles de Para a coleta de uma sub-amostra, remover a vegetação e o material grosseiro da superfície do terreno e descartar a primeira gradagem, evitando contaminação cruzada entre sub-amostras. Retirar o solo do amostrador com o auxílio de uma espátula de aço inox ou material inerte, descartando-se a porção aderida ao amostrador. Colocar as sub-amostras em bandejas/baldes ou sacos plásticos para homogeneização.

No caso de coleta a profundidades maiores do que 20 cm, utilizar equipamentos e procedimentos que diminuam o arraste de partículas do solo superficial. Devem ser tomados todos os cuidados para não ocorrer contaminação de uma amostra para outra. Utilizar luva descartável específica por amostra composta para realizar a retirada do solo do amostrador, a homogeneização das sub-amostras e a retirada de alíquotas.

Acondicionar as alíquotas em frascos totalmente preenchidos e devidamente identificados. Os frascos para as amostras destinadas à análise de substâncias inorgânicas totais devem ser de polietileno de boca larga e tampa rosqueável, previamente tratados, para limpeza e descontaminação, com ácido nítrico 10% (48 horas de molho e lavar 7 vezes com água deionizada), conforme procedimento descrito na Instrução Operacional de Trabalho SQ-IOT/LB-003 (CETESB, 2006). Para análise de granulometria, as amostras podem ser acondicionadas em sacos plásticos comuns.

Após a coleta em cada área, lavar e tratar os equipamentos de campo com ácido nítrico 10% e enxaguar com água deionizada.

Durante o transporte, do campo até o laboratório, Os frascos deverão ser acondicionados em caixas térmicas com gelo, a $4^{\circ}\text{C} \pm 2$, tomando-se cuidado para que os frascos de coleta não tenham contato com água. Após o recebimento das amostras pelo laboratório, as amostras deverão ser armazenadas em câmara fria, a 4°C , até o momento da análise.

4 – Metodologias analíticas

Para os procedimentos A de extração das substâncias inorgânicas das amostras sólidas, deve seguir os procedimentos analíticos recomenda-se o método EPA 3051 ou EPA 3050 do SW 846 (USEPA, 1994), ou água régia.

Para medição do pH, recomenda-se a adaptação do método 9045C para pH de sólido em água (US EPASW846, 1995).

Os métodos de análise das substâncias devem ter como base o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA-AWWA-WEF), devendo ser selecionados aqueles compatíveis com os limites de quantificação (LQ) de interesse. Para arsênio, cádmio, chumbo e selênio, recomenda-se a determinação por forno de grafite.

As metodologias para determinação de granulometria, CTC e matéria orgânica, devem seguir os procedimentos constantes em Rajj *et al* (1987 e 2001) e IAC (1986).

Os laboratórios devem seguir os procedimentos definidos na norma NBR ABNT/ISO/IEC 17025/98 - Requisitos Gerais para Competência de Laboratório de Ensaios e Calibração.

5 – Organização das Informações

Criar um banco de dados para armazenamento e organização das informações obtidas na amostragem e nas determinações analíticas.

6 - Interpretação Estatística dos Dados

~~Para formar a matriz de dados, primeiramente deve ser definido como serão avaliados os resultados inferiores aos limites de quantificação e como serão interpretadas as substâncias cuja a maioria dos dados são deste tipo. Sugere-se para essa avaliação, princípios descritos no relatório sobre aspectos estatísticos para águas subterrâneas elaborado pela Comunidade Européia (EU, 2004):~~

~~Devem ser retirados da matriz, os dados acima dos valores de intervenção e avaliar a necessidade de retirar resultados discrepantes. Os gráficos do tipo box-plot são uma alternativa ao histograma para representar um conjunto de dados, facilitando a visualização da dispersão e destacando valores considerados anômalos.~~

~~· Tratamento estatístico deve ser realizado Para as substâncias que apresentarem até 40% das amostras com dos resultados inferiores aos limites de quantificação, realizar somente estatística descritiva (máximo, mínimo, mediana, média, desvio padrão, quartil 75%, contagem de número de amostras e contagem de número de amostras com resultado inferior LQ).~~

~~Para as demais substâncias Para entrada na planilha adota-se substituir os resultados inferiores ao limite de quantificação pelo valor correspondente a à metade desse limite de quantificação.~~

~~O tratamento estatístico dos dados será condicionado conforme a distribuição de frequência dos erros amostrais. Para distribuição normal, ou seja, amostras simétricas, poderão ser utilizados testes paramétricos. Se a distribuição dos dados não for normal, ou se há dúvida sobre esta condição, pode-se optar pelo uso de testes não paramétricos.~~

~~Há testes especificamente destinados a amostras de variação e outros para amostras em que existe vinculação de dependência entre fatores. Há testes para comparar duas amostras e há outros para comparações múltiplas (superior a duas):~~

~~Para verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas pode-se utilizar um teste não paramétrico –obtenção dos valores de referência de qualidade os resultados podem ser interpretados por meio do teste não paramétrico para variáveis independentes, como comparações múltipla-Kruskal- Wallis, que testa a hipótese: “as medianas de conjuntos de dados são iguais entre si para um intervalo de confiança de 95%”.~~

~~–Definição dos Estabelecer como valores de referência de qualidade por substância, que foi estabelecido como sendo o 3º quartil da interpretação estatística dos dados, que representa que 75% dos resultados obtidos estão abaixo desse valor, podendo ser realizado um arredondamento do valor.~~

~~As etapas realizadas para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade são as seguintes (GETESB, 2001 e São Paulo, 2005):~~

-Transformação dos resultados inferiores ao limite de quantificação (<LQ) ao valor correspondente à sua metade, ou seja LQ/2.

-Exclusão da matriz de dados dos resultados cujas as concentrações ultrapassem os valores de intervenção.

-Descrição dos dados por parâmetro: máximo, mínimo, mediana, média, desvio padrão, quartil 75%, número de amostras, número de amostras com resultado inferior LQ.

-Para as substâncias que apresentam até 40% do total de resultados inferiores ao LQ:

-Realização gráficos tipo “box-plot” para visualização de dados discrepantes (anômalos).

-Definição da necessidade de exclusão de dados discrepantes.

-Verificação da existência de diferenças estatisticamente significativas entre grupos amostrais por meio do teste não paramétrico Kruskal-Wallis – por exemplo, entre as profundidades amostradas.

-Definição dos ~~Estabelecer~~ como valores de referência de qualidade por substância, que foi estabelecido como sendo o quartil 75%, podendo ser realizado um arredondamento do valor.

Referências Bibliográficas:

APHA-AWWA-WEF **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington (DC). 1998.

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

IAC, Instituto Agrônomo de Campinas. **Métodos de análise química, numerológica e física de solos**. Campinas : IAC, 1986. 94p. (Boletim técnico nº 106)

ISO, International Standard. **Soil quality – sampling – part 2: guidance on sampling techniques**. 1th ed. ISO : IHS, 2002. 23p.

ISO, International Standard. **Soil quality – sampling – part 4: guidance on the proceddure for investigation of natural, near-natural and cultivated sites..** 1th ed. ISO : IHS, 2003. 13p.

PRADO, H. **Solos do Brasil: gênese, morfologia, classificação, levantamento , manejo agrícola e geotécnico**. 3 ed. – rev. e ampl. Piracicaba : ESALQ/USP, 2003. 275 p.

QUINÁGLIA, G.A.; **Protocolo Analítico de Preparação de Amostras de Solos para Determinação de Metais e Estudo de Caso**. São Paulo, SP, 2001. 164p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, 2001.

RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. (1987) **Análise Química do solo para fins de fertilidade**. Campinas, Fundação Cargill, 170p.

SÃO PAULO, 2005. 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.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. **SW 846: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils (method 3051)**. set. 1994.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. **SW 846: soil and waste pH (method 9045c)**. 1995.

THE EU WATER Framework Directive: statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. **Final Report** : December 2001. 63p. Disponível em <<http://www.ewfdgw.net>>, acessado em 24 de janeiro de 2004.