

## ANEXO I

### PROCEDIMENTO PARA O ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE SOLOS

**Preto: consenso no GT**

**Verde: Proposta de São Paulo**

**Azul: Proposta dos pesquisadores**

**Vermelho: referências ou justificativas**

Os valores de referência de qualidade (VRQs) para as substâncias inorgânicas de ocorrência natural no solo são estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas nos principais tipos de solo do Estado, conforme as etapas descritas abaixo.

#### 1 - Seleção dos tipos de solo

Identificar os tipos de solo em cada estado, com base em critérios tais como o material de origem do solo (litologia), relevo e clima, de modo a se obter um conjunto de tipos de solo que representem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos mais representativos do estado.

#### 2- Seleção de parâmetros para caracterização do solo

Os parâmetros a serem determinados para caracterização do solo são: carbono orgânico, pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC) e teores de argila, silte, areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês. Considerando as peculiaridades regionais, outros parâmetros poderão ser incluídos.

#### 3 – Coleta de amostras

##### 3.1 – Pontos de coleta e profundidade

Deverá ser estabelecida uma malha regular de, no mínimo 80 x 80 Km (PARANÁ, 2005), formando quadrículas de acordo com as células do Global Geochemical Reference Network (GGRN) (Darnley et al, 1995). Em cada quadrícula deverão ser selecionados os compartimentos a serem amostrados conforme definido no item 1.

Crítérios do Mapeamento Geoquímico Internacional, estabelecidos pelos projetos -259 e 360, patrocinados pelas seguintes / UNESCO e IUGS-International Union of Geological Sciences, IAGC – International Association of Geochemistry and Cosmochemistry, IAEA – International Atomic Energy Agency). Segundo os critérios desse mapeamento mundial, foi definido uma grade primária de referência de 160 x 160km, em áreas com pouco uso e ocupação do solo, devendo ser o espaçamento de 80, 40 ou 20 km em áreas habitadas, ou contaminadas.

Em cada compartimento, deverão ser localizadas estações de amostragem, em trechos sem interferência antropogênica ou com interferência antropogênica desprezível, que devem ser distribuídas de modo a representar a área geográfica de ocorrência de cada tipo de solo.

A amostra de cada estação será do tipo composta, formada por subamostras de 10 pontos amostrais, obtidas na profundidade de 0-20 cm. Outras profundidades poderão ser amostradas em função de especificidades regionais. As coordenadas geográficas dos pontos amostrais devem ser anotadas, especificando o sistema geodésico de referência.

##### 3.2 – Procedimentos de coleta

Deverão ser adotados procedimentos descritos em normas nacionais e internacionais, relativas à coleta de amostras de solo compostas.

Acondicionar as alíquotas em frascos totalmente preenchidos e devidamente identificados. Os frascos devem ser de material inerte e previamente descontaminados. Em cada amostragem, antes de iniciar os procedimentos de coleta, anotar a data e hora da coleta, as condições de tempo (estio, chuva, etc.), e as características da estação (relevo, vegetação, rochas aflorantes, etc.) e a cor do material de cada amostra. ~~e do material de cada subamostra (cor, proporção de finos, proporção de matéria orgânica, umidade, etc.).~~

Durante o transporte do campo até o laboratório, os frascos deverão ser acondicionados em caixas térmicas com gelo, a  $4\text{oC} \pm 2$ . Após o recebimento pelo laboratório, as amostras deverão ser armazenadas em câmara fria, a  $4\text{oC}$ , até o momento das análises.

#### 4 – Metodologias analíticas

Para análise das substâncias inorgânicas utilizar a fração menor que 2mm. A metodologia analítica para a extração dos metais das amostras consistirá em ataque com ácido nítrico concentrado e aquecimento por microondas, ou metodologia similar a ser estabelecida pela Agência Ambiental. (RESOLUÇÃO CONAMA N° 344, DE 25 DE MARÇO DE 2004 – dragagem) ~~e os métodos de extração USEPA 3050 ou USEPA 3051.~~ As determinações das porcentagens de argila, silte e areia; dos óxidos de ferro, alumínio e manganês ; do pH em água, CTC e do carbono orgânico, devem seguir ~~os procedimentos constantes em~~ as metodologias analíticas definidas pela EMBRAPA (1997).

Na eventualidade de ocorrência natural de hidrocarbonetos aromáticos, reconhecida pelo Agência Ambiental, deverão ser adotadas metodologias que atendam às especificações descritas em normas reconhecidas internacionalmente, que incluam a edição mais recente dos métodos publicados pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), série SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste; pela ISO (International Standardization Organization) e pela DIN (Deutsches Institut für Normung). ~~os seguintes procedimentos de extração: USEPA 5021 ou USEPA 5035 para monoaromáticos; e USEPA 3540, USEPA 3545 ou USEPA 3550 para poliaromáticos.~~

~~As determinações analíticas devem seguir as boas práticas de laboratório, com limites de quantificação compatíveis com a obtenção de VRQs. Os laboratórios envolvidos devem se enquadrar em um programa de controle de qualidade.~~

As análises químicas deverão contemplar rastreabilidade analítica, validação e consistência analítica dos dados, cartas controle, (elaboradas com faixas de concentração significativamente próximas daquelas esperadas nas matrizes sólidas), e ensaios com materiais de referência certificados, a fim de comprovar a exatidão dos resultados por meio de ensaios paralelos. (RESOLUÇÃO CONAMA N° 344, DE 25 DE MARÇO DE 2004 – dragagem)

#### 5 – Interpretação dos dados e obtenção dos VRQs

O VRQ de cada substância será o percentil 75 dos resultados analíticos, podendo ser realizado um arredondamento do valor.

Justificativas de adotar este percentil como VRQ:

- O percentil 75 é mais próximo da mediana, sem ser permissivo ou restritivo.

- O percentil 90% é um valor que está na cauda superior da curva de distribuição, pouco representativo da população amostrada.
- O VRQ **não tem** como meta a representação das concentrações anômalas de ocorrência natural no solo. Quando ocorrer essas anomalias em um determinado local, deverá ser avaliado em estudos específicos relacionados ao material de origem, interpretados estaticamente e reconhecidos pela Agência Ambiental.

Para as determinações das substâncias químicas, cujo todos os resultados analíticos forem menor do que o limite de quantificação do respectivo método analítico (LQ), eleger “< LQ” como sendo o VRQ da substância e exclui-las dos demais procedimentos de interpretação estatística.

Para interpretação estatística das substâncias químicas, cuja parte dos resultados analíticos forem menor que o limite de quantificação do respectivo método analítico (LQ), considerar como resultado na matriz de dados o valor LQ/2.

Para estabelecimento do VRQ de cada substância, avaliar a necessidade de se excluir da matriz de dados os resultados discrepantes (*outliers*), identificados como aqueles que ultrapassam o limite superior do diagrama de box-plot.

As substâncias cujo os percentis 75 for igual ao LQ/2 , eleger “< LQ” como sendo o VRQ da substância.

Cada Estado poderá estabelecer, por substância, um único VRQ ou VRQs relativos a tipos de solo. Para as substâncias que apresentarem mais do que 60% (Diretiva Européia da Água) de resultados superiores ao limite de quantificação, a definição de agrupamento de tipos de solo deverá ser realizada com base em teste estatístico que comprove semelhança entre grupos amostrais.

No caso de utilização de testes paramétricos, avaliar para cada substância a normalidade das distribuições de frequência e, onde necessário, realizar transformações dos dados (logaritmo, raiz quadrada, etc.) de modo a alcançar a normalidade das distribuições.

## **6 – Banco de dados**

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