UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

THIAGO RAMOS FREITAS

VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO PARA COBRE E ZINCO EM SOLOS SUBTROPICAIS BRASILEIROS: UMA ABORDAGEM ECOTOXICOLÓGICA

LAGES

THIAGO RAMOS FREITAS

VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO PARA COBRE E ZINCO EM SOLOS SUBTROPICAIS BRASILEIROS: UMA ABORDAGEM ECOTOXICOLÓGICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Dr. Dilmar Baretta

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da Biblioteca Universitária Udesc, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Freitas, Thiago Ramos

Valores Örientadores de Prevenção para Cobre e Zinco em Solos Subtropicais Brasileiros : uma abordagem ecotoxicológica / Thiago Ramos Freitas. -- 2024.

157 p.

Orientador: Dilmar Baretta

Tese (doutorado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2024.

1. Ecotoxicologia Terrestre. 2. Elementos-traço. 3. Fauna Edáfica. 4. Enquitreídeos. 5. Colêmbolos. I. Baretta, Dilmar. II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. III. Título.

THIAGO RAMOS FREITAS

VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO PARA COBRE E ZINCO EM SOLOS SUBTROPICAIS BRASILEIROS: UMA ABORDAGEM ECOTOXICOLÓGICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

BANCA EXAMINADORA

Orientador:	
	Dr. Dilmar Baretta Universidade do Estado de Santa Catarina
Membros:	
	Dr. Osmar Klauberg Filho

Dra. Mari Lucia Campos Universidade do Estado de Santa Catarina

Universidade do Estado de Santa Catarina

Dra. Indianara Fernanda Barcaroli Universidade do Estado de Santa Catarina

Dr. Paulo Roger Lopes Alves Universidade Federal da Fronteira Sul

Dr. Maurício Vicente Alves Universidade do Oeste de Santa Catarina

Lages, 26 de agosto de 2024

Dedico

Aos espíritos livres, que creem ser possível um mundo melhor e mais harmônico entre nós, os condenados à Terra, e os pássaros, cujo canto não aceitaremos que suprimam.

À minha mãe.

AGRADECIMENTOS

A construção e o desenvolvimento deste trabalho só fora possível graças à colaboração de diversas pessoas e instituições, as quais não poderia deixar de lembrar e agradecer. Agradeço, portanto:

Aos meus pais, Ricardo (*in memoriam*) e Rosiane, e meus avós, Paulino (*in memoriam*) e Jalma (*in memoriam*), pelos valores a mim ensinados, pelo amor incondicional e desmedido que me foi dado e por serem o alicerce sobre o qual pude construir as bases que hoje me motivam a sempre continuar em frente.

Ao meu orientador, professor Dilmar Baretta, e aos professores Osmar Klauberg Filho, Mari Lucia Campos, Luís Carlos Iuñes de Oliveira Filho e Ana Letícia Madeira Sanches, por terem confiado nas minhas capacidades para conduzir esta pesquisa e por terem me guiado ao longo de todo o percurso.

Ao Bruno, por ser uma luz em meio às trevas.

À Rafaela, pelo auxílio na condução dos ensaios, pela alegria contagiante, pela motivação.

Aos meus amigos, por serem motivo de inspiração.

Aos colegas dos Laboratórios de Ecologia do Solo e de Ecotoxicologia Terrestre, pessoas com quem tive e tenho a honra de dividir a bancada e os meus dias.

À Universidade do Estado de Santa Catarina, especialmente ao Centro de Ciências Agroveterinárias, o CAV, meu segundo lar ao longo dos últimos onze anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, a CAPES, pela concessão da bolsa de pesquisa que permitiu que eu me dedicasse integralmente ao doutorado.

Ao Grupo de Pesquisa em Solos e Sustentabilidade da UDESC e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina, a FAPESC.

Acredito sinceramente ter interceptado muitos pensamentos que os céus destinavam a outro homem. Laurence Sterne Na natureza nada existe sozinho. Rachel Carson

RESUMO

FREITAS, Thiago Ramos. Valores Orientadores de Prevenção para Cobre e Zinco em Solos Subtropicais Brasileiros: uma abordagem ecotoxicológica. 2024. 157 p. Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Universidade do Estado de Santa Catarina — Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, 2024.

As pressões antrópicas decorrentes da cresce expansão populacional humana e de suas atividades têm contribuído substancialmente com a degradação do solo. Dentre os principais contaminantes de relevante interesse ambiental encontram-se alguns elementos-traço, como o cobre e o zinco que, embora sejam essenciais ao metabolismo, quando em altas concentrações resultam em diversos prejuízos aos organismos expostos. Seguindo o modelo internacional, o Brasil associa a qualidade do solo a valores orientadores na forma da Resolução n. 420/2009 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). O Valor de Prevenção (VP) é definido como a concentração de um determinado contaminante abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre o constituinte biológico do ecossistema. Dada a vasta diversidade pedológica brasileira, o VP adotado em nível nacional pode não ser protetivo aos diferentes tipos de solo encontrados no País. Deste modo, o objetivo da presente Tese foi determinar VP tanto para o cobre quanto para o zinco em solos subtropicais representativos do Estado de Santa Catarina. Para tanto, a investigação contou com diferentes etapas: no Capítulo I, um diagnóstico preliminar baseado em pesquisa bibliográfica foi realizado para ilustrar o estado atual da ecotoxicologia de elementos-traço em bioindicadores da fauna do solo no Brasil; nos Capítulos II e III foram avaliados os impactos da contaminação por cobre e por zinco em enquitreídeos e colêmbolos em um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico (Argissolo) e em um Latossolo Vermelho Distrófico retrático (Latossolo), representativos de duas importantes regiões econômicas do Estado de Santa Catarina, cujas principais atividades são potenciais fontes emissoras dos contaminantes; e no Capítulo IV, com base nos dados da avaliação ecotoxicológica, foram sugeridos VP para o cobre e para o zinco por intermédio de Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies (SSD) e da subsequente obtenção da concentração de perigo (HC₅). As espécies estudadas incluíram os colêmbolos *Folsomia candida*, *Proisotoma* minuta e Sinella curviseta e os enquitreídeos Enchytraeus crypticus, E. bigeminus e E. dudichi. O procedimento metodológico seguiu as recomendações de padronização da International Organization for Standardization (ISO) e permitiu a obtenção das concentrações de efeito capazes de reduzir em 20% e 50% a reprodução dos organismos. Os resultados do Capítulo I propiciaram a verificação do quão pouco explorada no Brasil tem sido a ecotoxicologia terrestre e a pouca representatividade geográfica dos solos avaliados. Nos Capítulos II e III, verificouse que a contaminação afetou negativamente todos os organismos, sendo que as espécies fragmentadoras de enquitreídeo E. bigeminus e E. dudichi foram as mais sensíveis. Por fim, no Capítulo IV, ao terem sido empregados diferentes fatores de incerteza no cálculo dos valores orientadores, foram sugeridos VP para o cobre de 171,62 mg kg⁻¹ no Latossolo e de 106,01 mg kg⁻¹ no Argissolo. Para o zinco, os VP calculados foram de 108,86 mg kg⁻¹ no Latossolo e de 74,29 mg kg⁻¹ no Argissolo. Por fim, é relevante destacar que os resultados e discussões apresentados ao longo de toda a Tese tencionam contribuir para a adoção de ações voltadas à mitigação da degradação do solo. A relevância dos resultados reside tanto na contribuição científica quanto no impacto potencial sobre políticas públicas de meio ambiente. Espera-se que este trabalho inspire novas pesquisas e ajude a consolidar a ecotoxicologia como uma ferramenta essencial para a preservação ambiental no Brasil.

Palavras-chave: Ecotoxicologia Terrestre; Elementos-traço; Fauna Edáfica; Enquitreídeos; Colêmbolos.

ABSTRACT

FREITAS, Thiago Ramos. Screening Values for Copper and Zinc in Subtropical Brazilian Soils: an ecotoxicological approach. 2024. 157 p. PhD Thesis in Soil Science. Santa Catarina State University – Agroveterinary Sciences Center, Lages, 2024.

Anthropogenic pressures from human population growth and associated activities have significantly contributed to soil degradation. Among the principal contaminants of environmental concern are trace elements such as copper and zinc, which, although essential for metabolic processes, can cause substantial harm to exposed organisms at high concentrations. Following international models, Brazil links soil quality to guideline values as per Resolution No. 420/2009 of the National Council for the Environment (CONAMA). The Prevention Value (PV) is defined as the concentration of a given contaminant below which no adverse effects on the biological constituents of the ecosystem are expected. Given Brazil's vast pedological diversity, a nationally adopted PV may not be protective for the various soil types found in the country. Thus, this thesis aims to determine PV for both copper and zinc in subtropical soils representative of the State of Santa Catarina. The scientific investigation comprised several stages: in Chapter I, a preliminary diagnosis based on a literature review was conducted to illustrate the current state of trace element ecotoxicology in soil fauna bioindicators in Brazil; in Chapters II and III, the impacts of copper and zinc contamination on enchytraeids and springtails were assessed in a dystrophic Ultisol and a dystrophic Oxisol, representative of two major economic regions of Santa Catarina, whose primary activities are potential sources of these contaminants; and in Chapter IV, based on ecotoxicological assessment data, PV for copper and zinc were proposed using Species Sensitivity Distribution (SSD) curves and the subsequent hazard concentration (HC₅). The species studied included the springtails Folsomia candida, Proisotoma minuta, and Sinella curviseta, and the enchytraeids Enchytraeus crypticus, E. bigeminus, and E. dudichi. The methodological procedure followed the standardization recommendations of the International Organization for Standardization (ISO) and provided effect concentrations capable of reducing organism reproduction by 20% and 50%. The results of Chapter I revealed the limited exploration of terrestrial ecotoxicology in Brazil and the geographic underrepresentation of evaluated soils. In Chapters II and III, it was observed that contamination negatively affected all organisms, with the fragmenting enchytraeid species E. bigeminus and E. dudichi being the most sensitive. Finally, in Chapter IV, different assessment factors were applied in calculating the guideline values, resulting in suggested PV for copper of 171.62 mg kg⁻¹ in the Oxisol and 106.01 mg kg⁻¹ in the Ultisol, and for zinc, 108.86 mg kg⁻¹ in the Oxisol and 74.29 mg kg⁻¹ in the Ultisol. It is important to highlight that the results and discussions presented throughout this thesis aim to contribute to actions geared towards mitigating soil degradation. The significance of the findings lies not only in their scientific contribution but also in their potential impact on environmental public policies. It is hoped that this work will inspire further research and help consolidate ecotoxicology as an essential tool for environmental preservation in Brazil.

Keywords: Terrestrial Ecotoxicology; Trace Elements; Soil Fauna; Enchytraeids; Springtails.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema gráfico representativo dos principais parâmetros utilizados em ensaio ecotoxicológicos crônicos		
Figura 2	Exemplo de SSD e HC5 estimada a partir de dados de toxicidade para um conjunto fictício de dados		
Figura 3	Fontes emissoras de elementos-traço no ambiente e sua relação com o compartimento biótico		
Figura 4	Compartimentos de ocorrência dos elementos-traço no solo		
Figura 5	Ocorrência de trabalhos no Brasil em função da localização de coleta do solo avaliado		
Figura 6	Quantidade e tipo de solos avaliados em cada estado brasileiro		
Figura 7	Número de indivíduos juvenis de <i>F. candida</i> , <i>P. minuta</i> e <i>S. curviseta</i> no Latossolo (a, c, e) e no Argissolo (b, d, f) contaminados com diferentes doses de cobre 95		
Figura 8	Número de indivíduos juvenis de <i>E. crypticus</i> , <i>E. bigeminus</i> e <i>E. dudichi</i> no Latossolo (a, c, e) e no Argissolo (b, d, f) contaminados com diferentes doses de cobre		
Figura 9	Número de indivíduos juvenis de <i>F. candida</i> , <i>P. minuta</i> e <i>S. curviseta</i> no Latossolo (a, c, e) e no Argissolo (b, d, f) contaminados com diferentes doses de zinco 117		
Figura 10	Número de indivíduos juvenis de <i>E. crypticus</i> , <i>E. bigeminus</i> e <i>E. dudichi</i> Latossolo (a, c, e) e no Argissolo (b, d, f) contaminados com diferentes doses zinco		
Figura 11	Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao cobre baseadas em dados de CE ₂₀ em dois solos subtropicais		
Figura 12	Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao cobre baseadas em dados de CE ₅₀ em dois solos subtropicais		
Figura 13	Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao zinco baseadas em dados de CE ₂₀ em dois solos subtropicais		
Figura 14	Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao zinco baseadas em dados de CE ₅₀ em dois solos subtropicais		

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Atributos químicos e texturais do Latossolo Vermelho Distrófico retrático (Latossolo) e do Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico (Argissolo) avaliados
Tabela 2	Concentrações nominais do cobre (mg kg ⁻¹) utilizadas nos testes de toxicidade crônica com enquitreídeos e colêmbolos em dois solos subtropicais
Tabela 3	Equações de entrada dos modelos de regressão não-linear no <i>Software</i> STATISTICA 10.0 para obtenção das variáveis de resposta CE ₂₀ e CE ₅₀ para as avaliações com cobre
Tabela 4	Número médio de juvenis (± desvio padrão) encontrados nos tratamentos controle ao término dos ensaios de reprodução para avaliações do efeito do cobre realizados com diferentes espécies de colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais
Tabela 5	Concentração de cobre capaz de inibir em 20% (CE_{20}) e 50% (CE_{50}) a reprodução dos colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais. Parênteses indicam o intervalo de confiança (limites inferiores e superiores) (p \leq 0,05)
Tabela 6	Concentrações nominais do zinco (mg kg ⁻¹) utilizadas nos testes de toxicidade crônica com enquitreídeos e colêmbolos em dois solos subtropicais
Tabela 7	Equações de entrada dos modelos de regressão não-linear no <i>Software</i> STATISTICA 10.0 para obtenção das variáveis de resposta CE ₂₀ e CE ₅₀ para as avaliações com zinco
Tabela 8	Número médio de juvenis (± desvio padrão) encontrados nos tratamentos controle no término dos ensaios de reprodução para avaliações do efeito do zinco realizados com diferentes espécies de colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais
Tabela 9	Concentração de zinco capaz de inibir em 20% (CE ₂₀) e 50% (CE ₅₀) a reprodução dos colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais. Parênteses indicam o intervalo de confiança (limites inferiores e superiores) (p ≤ 0,05)
Tabela 10	Valor Orientador de Prevenção (VP) e Concentrações Preditivas sem Efeito Esperado (PNEC) em função de um Fator de Incerteza (AF, variando entre 1 e 5 (ECHA, 2008)) e da base de dados (CE ₂₀ ou CE ₅₀) utilizados na obtenção da concentração de perigo (HC ₅) para o cobre em dois solos subtropicais
Tabela 11	Valor Orientador de Prevenção (VP) e Concentrações Preditivas sem Efeito Esperado (PNEC) em função de um Fator de Incerteza (AF, variando entre 1 e 5 (ECHA, 2008)) e da base de dados (CE ₂₀ ou CE ₅₀) utilizados na obtenção da concentração de perigo (HC ₅) para o zinco em dois solos subtropicais

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Normas da <i>International Organization for Standardization</i> para ensaid ecotoxicológicos com organismos da fauna do solo	
Quadro 2	Função biológica de alguns dos elementos-traço	33
Quadro 3	Quantidade de avaliações verificadas entre as publicações em função do <i>endpoint</i> da espécie de bioindicador da qualidade do solo avaliada	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF Assessment Factor. Pt.: Fator de incerteza

ARE Avaliação do Risco Ecológico

CE₂₀ Concentração de efeito capaz de reduzir em 20% a reprodução dos organismos

CE₅₀ Concentração de efeito capaz de reduzir em 50% a reprodução dos organismos

CENO Concentração de Efeito Não Observado

CEO Concentração de Efeito Observado

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

CRA Capacidade de Retenção de Água

ECHA European Chemicals Agency. Pt.: Agência Europeia de Químicos

EFSA European Food Safety Authority. Pt.: Autoridade Europeia para Segurança

Alimentar

Endpoint Parâmetro avaliado no ensaio ecotoxicológico.

HC₅ Hazardous Concentration for 5% of Species. Pt.: Concentração de Perigo a 5% das

Espécies

IMA Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina

ISO Internation Organization for Standardization. Pt.: Organização Internacional para

Padronização

OECD Organization for Economic Co-operation and Development. Pt: Organização para

Cooperação e Desenvolvimento Econômico.

PNEC Predicted No-Effect Concentration. Pt.: Concentração preditiva sem efeito

esperado.

PPP Produtos de Proteção de Plantas

SAT Solo Artificial Tropical

SSD Species Sensitivity Distribution. Pt.: Curva de Distribuição de Sensibilidade de

Espécies

Tier Nível de detalhamento ou etapa do ensaio ecotoxicológico

UDESC Universidade do Estado de Santa Catarina

VI Valor de Investigação

VP Valor de Prevenção

VRQ Valor de Referência de Qualidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	17
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	OBJETIVO GERAL	20
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.2	HIPÓTESES	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	INTRODUÇÃO À ECOTOXICOLOGIA E O SEU PAPEL NA AVALIAÇÃO DO	
	RISCO ECOLÓGICO (ARE)	22
2.2	BIOINDICADORES DA FAUNA EDÁFICA E SUA UTILIZAÇÃO NOS ESTUDO	OS
	ECOTOXICOLÓGICOS	24
2.2.1	Aspectos gerais dos oligoquetas terrestres	25
2.2.2	Aspectos gerais da Classe Collembola	25
2.3	METODOLOGIA DE ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	26
2.4	BREVE EXPLICAÇÃO DA TERMINOLOGIA ELEMENTO-TRAÇO NO	
	CONTEXTO DA TESE	32
2.5	ELEMENTOS-TRAÇO	32
2.5.1	Cobre	34
2.5.2	Zinco	35
2.6	FATORES QUE REGEM A DISPONIBILIDADE DO COBRE E DO ZINCO NO	
	SOLO	36
2.7	VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO PARA COBRE E ZINCO	39
REFI	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
3	CAPÍTULO I: O USO DA ECOTOXICOLOGIA NA DETERMINAÇÃO D	OS
	EFEITOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM ORGANISMOS DA FAU	ΙNΑ
	EDÁFICA EM SOLOS BRASILEIROS – UM DIAGNÓSTICO	52
RESU	JMO	52
	TRACT	
3.1	INTRODUÇÃO	
3.2	MATERIAL E MÉTODOS	
3.2.1	Coleta dos Dados	55

3.2.2	Relevância e Critérios de Seleção	56
3.2.3	Elementos-Traço	56
3.2.4	Organização Geral dos Dados Coletados	56
3.3	RESULTADOS	57
3.4	DISCUSSÃO	60
3.5	CONCLUSÕES	65
REFE	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
APÊN	NDICE A	75
4	CAPÍTULO II: EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS SUBT	ΓROPICAIS
	POR COBRE NA CAPACIDADE REPRODUTIVA DE BIOINDICA	DORES DA
	FAUNA DO SOLO	83
RESU	JMO	83
ABST	TRACT	85
4.1	INTRODUÇÃO	86
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	88
4.2.1	Seleção e caracterização dos solos	88
4.2.2	Condições de cultivo dos organismos	89
4.2.3	Delineamento experimental e ensaios ecotoxicológicos de reprodução	90
4.2.4	Análise dos dados	92
4.3	RESULTADOS	93
4.4	DISCUSSÃO	97
4.5	CONCLUSÕES	101
REFI	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
5	CAPÍTULO III: EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS SUBT	ropicais
	POR ZINCO NA CAPACIDADE REPRODUTIVA DE BIOINDICA	DORES DA
	FAUNA DO SOLO	109
RESU	JMO	109
ABST	TRACT	111
5.1	INTRODUÇÃO	112
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	113
5.3	RESULTADOS	114
5.4	DISCUSSÃO	119

5.5	CONCLUSÕES	123
REFI	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
6	CAPÍTULO IV: VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO COBRE E ZINCO EM DOIS SOLOS SUBTROPICAIS BRASILEIROS .	
RESU	JMO	131
ABST	TRACT	133
6.1	INTRODUÇÃO	134
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	135
6.2.1	Construção das Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies e Determ	inação
	dos Valores Orientadores de Prevenção	135
6.2.2	Análise dos Dados	137
6.3	RESULTADOS	137
6.3.1	Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao Cobre	137
6.3.2	Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao Zinco	140
6.3.3	Valores Orientadores de Prevenção para o Cobre e para o Zinco	143
6.4	DISCUSSÃO	144
6.5	CONCLUSÕES	148
REFI	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	155

1 INTRODUÇÃO GERAL

O termo elemento-traço tem sido utilizado para definir elementos químicos cuja participação é essencial aos processos metabólicos e que são requeridos em baixas quantidades (GUILHERME et al., 2005; KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007; KABATA-PENDIAS, 2010). São geralmente metais, ocorrem naturalmente nas rochas e, devido aos processos de intemperismo, são continuamente liberados para a solução do solo, onde podem ser absorvidos pelos organismos (ALLOWAY, 1995;). Dois dos elementos-traço de maior relevância ambiental são o cobre e o zinco, isto porque sua participação como cofator enzimático os torna essenciais, dentre outras demandas, ao crescimento e à reprodução dos animais, bem como ao processo fotossintético nas plantas (DUAN et al., 2016; FILIPIAK & BEDNARSKA et al., 2021).

Em meio aos principais grupos da biota do solo, a fauna requer algum destaque especialmente devido suas funções no ecossistema. Organismos como enquitreídeos e colêmbolos, por exemplo, cooperam com a decomposição da matéria orgânica, com a ciclagem de nutrientes e com o transporte vertical do solo, num processo denominado bioturbação (BROWN, 1995; OLIVEIRA FILHO & BARETTA, 2016; MACHADO et al., 2019). A atividade da fauna no ecossistema é também de alta importância à fertilidade e à produtividade agrícola (NIVA & BROWN, 2019), dado que contribuem com a estruturação do solo e agem também no controle biológico de pragas e doenças (LAVELLE et al., 1997).

Os efeitos da contaminação do solo por cobre ou zinco à fauna edáfica incluem a redução da capacidade reprodutiva, alterações nos hábitos tróficos, afugentamento e até mesmo a morte dos organismos (NATAL-DA-LUZ et al., 2011; OLIVEIRA FILHO et al., 2018; NIVA & BROWN, 2019; SEGAT et al., 2020). Como resultado há o prejuízo à provisão dos serviços ambientais fornecidos pelo solo, tal como os de suporte e de provisão, essenciais à produção de alimentos e à mitigação das mudanças climáticas (COLEMAN; GEISEN; WALL, 2024). Deste modo, a necessidade de proteger os receptores ecológicos da contaminação por estes elementostraço é indispensável à manutenção da vida no planeta Terra.

Nesse contexto, a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 420/2009 estabelece valores orientadores de qualidade do solo como ferramentas para prevenir a contaminação e estabelecer níveis de proteção tanto à saúde pública quanto ambiental (RBASIL, 2009). Dentre estes valores, o de prevenção (VP) atua como uma espécie de limite de segurança, baseado na concentração máxima permissiva dos contaminantes, de modo que se protejam os ecossistemas terrestres. Contudo, o estabelecimento desses VP fora baseado

predominantemente em avaliações com solos do Estado de São Paulo, uma região com características pedológicas específicas e que não representa, em tese, a vasta diversidade de solos brasileiros.

A determinação do VP ocorre por intermédio da avaliação ecotoxicológica, um processo que envolve a realização de testes com organismos bioindicadores para determinar as concentrações de substâncias químicas que não causam efeitos adversos significativos à biota (AZEVEDO & CHASIN, 2003; FOX et al., 2021; OLKER et al., 2022). Esses testes são fundamentais para estabelecer limites seguros para a presença de elementos-traço, como cobre e zinco, garantindo que suas concentrações no solo não prejudiquem a saúde dos organismos e a funcionalidade dos ecossistemas. Através da construção de curvas de sensibilidade de espécies (SSD) e do cálculo da concentração preditiva sem efeito esperado (PNEC), é possível definir os VP de maneira cientificamente embasada, refletindo as condições específicas dos diferentes tipos de solo e suas comunidades biológicas (POSTHUMA et al., 2019).

Apenas para citar alguns exemplos, países como os Estados Unidos da América (US EPA, 2005) e o Canadá (ENVIRONMENT CANADA, 2007), bem como o Reino Unido (ENVIRONMENT AGENCY, 2022), estabeleceram seus valores orientadores baseados no conjunto de análises químicas e ecotoxicológicas de seus solos, produto de um esforço conjunto entre a comunidade científica e os órgãos reguladores. No Brasil, conforme já apontado, embora haja uma legislação que disponha a respeito do tema, há certas dúvidas acerca da aplicabilidade daqueles VP. Essas dúvidas surgem principalmente devido às diversas influências na dinâmica e biodisponibilidade dos elementos-traço resultantes das diferentes interações químicas com os variados tipos de solo.

Há, no entanto, quem aponte ser demasiadamente oneroso, em termos temporais e de recursos financeiros, avaliar todas as 13 classes de solo e suas subordens para determinar valores orientadores específicos. Todavia, ainda que este trabalho seja, de fato, extenuante, a premente necessidade de estabelecer faixas de proteção aos ecossistemas terrestres justifica a condução de estudos ecotoxicológicos adicionais aos efetuados com solos de São Paulo. Não somente porque essas avaliações contribuirão com o estabelecimento de VP mais assertivos à realidade dos diferentes climas e biomas brasileiros, mas também pelo suporte que darão às políticas de preservação ambiental e de gestão de áreas contaminadas.

O Estado de Santa Catarina, ciente dessa necessidade, publicou em 2021 as concentrações naturalmente presentes em seus solos de uma gama de elementos-traço na forma de Valores de Referência de Qualidade (VRQ), tal como preconiza o Artigo 8º da Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009; IMA, 2021). O passo seguinte é de estabelecer o

VP para estes elementos-traço, especialmente para aqueles em que importantes atividades econômicas são reconhecidamente fontes de contaminação do solo, tal como para o cobre e para o zinco. Dessa forma, a fiscalização ambiental e o controle da qualidade dos ecossistemas pode ser alicerçada também sob o aspecto ecotoxicológico e não mais somente na avaliação química, de modo que a tomada de decisão seja mais robusta e eficaz no controle da poluição ambiental. Isso contribuiria, outrossim, com a melhora da qualidade de vida humana, dado que se somaria a outras ações voltadas, por exemplo, ao enfrentamento da crise climática e à produção de alimentos livres de contaminação.

Dessa forma, o leitor encontrará nesta tese algumas contribuições à ciência do solo brasileira bem como à ecotoxicologia terrestre. No Capítulo I, por intermédio da pesquisa em bases científicas, fora estabelecido um diagnóstico acerca da forma como a ecotoxicologia tem sido explorada para avaliar os efeitos dos elementos-traço em solos tropicais e subtropicais brasileiros. Nos Capítulos II e III, a avaliação ecotoxicológica com enquitreídeos e colêmbolos, dois importantes grupos da fauna edáfica, propiciou a determinação de concentrações de efeito, tanto para o cobre quanto para o zinco, à reprodução dos organismos em dois solos representativos do Estado de Santa Catarina. Finalmente, no Capítulo IV são propostos VP para ambos os elementos em função do solo avaliado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Determinar valor orientador de prevenção para o cobre e para o zinco em solos subtropicais representativos do Estado de Santa Catarina.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Capítulo I: reunir informações sobre os efeitos ecotoxicológicos dos elementos-traço em solos de clima tropical e subtropical, a fim de constatar, de forma crítica, o rumo que a ecotoxicologia terrestre tem trilhado no Brasil;

Capítulo II: avaliar por intermédio de ensaios de ecotoxicidade os efeitos da contaminação por cobre de dois solos subtropicais na capacidade reprodutiva das espécies de enquitreídeos *Enchytraeus crypticus*, *E. bigeminus* e *E. dudichi*, e dos colêmbolos *Folsomia candida*, *Proisotoma minuta* e *Sinella curviseta*;

Capítulo III: avaliar por intermédio de ensaios de ecotoxicidade os efeitos da contaminação por zinco de dois solos subtropicais na capacidade reprodutiva das espécies de enquitreídeos *Enchytraeus crypticus*, *E. bigeminus* e *E. dudichi*, e dos colêmbolos *Folsomia candida*, *Proisotoma minuta* e *Sinella curviseta*;

Capítulo IV: propor VP para o cobre e para o zinco em um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico e em um Latossolo Vermelho Distrófico retrático, representativos de diferentes regiões do Estado de Santa Catarina onde as principais atividades econômicas são potenciais fontes emissoras desses elementos-traço.

1.2 HIPÓTESES

- Os dados de toxicidade do cobre, oriundos de avaliações com solos de clima temperado ou com solo artificial não são compatíveis com os efeitos da contaminação em solos subtropicais;
- Os dados de toxicidade do zinco, oriundos de avaliações com solos de clima temperado ou com solo artificial não são compatíveis com os efeitos da contaminação em solos subtropicais;
- iii. Os VP dispostos na Resolução do CONAMA nº 420/2009 para o cobre e para o zinco não são suficientemente protetivos às espécies de bioindicadores avaliados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO À ECOTOXICOLOGIA E O SEU PAPEL NA AVALIAÇÃO DO RISCO ECOLÓGICO

A ecotoxicologia pode ser definida como sendo o ramo do conhecimento ao qual cabe o estudo do efeito das substâncias químicas, sejam estas naturais ou sintéticas, sobre os organismos vivos. Essa ciência é alicerçada sobre três pilares fundamentais, isto é, a investigação das emissões e ingresso dos poluentes no ambiente; a avaliação qualitativa e quantitativa dos efeitos tóxicos oriundos da presença dos poluentes nos ecossistemas; e a destinação final dos poluentes depois de terem sido metabolizados (ZAKRZEWSKI, 2002). Estes alicerces incluem não apenas a avaliação dos efeitos diretos sobre os organismos, mas também a mensuração dos impactos nos processos ecológicos e nas interações entre os compartimentos biótico e abiótico (OLKER et al., 2022).

Como ciência cujo foco é a compreensão do efeito dos contaminantes no ambiente natural, a ecotoxicologia diferencia-se da toxicologia pelas finalidades: enquanto a primeira almeja avaliar efeitos na dinâmica do ecossistema, englobando preceitos da ecologia, a outra tem por intuito a expansão do conhecimento com vistas à melhora da qualidade da vida humana, como na descoberta de moléculas com potencial farmacêutico. O principal marco no desenvolvimento da ecotoxicologia é o livro Primavera Silenciosa (publicado em 1962), de autoria da bióloga americana Rachel Carson. A obra denuncia os efeitos do lançamento indiscriminado de químicos no ambiente sobre a ecologia de espécies essenciais ao provimento dos serviços ambientais. Em princípio a comunidade acadêmica demonstrou resistência em admitir o papel humano na degradação ambiental, considerando a obra uma tentativa de frear a expansão da economia global. No entanto, essa resistência foi superada, e a publicação do livro orientou a Organização das Nações Unidas (ONU) a realizar a primeira Conferência sobre o Meio Ambiente Humano em 1972. Com isto em vista, pode-se inferir com veemente clareza que os motivos para o desenvolvimento dos preceitos ecotoxicológicos confundem-se com a criação de uma consciência ambiental.

No cenário atual a relevância da ecotoxicologia é tamanha que políticas governamentais de meio ambiente, segurança alimentar e saúde pública são guiadas pelos resultados de avaliações que exprimem a relação entre a contaminação e a subsequente perda de funções ecológicas importantes (BRASIL, 2009). Para tanto, a ecotoxicologia se vale de ensaios os quais consistem na exposição de bioindicadores ao contaminante, de modo que ao

final do período experimental possam-se avaliar efeitos sobre parâmetros comportamentais, morfológicos, fisiológicos ou ainda bioquímicos (MOES; VAN GESTEL; VAN BEEK, 2023). O intuito para tanto é o de garantir a preservação das funções ecológicas de importantes agentes biológicos através da obtenção de informações da toxicidade dos contaminantes. Em síntese, pode-se afirmar que a ecotoxicologia é uma valiosa ferramenta para identificação dos riscos aos quais estão submetidos os ecossistemas terrestres, especialmente porque a diferenciação entre contaminação e poluição não é plausível de ser efetuada apenas a partir de avaliações químicas ou físicas (CHAPMAN, 2007).

É necessário frisar ao leitor que, embora refiram-se ao mesmo agente estressor, contaminante e poluente são conceitos distintos. Deve-se compreender a contaminação como um termo amplo que indica a presença de alguma impureza onde é esperado um meio puro. Na saúde ambiental, a alteração nos níveis de contaminação pode indicar incerteza e risco para o futuro. A poluição, por sua vez, representa a ocorrência de um contaminante capaz de exercer efeito prejudicial aos seres humanos e demais espécies (GUIDOTTI, 2015). A ecotoxicologia age, portanto, como um artifício capaz de identificar riscos ecológicos e de propiciar o estabelecimento de limites críticos para as substâncias químicas, garantindo um ambiente ecologicamente sadio e capaz de sustentar as necessidades humanas.

O procedimento que tenciona determinar a probabilidade de efeitos ecológicos adversos ocorrerem como resultado da exposição dos organismos a uma ou mais substâncias químicas denomina-se Avaliação do Risco Ecológico (ARE) (SHATKIN, 2013). A ARE segue uma abordagem dividida em etapas denominadas *Tiers*, as quais representam diferentes níveis de complexidade e de sofisticação na avaliação ecotoxicológica (ERNST et al., 2023). Geralmente esses *Tiers* são divididos em três: o primeiro (*Tier 1*) envolve avaliações a partir do emprego de ensaios menos onerosos e que propiciam uma indicação preliminar do risco potencial de um contaminante; o segundo (*Tier 2*), mais detalhado, refere-se a ensaios de maior complexidade, realizados com o intuito de fornecer informações mais precisas sobre os riscos em condições mais realistas; e o terceiro (*Tier 3*) envolve estudos de campo e a aplicação de modelos que simulam condições ambientais, como avaliações em ecossistemas simulados (mesocosmos). A progressão entre *Tiers* resulta em uma maior compreensão dos riscos, ainda que acompanhada de um aumento na complexidade e no custo das avaliações.

A ARE requer não só a condução de ensaios ecotoxicológicos como também de avaliações de ordem química e ecológica, de modo que os resultados da toxicidade podem ser melhor compreendidos, tornando-se também passíveis de serem extrapolados aos demais constituintes biológicos do ecossistema. As abordagens ecotoxicológicas podem então ser

compreendidas tal como procedimentos de investigação que devem ser executados quando um bem ecológico a ser protegido estiver sob influência potencial de algum agente estressor. Essas abordagens podem ser divididas sob duas óticas: as preditivas, cujo intuito principal é o de estabelecer níveis críticos para contaminantes de interesse ambiental tendo em vista particularidades do ecossistema, como o teor natural de ocorrência das substâncias químicas; ou retrospectivas, com a finalidade de identificar áreas contaminadas e caracterizar o risco ecológico, permitindo o estabelecimento de planos de gestão e de recuperação.

Em vista do que está supradito e também de modo a cumprir com a obrigação de se preservarem os ecossistemas para as atuais e futuras gerações, a ecotoxicologia emerge como uma poderosa ferramenta, uma vez que é capaz de fornecer informações precisas sobre o estado de saúde do meio ambiente, isto é, se capaz de sustentar suas funções ecológicas. A relevância desta ciência se estende também para questões legais e jurídicas, como na regulação do uso de *Produtos de Proteção de Plantas* (PPP). De mesmo modo, como procedimento que se utiliza de princípios ecotoxicológicos, a ARE, com sua abordagem em etapas, age na ampliação do discernimento sobre os riscos, guiando à tomada de decisão mais assertiva (OLKER et al., 2022).

2.2 BIOINDICADORES DA FAUNA EDÁFICA E SUA UTILIZAÇÃO NOS ESTUDOS ECOTOXICOLÓGICOS

A expressão bioindicador refere-se às diferentes espécies (sejam animais, vegetais ou microrganismos) passíveis de detectar mudanças na normalidade do ambiente e que indicam impactos devido à presença de agentes estressores (e.g. PPP) capazes de afetar a biodiversidade ou os processos biológicos de um ecossistema (PARMAR; RAWTANI; AGRAWAL, 2016). Para tanto, estes organismos devem contemplar uma série de requisitos, isto é, (i) a espécie deve ser capaz de expressar as alterações do ambiente em parâmetros biológicos mensuráveis; (ii) as alterações verificadas devem ser proporcionais ao grau de perturbação; (iii) a espécie deve ter relevante função ecológica; e (iv) deve ser de fácil manuseio laboratorial e apresentar baixo custo de utilização (FACHINI et al., 2011; HOLT & MILLER, 2011).

Os bioindicadores da fauna do solo mais utilizados na avaliação ecotoxicológica são os que desempenham funções ecológicas de extrema relevância na manutenção da saúde do solo. Essa saúde, por sua vez, refere-se à habilidade do solo de sustentar a vida, assegurando o seu funcionamento como habitat sem que sejam comprometidos os diferentes processos e

interações biológicas que nele naturalmente ocorrem e que resultam na homeostase do ecossistema (DORAN, 2002).

Abaixo estão descritos dois importantes grupos da fauna do solo: a subclasse Oligochaeta e a classe Collembola.

2.2.1 Aspectos gerais dos oligoquetas terrestres

Os oligoquetas são organismos pertencentes ao filo Annelida, subclasse Oligochaeta. Habitam ambientes terrestres, aquáticos e até marinhos e se caracterizam pelo corpo vermiforme, segmentado e com poucas cerdas. São hermafroditas e a maioria se reproduz por partenogênese ou autofertilização, produzindo casulos. Menos comuns são alguns pequenos oligoquetas que podem se reproduzir por arquitomia ou paratomia, fragmentando-se e regenerando-se. Os representantes terrestres mais conhecidos no mundo são, sem dúvida, as minhocas, devido à sua importância na fertilidade do solo (NIVA & BROWN, 2019). Segundo Lavelle et al. (1997) as minhocas podem ser consideradas os engenheiros de ecossistema mais importantes dentre todas as espécies terrestres. A espécie Eisenia andrei está entre os organismos mais amplamente explorados em avaliações ecotoxicológicas. Os enquitreídeos são outro exemplo de oligoquetas (Família Enchytraeidae), no entanto, apresentam tamanho corporal muito inferior às minhocas e, embora menos conhecidos, sua importância na dinâmica do ambiente é destacável (FACHINI et al., 2011; NIVA & BROWN, 2019). Seu papel ecológico pode ser compreendido especialmente devido à sua atividade trófica, capaz de influenciar nos fluxos de carbono desde camadas mais profundas até à superfície do solo (HENDRIX et al., 1986).

Em suma, a relevância dos oligoquetas está associada à habilidade de modificar a estrutura do seu habitat e de afetar a disponibilidade de recursos para outras espécies através de alterações físicas e químicas no ambiente (BROWN, 1995; LAVELLE et al., 1997). A presença de receptores químicos dérmicos, sua respiração cutânea e a ausência de um exoesqueleto associados às suas funções ecológicas fazem com que as minhocas e enquitreídeos sejam bons indicadores de alterações na dinâmica do ecossistema terrestre.

2.2.2 Aspectos gerais da Classe Collembola

A classe Collembola compreende uma das mais diversas e amplamente distribuídas classes de artrópodes do solo, isto porque podem ser encontrados ao longo de toda extensão

latitudinal do globo terrestre. Habitam desde as zonas polares do ártico e do antártico até as savanas europeias, florestas tropicais e subtropicais da África e das Américas e desertos da Austrália, embora menos abundantes em regiões de clima árido (CHRISTIANSEN; BELLINGER; JANSSENS, 2009). Apesar de seu tamanho reduzido (variando entre 0,2 e cerca de 17 mm), apresentam extenso hábito trófico, sendo que a maioria das espécies se alimenta de fungos, bactérias e matéria vegetal. Nos ecossistemas terrestres, os colêmbolos, como são comumente denominados, colonizam uma diversidade de habitats, desde solo e micro-habitats adjacentes ricos em matéria orgânica, serrapilheira, ninhos de insetos sociais (como formigueiros e termiteiros), musgos, folhas de plantas, copas de florestas tropicais, areia em dunas e praias, cavernas e a superfície de lagos de água doce (HOPKIN, 1997; FACHINI et al., 2011)

Uma vez que participam de processos essenciais à manutenção da saúde do solo, como na ciclagem do carbono e do nitrogênio, no controle microbiano e na fragmentação da matéria vegetal morta, sua atividade tem influência significativa na configuração do habitat e nas características químicas do solo (CASSAGNE; GERS; GAUQUELIN, 2003; MACHADO et al., 2019). Sua importância ecológica pode ser compreendida, dentre diversos aspectos, também devido à sua capacidade de translocar carbono da serrapilheira para o interior do solo (CHAMBERLAIN et al., 2006). Por esse motivo, tal como devido à sua sensibilidade a contaminantes de interesse ambiental, espécies como *Folsomia candida* e *Proisotoma minuta* vêm sendo empregadas na avaliação da qualidade do solo (ALVES et al., 2016; BUCH et al., 2021).

2.3 METODOLOGIA DE ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

As alterações na dinâmica do ecossistema relacionadas a possíveis impactos oriundos da presença de agentes químicos demandam a execução de ensaios com bioindicadores da qualidade ambiental. Estes ensaios têm por intuito avaliar a ocorrência da poluição e identificar os mecanismos biológicos afetados, com vistas ao desenvolvimento de estratégias que busquem mitigar os impactos ambientais. Por outro lado, os ensaios podem também advir de estudos cujo intuito seja o de prevenir a degradação ecológica, servindo, por exemplo, como alicerce para o estabelecimento de valores orientadores de qualidade ambiental (AZEVEDO & CHASIN, 2003; ENVIRONMENT AGENCY, 2022).

Como são muitas as variáveis capazes de influenciar a dinâmica dos organismos, culminando em alterações nos resultados das avaliações, é imprescindível a padronização dos

ensaios ecotoxicológicos. O controle local de variáveis como temperatura, fotoperíodo e umidade são essenciais no entendimento dos efeitos dos contaminantes. De mesmo modo, o estudo da ecologia dos bioindicadores é indispensável, uma vez que nem sempre os contaminantes resultarão num efeito comum entre diferentes níveis biológicos, haja vista particularidades fisiológicas e metabólicas (CLEMENTS, 2000; BLASCO et al., 2019).

As avaliações em ecotoxicologia terrestre compreendem, em suma, a exposição de plantas, microrganismos e animais ao contaminante de interesse e como são inúmeras as diferenças entre os reinos biológicos a interpretação dos resultados requer cautela, não sendo possível, por vezes, comparar os efeitos. De todo modo, isso não deve ser percebido como uma limitação, uma vez que os dados resultantes dos ensaios com uma espécie podem servir de norteadores no delineamento das avaliações com outros organismos, ainda que somente na escolha das concentrações de exposição. É necessário frisar que os ensaios não substituem um ao outro, sobretudo devido às possíveis interações ecológicas que ocorrem no ambiente natural, sejam estas harmônicas ou desarmônicas, capazes de impactar a dinâmica do ecossistema. Nesse sentido, deve-se ter em conta que quanto maior a quantidade dos dados de ecotoxicidade tanto melhor será a interpretação dos riscos ecológicos.

As espécies recomendadas na avaliação ecotoxicológica estão descritas em normas da International Organization for Standardization (ISO), as quais contemplam ensaios com organismos de diferentes reinos biológicos. No que diz respeito às avaliações com organismos da fauna do solo, estão inclusas as espécies de minhoca Eisenia fetida e Eisenia andrei (ISO 2008; ISO, 2012a; ISO, 2012b); o enquitreídeo Enchytraeus albidus e outras potenciais espécies como E. crypticus (ISO, 2014a); e o colêmbolo Folsomia candida (ISO, 2011; ISO, 2014b). Estes protocolos elencam não só a sugestão das espécies a serem empregadas como também os parâmetros a se avaliar (endpoints) e os procedimentos relativos às fases preliminares e definitivas dos ensaios (Quadro 1). A Autoridade Europeia para Segurança Alimentar (EFSA, 2017), contudo, sugere que a utilização de espécies alternativas não-padronizadas deve também ser explorada a fim de incrementar a precisão das interpretações dos resultados de toxicidade. Essa recomendação baseia-se na já citada ocorrência de múltiplas interações ecológicas entre os organismos e da necessidade de se garantir o funcionamento autorregulatório do ecossistema para o adequado fornecimento dos serviços ambientais.

Quadro 1 – Normas da *International Organization for Standardization* para ensaios ecotoxicológicos com organismos da fauna do solo.

Organismo	Norma	Endpoint	Referência
	ISO 11268-1	Letalidade	ISO (2012a)
Minhocas	ISO 11268-2	Reprodução	ISO (2012b)
	ISO 17512-1	Fuga	ISO (2008)
Enquitreídeos	ISO 16387	Reprodução	ISO (2014a)
0.10.1.1	ISO 17512-2	Fuga	ISO (2011)
Colêmbolos	ISO 11267	Reprodução	ISO (2014b)

Elaborado pelo Autor (2024).

A expressão dos efeitos da toxicidade pode ser compreendida com base em diferentes parâmetros (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Nas avaliações cujo *endpoint* seja a letalidade, o indicador mais amplamente empregado é o da concentração letal (CL_x) e que representa em termos de concentração a quantidade do contaminante capaz de resultar na morte de 10 (CL₁₀), 20 (CL₂₀) ou 50 % (CL₅₀) dos organismos avaliados. Já para os ensaios cuja intenção seja o de compreender os efeitos sobre a capacidade reprodutiva dos organismos utiliza-se o conceito de concentração efetiva ou de efeito (CE_x). Assim como a CL_x, os resultados são interpretados na forma da concentração capaz de inibir em 10 (CE₁₀), 20 (CE₂₀) ou 50 % (CE₅₀) a reprodução dos organismos (OLIVEIRA FILHO et al., 2018). Outros parâmetros resultantes das avaliações de toxicidade crônica (reprodução) são também a concentração de efeito não-observado (CENO), que representa a maior dose avaliada sem que sejam verificados efeitos deletérios significativos, e a concentração de efeito observado (CEO), que corresponde à dose imediatamente após a CENO (Figura 1). Importante ressaltar que a CEO se refere a menor concentração onde são registrados efeitos deletérios significativos.

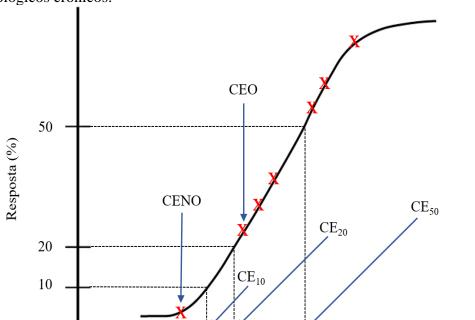


Figura 1 – Esquema gráfico representativo dos principais parâmetros utilizados em ensaios ecotoxicológicos crônicos.

Concentração (mg i.a. kg solo⁻¹)

CENO: Concentração de efeito não-observado; CEO: concentração de efeito observado; CE_x: concentração capaz de inibir a reprodução em 10, 20 e 50 %. X: concentrações do contaminante avaliadas no ensaio ecotoxicológico. Elaborado pelo Autor (2024).

A obtenção desses indicadores de exposição demanda da interpretação estatística dos resultados. As CL_x e CE_x são obtidas com o auxílio de modelos de regressão não-linear. Já a CEO e a CENO podem ser obtidas a partir da análise das variâncias e da aplicação de testes de comparação de médias, em especial o teste de Dunnett, haja vista a necessidade de comparação dos tratamentos apenas com um grupo controle (VAN GESTEL et al., 2023). Contudo, outros modelos estatísticos podem ser utilizados a depender dos objetivos do ensaio ou do comportamento dos dados.

Com o propósito de determinar os limites críticos ambientais permissíveis para as substâncias químicas, os resultados das avaliações ecotoxicológicas são extrapolados a nível de comunidades ou populações. Contudo, é fundamental reconhecer que os organismos respondem de maneira particular a um mesmo grau de perturbação ambiental (MOES; VAN GESTEL; VAN BEEK, 2023). Por isso, é necessário conduzir ensaios com mais de um bioindicador, evitando a subestimação dos limites ao se basear exclusivamente em dados toxicológicos para uma única espécie. A Agência Europeia de Químicos (ECHA) recomenda que os ensaios para organismos do solo devem ser performados com espécies representativas dos diferentes níveis tróficos, incluindo os produtores primários (como plantas), os consumidores (como minhocas,

enquitreídeos e colêmbolos) e os decompositores (que representem importantes funções microbianas no ecossistema, como os processos de nitrificação) (ECHA, 2008a). Assume-se que se houver informações suficientes sobre os efeitos adversos de uma substância química nas diferentes partes do ecossistema, as evidências podem ser reunidas para prever os efeitos adversos em toda a comunidade (ENVIRONMENT AGENCY, 2022).

Nesse contexto, uma abordagem recomendada é a da curva de sensibilidade de espécies (*Species Sensitivity Distribution*, SSD), que permite calcular as concentrações de perigo (*Hazard concentration*, HC_x) a partir dos resultados toxicológicos oriundos de uma coleção de organismos (PENCA; BEAM; BAILEY, 2023). Essas concentrações representam valores em que se assume o risco para um determinado percentual das espécies, obtido geralmente em observância ao quinto percentil inferior (HC₅) da SSD. Este valor de HC₅ exprime um nível de proteção para 95 % das espécies (FOX et al., 2021).

O procedimento para confecção das SSD tem início com os ensaios ecotoxicológicos com diferentes bioindicadores da qualidade do solo e a subsequente obtenção da CE_x ou CENO. Os requisitos mínimos incluem resultados para pelo menos cinco espécies (Del SIGNORE et al., 2016), embora seja preferível dispor de dados para o maior número possível de organismos (BUCKLER et al., 2005). A Agência Ambiental do Reino Unido, no entanto, recomenda uma estrutura mais abrangente, preferencialmente com mais de quinze valores de toxicidade para espécies que representem diferentes grupos taxonômicos ou funções ecológicas (ENVIRONMENT AGENCY, 2022). Os dados de toxicidade são então compilados e ajustados em uma distribuição estatística cumulativa (Figura 2), geralmente log-normal, permitindo, de tal modo, a determinação de diferentes HC_x (POSTHUMA et al., 2019).

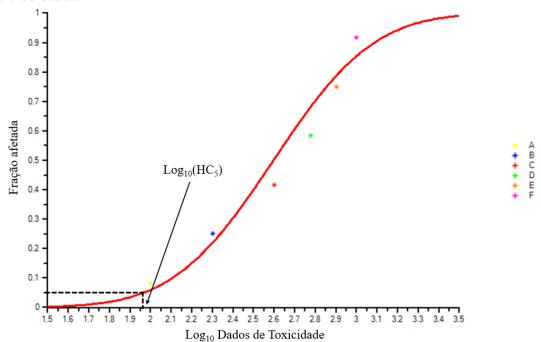


Figura 2 – Exemplo de SSD e HC₅ estimada a partir de dados de toxicidade para um conjunto fictício de dados.

HC₅: Concentração de perigo para 5% das espécies avaliadas; ★ indicam as CE_x para diferentes espécies (cores). Elaborado pelo Autor (2024).

Por razões probabilísticas, a HC₅ é utilizada para determinar a concentração preditiva sem efeito esperado (PNEC), conforme ilustra a equação abaixo (1). Em termos gerais a PNEC pode ser compreendida como sendo a concentração de uma substância química que marca o limite abaixo do qual não são esperados efeitos adversos de exposição a um conjunto de espécies (ECB, 2003) ou, em outras palavras, o nível crítico de determinada substância no ambiente. Devido às inúmeras incertezas inerentes ao processo de extrapolação de dados de um conjunto singular de espécies para toda uma comunidade ou população, utiliza-se um fator de incerteza (*Assessment factor*, AF) (ECHA, 2008b; KAMO; HAYASHI; IWASAKI, 2022), estabelecido com base no julgamento da análise dos dados disponíveis, levando em consideração o número de espécies e a qualidade dos dados (ENVIRONMENT AGENCY, 2022).

$$PNEC = \frac{HC_5}{AF} \tag{1}$$

Onde PNEC corresponde à concentração preditiva sem efeito esperado (mg kg⁻¹); HC₅ à concentração de perigo a 5% das espécies (mg kg⁻¹); e

AF ao fator de incerteza (variando de 1 a 5 com base no conjunto de dados (ECHA, 2008b)).

2.4 BREVE EXPLICAÇÃO DA TERMINOLOGIA ELEMENTO-TRAÇO NO CONTEXTO DA TESE

A expressão elemento-traço tem sido utilizada em substituição ao termo "metal pesado" para definir metais catiônicos e oxiânions presentes em baixas concentrações em solos e plantas (SPARKS, 1995). Contudo, não há uma convergência conceitual ao que se refere a expressão, uma vez que tanto o ferro quanto o alumínio, que ocorrem em altas quantidades em ambientes tropicais, são incluídos nesta classificação por renomados autores (McBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). O trabalho de Duffus (2002) elucida em partes a complexa relação entre as terminologias adotadas e o conhecimento do comportamento químico dos elementos, elencando alguns dos parâmetros a serem considerados a fim de classificar os metais quanto a sua toxicidade. Contudo, como muitos desses elementos são essenciais ao metabolismo animal, bem como pelo fato de serem requeridos em baixas quantidades nutricionais, estes não serão chamados ao longo do corpo de texto por outras terminologias se não elementos-traço.

2.5 ELEMENTOS-TRAÇO

Em termos químicos a expressão elementos-traço refere-se a metais de densidade elevada, presentes no ambiente e biogeoquimicamente ciclados desde a formação do planeta (RESENDE et al., 2014). São elementos que ocorrem naturalmente como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, incorporados por substituição isomórfica na estrutura cristalina, e por consequência dos processos pedogenéticos que levam à formação do solo, são também parte da fração constituinte destes (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2010). A definição do termo, embora não encontre consenso na literatura científica, refere-se geralmente a elementos químicos presentes naturalmente em quantidades inferiores a 0,1 % (1000 mg kg⁻¹) em solos e plantas (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Alguns elementos-traço são reconhecidos como essenciais do ponto de vista biológico, ao passo que outros não apresentam essa característica (Quadro 2). Seu papel de essencialidade está associado à sua participação no metabolismo, atuando como cofatores enzimáticos ou na estruturação de uma série de proteínas. Contudo, é vital observar que mesmo os elementos-

traço essenciais podem, em condições específicas, causar danos aos ecossistemas terrestres e aquáticos, transformando-se em poluentes do solo e da água (GUILHERME et al., 2005). Nesse sentido, a máxima atribuída a *Paracelsus* (1538), de que todas as substâncias podem agir como venenos em função da concentração de exposição, é crucial no entendimento da sua toxicidade. De mais a mais, é muito bem estabelecido que os elementos-traço não-essenciais figuram dentre os principais motivadores da preocupação ambiental (ATSDR, 2022), especialmente devido a sua toxicidade e ocorrência no ambiente.

Quadro 2 – Função biológica de alguns dos elementos-traço.

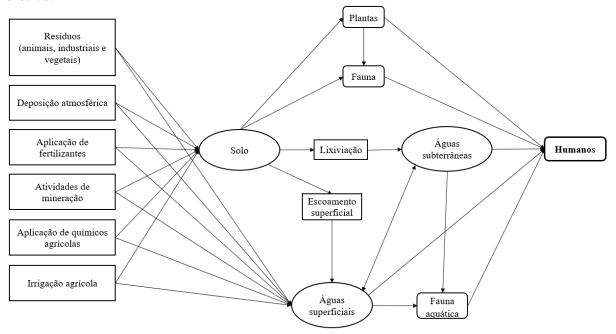
Elemento	Função Biológica		
Ag	Nenhuma conhecida.		
As	Nenhuma conhecida em animais; Em algas e fungos é constituinte de fosfolipídios.		
Cd	Nenhuma conhecida.		
Co	Essencial para produção da vitamina B12 em mamíferos;		
Cr	Nos animais participa do metabolismo de lipídios e carboidratos.		
Cu	Essencial para animais e plantas: é cofator de diversos sistemas enzimáticos.		
Fe	Essencial para animais e plantas: é cofator enzimático e de proteínas heme		
Hg	Nenhuma conhecida.		
Mo	Nos animais e plantas participa como cofator de diversos processos enzimáticos, incluindo a fixação biológica do nitrogênio.		
Ni	Nas plantas participa no metabolismo do nitrogênio.		
Pb	Nenhuma conhecida.		
Se	Nos animais e plantas participa como cofator de enzimas envolvidas nos processos antioxidantes.		
Zn	Essencial para animais e plantas: é cofator de diversos sistemas enzimáticos.		

Adaptado de Guilherme et al. (2005) com base nos dados da ATSDR (2022).

As fontes emissoras de elementos-traço no ambiente são diversas e abrangem uma ampla gama de atividades humanas e processos naturais (Figura 3). Atividades industriais, como a queima de combustíveis fósseis, a descarga inadequada de resíduos e a mineração, liberam substâncias como mercúrio, chumbo, cádmio e arsênio no meio ambiente. Além disso, a agricultura intensiva, com o uso extensivo de fertilizantes e pesticidas, contribui para a liberação dos elementos-traço no solo e na água, impactando ecossistemas terrestres e aquáticos (GUILHERME et al., 2005). A queima de biomassa, seja para obtenção de energia ou por

práticas agrícolas, também pode resultar na dispersão de elementos-traço na atmosfera. Processos naturais, como erupções vulcânicas e erosão do solo, adicionam-se a essas fontes, enquanto o descarte inadequado de resíduos, incluindo eletrônicos, é uma preocupação crescente (BAIRD & CANN, 2011).

Figura 3 – Fontes emissoras de elementos-traço no ambiente e sua relação com o compartimento biótico.



Adaptado de Oliveira (2019).

Em tempo é preciso recordar que aspectos de segurança alimentar apresentam íntima relação não só com a disponibilidade do alimento, mas também com a sua qualidade nutricional. Segundo posto por Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), concentrações de elementos-traço que são danosas aos animais e humanos não necessariamente resultam em prejuízos às plantas. Este fenômeno pode levar a um efeito de acumulação dos elementos-traço ao longo da cadeia alimentar, comprometendo, sobremaneira, o metabolismo e a saúde de organismos inseridos nos diferentes níveis tróficos.

2.5.1 Cobre

O cobre é um membro dos elementos de transição, sendo o primeiro do grupo IB da classificação periódica dos elementos. Tem símbolo químico Cu, número atômico 29 e massa molar de 63,54 g mol⁻¹ (KABATA-PENDIAS, 2010). Encontra-se no estado sólido à

temperatura ambiente, possui cor castanho-avermelhada, é maleável, bom condutor térmico e apresenta densidade de 8,92 g cm⁻³ (ALLOWAY, 1995). Sua principal ocorrência na natureza se dá na presença de enxofre (S), devido à alta afinidade de ligação por esse elemento, especialmente sob a forma dos minerais calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄) e covelita (CuS) (KABATA-PENDIAS, 2010). Salienta-se, contudo, que grande parte do cobre presente no ambiente advém de fontes antropogênicas, dentre as quais destacam-se a aplicação de fertilizantes, as atividades de mineração e o descarte irregular de produtos eletroeletrônicos (HATAM et al., 2019; RODRÍGUEZ-SEIJO et al., 2020).

É considerado um nutriente indispensável aos animais, às plantas e aos seres humanos pois atua como cofator em diversos sistemas enzimáticos essenciais aos processos de respiração celular, desintoxicação de radicais superóxidos, fotossíntese etc. (DUAN et al., 2016). Em altas concentrações, todavia, pode resultar em danos ao metabolismo celular, interferindo, de tal modo, no crescimento e na reprodução dos organismos (YUAN; XUE; HAN, 2021).

2.5.2 Zinco

O zinco é um elemento-traço, de símbolo químico Zn, número atômico 30, e massa molar de 54,4 g mol⁻¹, encontrado na natureza, geralmente, sob a forma de sulfetos, sendo os minerais de ocorrência mais comuns a esfarelita (ZnFeS) e a wurtzita (ZnFe) (McBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS, 2010). Sua disponibilidade no solo depende essencialmente do pH, da capacidade de troca catiônica (CTC) e dos teores de matéria orgânica e argila (NGUYEN; CAVAGNARO; WATTS-WILLIAMS, 2019).

É considerado um nutriente essencial devido ao fato de constituir uma série de grupos funcionais de proteínas e enzimas associadas ao processo de divisão celular. Em altas concentrações, no entanto, pode resultar na redução da taxa de reprodução e em danos às estruturas biológicas, culminando na morte dos organismos (LUKKARI et al., 2005; LEV et al., 2010; FILIPIAK & BEDNARSKA et al., 2021). Destaca-se, nesse sentido, que a intensificação das atividades humanas, tal como já posto para o cobre, resulta no incremento do teor de zinco no solo, tornando-se necessária a de terminação das implicações da sua presença em bioindicadores da saúde do solo, a fim de que se estabeleçam níveis de proteção ambiental (LAURENT et al., 2020).

2.6 FATORES QUE REGEM A DISPONIBILIDADE DO COBRE E DO ZINCO NO SOLO

Presentes numa ampla diversidade de formas químicas, as quais diferem-se, essencialmente, devido à sua capacidade reativa, os elementos-traço ocorrem distribuídos em diferentes compartimentos ao longo do perfil do solo (Figura 4). Essa ocorrência é regida essencialmente pelas reações de adsorção/dessorção, de precipitação/dissolução e de complexação (KABATA-PENDIAS, 2010). A especiação química, a mobilidade, a distribuição e a biodisponibilidade dos elementos-traço são funções da intensidade, da natureza e da duração dos processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no solo e são os principais aspectos associados à sua toxicidade aos organismos (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Precipitação Evapotranspiração Solo Composição do solo, acidez, cinética de reação, potencial redox Solução do Solo Plantas Adsorvido Íons livres Complexos orgânicos 1 Ocluso Complexos inorgânicos Biota Precipitado 4 Adsorção em sólidos suspensos Lixiviação

Figura 4 – Compartimentos de ocorrência dos elementos-traço no solo.

Elaborado pelo Autor (2024).

Encontrado geralmente em sua forma hidratada, isto é, num arranjo octaedral quimicamente representado como Cu(H₂O)₆²⁺, o cobre ocorre frequentemente adsorvido à fração mineral ou orgânica do solo. Sua especiação química é função do pH do meio, podendo ser encontrado no ambiente com diferentes valências (0, +1 e +2) (KABATA-PENDIAS, 2010). Em solos neutros e/ou alcalinos tende a precipitar sob a forma de hidróxidos ou carbonatos (KABATA-PENDIAS & SADURSKI, 2004). Dentre os principais fatores de influência, o teor e a natureza da matéria orgânica parecem desempenhar papel primacial na sua mobilidade. Segundo achados de McBride e Blasiak (1979), os complexos solúveis formados entre o cobre e a matéria

orgânica representam a maior parcela de ocorrência deste elemento no solo e são, portanto, imperativos na sua biodisponibilidade e migração. Diante disso, considera-se o cobre um elemento pouco móvel, geralmente acumulado nas camadas superficiais, onde os teores de matéria orgânica são mais elevados. No entanto, devido à tendencia em ser adsorvido também junto a minerais de argila, carbonatos e óxidos de Mn e Fe, bem como à fração solúvel da matéria orgânica, pode ser transportado às camadas mais profundos ao longo do perfil do solo (KABATA-PENDIAS, 2010; ZANDI et al., 2020).

A ocorrência ambiental do cobre é consequência da geomorfologia da rocha, a qual, devido aos processos de intemperismo, libera gradualmente o cobre dos sítios de ligação dos minerais que a constituem (ALLOWAY, 1995; RESENDE et al., 2014). Entretanto, diversas atividades antrópicas, principalmente as associadas às práticas de manejo do solo, estão entre as mais proeminentes fontes emissoras. Uma vez que o cobre é um elemento essencial às plantas, isto é, pois figura como componente estrutural de uma ampla gama de proteínas e enzimas associadas à cadeia de transporte de elétrons no processo fotossintético, na respiração mitocondrial, no metabolismo da parede celular e nas respostas ao estresse oxidativo, sua deficiência leva à perdas de produtividade, sendo, portanto, requerida a sua suplementação via fertilização em solos com longo histórico de uso (ZANDI et al., 2020). Não obstante, dados da literatura reportam que a aplicação intensiva do cobre leva à contaminação do solo e à perdas na estrutura da comunidade edáfica (SEGAT et al., 2019). Exemplo disso é que o uso de fungicidas a base de cobre resultou na sua acumulação excessiva em solos de vinhedos na França (BESNARD; CHENU; ROBERT, 2001) e de cafeeiros na Tanzânia (SENKONDO; SEMU; TACK, 2015); similarmente, após 17 anos da aplicação de fertilizantes a base de cobre, solos em Shaanxi, na China, aumentaram expressivamente as concentrações do elemento nas camadas superficiais (XIAORONG; MINGDE; MINGAN, 2007).

Embora o cobre tenha sua mobilidade limitada, as fontes antrópicas diferem-se das naturais, isto porque os fertilizantes constituem-se de formas mais solúveis do elemento, tornando-o mais móvel e permitindo a sua migração às camadas inferiores de solo, podendo, até mesmo, atingir níveis freáticos (STANISLAWSKA-GLUBIAK; KORZENIOWSKA, 2018). É sabido que o cobre se torna menos móvel com o passar do tempo, todavia, isto depende da capacidade de sorção do solo (CUSKE; KARCZEWSKA; GAłKA, 2017). A atenuação natural ocorre como resultado da substituição dos sítios de ligação ocupados pelos íons Ca²+ em calcitas presentes em solos calcáreos ou devido à precipitação sob as formas Cu(OH)₂ e Cu₂(OH)₂CO₃ nos demais tipos de solo quando em pH neutro ou alcalino (≥ 7) (MA et al., 2006; PONIZOVSKY; ALLEN; ACKERMAN, 2007). Em solos tropicais, a atenuação é

produto dos processos de adsorção junto à matéria orgânica, entretanto, para a maioria dos casos, é necessário lançar mão de técnicas intervencionistas, tal como as de biorremediação (PANDE et al., 2020).

O zinco, por sua vez, é uniformemente distribuído em rochas magmáticas, enquanto em rochas sedimentares encontra-se, geralmente, concentrado em sedimentos argilosos. Durante os processos de intemperismo apresenta alta mobilidade e seus compostos facilmente solúveis são prontamente precipitados devido às reações com carbonatos, ou ainda, adsorvidos à minerais de argila e à matéria orgânica, especialmente na presença de ânions de enxofre (KABATA-PENDIAS, 2010). Os teores de zinco no solo estão intimamente relacionados à textura e são, por via de regra, menores em solos arenosos. Assim, as maiores concentrações do elemento são usualmente verificadas em solos calcáreos e orgânicos (ALLOWAY, 1995). Ademais, a fração argila, especialmente quando composta dos minerais vermiculita e gibbsita, tende a contribuir significativamente com o conteúdo de zinco nos solos (VEGA, 2007).

Acredita-se que o zinco mais comum e móvel esteja na forma de íons livres ou como complexos orgânicos solúveis. Os principais fatores que regem a sua solubilidade e a capacidade de mobilidade que a acompanha são os mesmos descritos para o cobre (SPURGEON & HOPKIN, 1996; ŚWIąTEK; VAN GESTEL; BEDNARSKA, 2017). Segundo apontado por Degryse & Smolders (2005), a fixação do zinco é lenta e altamente controlada pelo pH do solo; outrossim, a sua imobilização é consequência dos teores de fósforo e de argila. Conforme calculado por Kabata-Pendias e Krakowiak (1995), a fração argila é responsável por controlar em cerca de 60 % os teores de zinco no solo. Em meio ácido a adsorção do zinco às argilas é geralmente reduzida devido à competição com outros cátions, tornando-o mais móvel e facilmente lixiviável. Nesse sentido, os teores de minerais de argila, de óxidos de Fe, de Al e de Mn, bem como o pH do meio, são os principais fatores controladores da sua solubilidade no solo (MEERS et al., 2006).

O zinco tende a ser mais prontamente móbil em solos minerais ácidos, tal como os encontrados em regiões de clima tropical e subtropical. De acordo com Norrish (1975), as frações de zinco adsorvidas aos óxidos de Fe e Mn são as mais disponíveis às plantas, todavia, a imobilização do zinco em solos bem drenados ricos em cálcio e fósforo, é um dos principais fatores associados à sua carência. Deste modo, destaca-se que os principais motivadores da sua deficiência são aqueles associados às práticas de manejo agrícola (e.g. fertilização fosfatada em excesso, calagem do solo etc.). Assim sendo, a fim de contornar estes entraves, é comum a aplicação de fertilizantes a base de zinco em solos que apresentem limitações em termos de

disponibilidade do micronutriente às plantas, sendo esta, portanto, uma das principais fontes de contaminação dos solos (MANSOUR et al., 2020).

2.7 VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO PARA COBRE E ZINCO

Uma vez que a poluição é uma condição do entorno dos seres vivos, o estudo da dinâmica dos poluentes sob parâmetros biológicos é condição indispensável em avaliações sobre a qualidade ambiental (NOGUEIRA et al., 2018). Nesse sentido, ensaios ecotoxicológicos vêm sendo empregados na determinação das concentrações críticas de contaminantes no solo em países como Holanda, Alemanha e Estados Unidos da América (SWARTJES et al., 2012; WONG et al., 2018). Para o caso brasileiro, a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 420/2009 (BRASIL, 2009), que dispõe sobre critérios para a determinação dos níveis críticos de substâncias e elementos químicos no solo, atrela a identificação de áreas contaminadas e o seu respectivo gerenciamento a valores orientadores.

Estes valores, baseados na análise de solos naturais com mínima interferência antrópica, são agrupados em três categorias (BRASIL, 2009):

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ): também conhecido como background geoquímico, representa a medida da concentração natural de determinada substância no solo ou em águas subterrâneas;
- ii. Valor de Prevenção (VP): concentração de determinada substância acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea e que indica a qualidade de um ambiente capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se, de tal forma, os diferentes receptores ecológicos;
- iii. Valor de Investigação (VI): concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana e aos demais organismos vivos, em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo.

Em nível nacional devido não só pelo fato da normatização que aborda o tema ser ainda recente, mas também devido à enorme extensão territorial e à diversidade geológica e pedológica, a determinação de valores orientadores é ainda incipiente. Ao se comparar, por exemplo, a legislação holandesa e a atual brasileira, nota-se que ambas estabelecem valores orientadores de qualidade do solo, todavia, a despeito do Brasil, a Holanda ainda na década de 1980 fora capaz de realizar extensivo e abrangente trabalho de análises do solo e da água subterrânea, elencando, à época, não somente quais as substâncias de interesse, como também os seus níveis de concentração aceitáveis no meio ambiente (SWARTJES et al., 2012).

Em razão da vasta extensão territorial brasileira a resolução do CONAMA que trata sobre o tema incorporou os valores orientadores provenientes das análises de solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005). A problemática que paira sobre esta decisão reside no fato de ocorrerem no Brasil uma ampla gama de solos, heterogêneos em suas concentrações naturais de elementos-traço e de outras características químicas capazes de impactar na dinâmica ambiental dos contaminantes (ver tópico 2.6). Por este motivo não é factível que os valores orientadores estejam em conformidade com as necessidades ecológicas de preservação dos ecossistemas ou atividades antrópicas de uso da terra. Assim, de modo a promover a proteção da saúde humana e ambiental, é urgente a necessidade de determinar valores orientadores para os diferentes solos brasileiros, considerando, sobretudo, suas particularidades pedológicas.

Recentemente publicado, o trabalho de Messias, Alves e Cardoso (2023) reforça a discussão de que os VP adotados na Resolução do CONAMA nº 420/2009 não são de todo protetivos aos organismos da fauna do solo. Isto é evidenciado pela redução de cerca de 20 % da taxa reprodutiva da espécie *Eisenia andrei* quando exposta à concentrações de cobre inferiores ao VP. Segundo Althaus et al. (2018) esta "anomalia" tende a ocorrer como consequência da adoção de VP nacionais baseados apenas na análise de solos do Estado de São Paulo, podendo os valores orientadores (VP e VI) definidos na Resolução do CONAMA nº 420/2009 estarem em desalinho com a realidade. É imprescindível, portanto, que os estados brasileiros determinem seus VRQ e derivem, a partir da obtenção destes, os seus respectivos VP, haja vista que a gestão de risco ambiental está intimamente atrelada à existência de valores orientadores consolidados e que preconizem, segundo as necessidades de cada ente federativo, o desenvolvimento socioeconômico com vistas à preservação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995, 368 p.

ALTHAUS, D. et al. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 42:e0160418, 2018.

ALVES, P. R. L. et al. Ecotoxicological impact of arsenic on earthworms and collembolans as affected by attributes of a highly weathered tropical soil. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 14, p. 13217-13225, 2016.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Control. CERCLA Substance Priority List of Hazardous Substances, 2022. Disponível em: https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html. Acesso em: 22 de fevereiro de 2024.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Org.). **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia.** São Carlos: Rima, 2003, 340 p.

BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. (4 ed.). São Paulo: Bookman, 2011, 844 p.

BESNARD, E; CHENU, C; ROBERT, M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 112, n. 3, p. 329-337, 2001.

BLASCO, J. et al. Do contaminants influence the spatial distribution of aquatic species? How new perspectives on ecotoxicological assays might answer this question. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 39, n. 1, p. 7-8, 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 249, 2009.

BROWN, G. G. How do earthworms affect microfloral and faunal community diversity? **Plant and Soil**, [S.L.]. v. 170, n. 1, p. 209-231, 1995.

BUCH, A. C. et al. Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 403, p. 123852, 2021.

BUCKLER, D. R. et al. Acute toxicity value extrapolation with fish and aquatic invertebrates. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [S.L.], v. 49, n. 4, p. 546-558, 2005.

CASSAGNE, N.; GERS, C.; GAUQUELIN, T. Relationships between Collembola, soil chemistry and humus types in forest stands (France). **Biology And Fertility of Soils**, [S.L.], v. 37, n. 6, p. 355-361, 2003.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E**. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências. Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, v. 115, n. 227, p. 22-23, 2005.

CHAMBERLAIN, P et al. Translocation of surface litter carbon into soil by Collembola. **Soil Biology and Biochemistry**, [S.L.], v. 38, n. 9, p. 2655-2664, 2006.

CHAPMAN, P. M. et al. Determining when contamination is pollution: weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 492-501, 2007.

CHRISTIANSEN, K. A.; BELLINGER, P.; JANSSENS, Collembola: springtails, snow fleas. *In*: RESH, V. H.; CARDÉ, R. T. (Org.). **Encyclopedia of Insects**. 2 ed. Cambridge: Academic Press, 2009, p. 206-210.

CLEMENTS, W. H. Integrating effects of contaminants across levels of biological organization: an overview. **Journal Of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 113-116, 2000.

COLEMAN, D. C.; GEISEN, S.; WALL, D. H. Soil fauna: occurence, biodiversity, and roles in ecosystem function. In: PAUL, E. D. and FREY, S. D. (eds.). **Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry**. 5 ed. Elsevier, 2024. p. 131-159.

CUSKE, M.; KARCZEWSKA, A.; GAłKA, B. Speciation of Cu, Zn, and Pb in soil solutions extracted from strongly polluted soils treated with organic materials. **Polish Journal of Environmental Studies**, [S.L.], v. 26, n. 2, p. 567-575, 2017.

DEGRYSE, F.; SMOLDERS, E. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. **European Journal of Soil Science**, [S.L.], v. 57, n. 2, p. 122-133, 2005.

Del SIGNORE, A. et al. Development and application of the SSD approach in scientific case studies for ecological risk assessment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 35, n. 9, p. 2149-2161, 2016.

DORAN, J. W. Soil health and global sustainability: translating science into practice. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [S.L.], v. 88, n. 2, p. 119-127, 2002.

DUAN, X. et al. Effects of soil properties on copper toxicity to earthworm Eisenia fetida in 15 Chinese soils. **Chemosphere**, [S.L.], v. 145, p. 185-192, 2016.

DUFFUS, J. H. Heavy metals a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S.L.], v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

ECB. European Chemichals Buraeu. **Technical Guidance Document on Risk Assessment** – **Part II**, 2003.

ECHA. European Chemicals Agency. **Scientific Report – SC070009/SR1**. An ecological risk assessment framework for contaminants in soil, 2008a.

ECHA. European Chemicals Agency. **Chapter R.10:** characterisation of dose [concentration]-response for environment. In: Guidance on information requirements and chemical safety assessment, 2008b.

EFSA. European Food Safety Authority. Scientific Opinion addressing the state of the science on risk assessment of plant protection products for in-soil organisms, 2017.

ENVIRONMENT AGENCY. United Kingdom Environment Agency. **Scientific Report** – **ShARE id 26 (revised)**. Derivation and use of soil screening values for assessing ecological risks, 2022.

ENVIRONMENT CANADA. Guidance Document on Statistical Methods for Environmental Toxicity Tests: Method Development and Applications section. Ottawa: Environmental Technology Centre, 2007, 283 p.

ERNST, G. et al. Intermediate-tier options in the environmental risk assessment of plant protection products for soil invertebrates—Synthesis of a workshop. **Integrated Environmental Assessment and Management**, [S.L.], v. 00, n. 00, p. 1-14, 2023.

FACHINI, I. A. et al. Indicadores físico-químicos e biológicos em sistema de preparo e cultivo do solo no Oeste Catarinense. In: **XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, 2011, Uberlândia, MG. Resumos expandidos. Viçosa, MG: SBCS, 2011. v. 33. p. 1-4.

FILIPIAK, Z.; M.; BEDNARSKA, A. J. Different effects of Zn nanoparticles and ions on growth and cellular respiration in the earthworm *Eisenia andrei* after long-term exposure. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 459-469, 2021.

FOX, D. R. et al. Recent Developments in Species Sensitivity Distribution Modeling. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 40, n. 2, p. 293-308, 2021.

GUIDOTTI, T. L. **Health and Sustainability**: an introduction. Nova York: Oxford Academic, 2015, 512 p.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, [S.L.], v. 4, p. 345-390, 2005.

HATAM, I. et al. The bacterial community of Quesnel Lake sediments impacted by a catastrophic mine tailings spill differ in composition from those at undisturbed locations – two years post-spill. Scientific Reports, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 2705, 2019.

HENDRIX, P. F. et al. Detritus food webs in conventional and no-tillage agroecosystems. **Bioscience**, [S.L.], v. 36, n. 6, p. 374-380, 1986.

HOLT, E. A.; MILLER, S. W. Bioindicators: using organisms to measure environmental impacts. **Nature Education Knowledge**, [S.L.], v. 2(2), n. 8, p. 1-10, 2011.

HOPKIN, S. P. **Biology of the Springtails** (Insecta: Collembola). Oxford: University Press, 1997, 330 p.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11268-1**. Soil quality: Effects of pollutants on earthworms – Part 1: Determination of acute toxicity to *Eisenia fetida/Eisenia andrei*, 2012a.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11268-2**. Effects of pollutants on earthworms – Part 2: Determination of effects on reproduction to *Eisenia fetida/Eisenia andrei*, 2012b.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 16387**. Soil quality: Effects of contaminants on Enchytraeidae (Enchytraeus sp.) – Determination of effects on reproduction, 2014a.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11267**. Soil quality: Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants, 2014b.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 17512-1**. Soil quality: Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behaviour – Part 1: Test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*), 2008.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 17512-2**. Soil quality: Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behaviour – Part 2: Test with collembolans (*Folsomia candida*), 2011.

KABATA-PENDIAS, A. MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. Berlim: Springer, 2007. 550 p.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soil and Plants**. 4.ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548 p.

KABATA-PENDIAS, A.; KRAKOWIAK, A. Soil parameters as a base for the calculation of background heavy metal status. In: WILKENS, R. D., FORSTNER, U., KNOCHEL, A. (eds.) **Heavy metal in the environment.** Edinburgh, 1995, p. 398–401.

KABATA-PENDIAS, A.; SADURSKI, W. Trace elements and compounds in soil. **Elements** and their Compounds in The Environment, [S.L.], p. 79-99, 2004.

KAMO, M.; HAYASHI, T. I.; IWASAKI, Y. Revisiting assessment factors for species sensitivity distributions as a function of sample size and variation in species sensitivity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 246, p. 114170, 2022.

LAURENT, C. et al. Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 709, p. 135927, 2020.

LAVELLE, P. et al. Soil function in a changing world: the role of invertebrate ecosystem engineers. **European Journal of Soil Biology**, [S.L.], v. 33, p. 159-193, 1997.

LEV., S. M. et al. Effects of Zinc Exposure on Earthworms, *Lumbricus terrestris*, in an Artificial Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [S.L.], v. 84, n. 6, p. 687-691, 2010.

LUKKARI, T. et al. Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworm tests. **Applied Soil Ecology**, [S.L.], v. 30, n. 2, p. 133-146, 2005.

MA, Y. et al. Short-term natural attenuation of copper in soils: effects of time, temperature, and soil characteristics. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 652, 2006.

MACHADO, J. S. et al. Morphological diversity of springtails (Hexapoda: collembola) as soil quality bioindicators in land use systems. **Biota Neotropica**, [S.L.], v. 19, n. 1: e20180618, 2019.

MANSOUR, H. et al. Effect of contamination sources on the rate of zinc, copper and nickel release from various soil ecosystems. **Bulletin of the National Research Centre**, [S.L.], v. 44, n. 1, 2020.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

McBRIDE, M. B.; BLASIAK, J. J. Zinc and copper solubility as a function of ph in an acid soil. **Soil Science Society of America Journal,** [S.L.], v. 43, n. 5, p. 866-870, 1979.

MEERS, E. et al. Zn in the soil solution of unpolluted and polluted soils as affected by soil characteristics. **Geoderma**, [S.L.], v. 136, n. 1-2, p. 107-119, 2006.

MESSIAS, T. G.; ALVES, P. R. L.; CARDOSO, E. J. B. N. Are the Brazilian prevention values for copper and zinc in soils suitable for protecting earthworms against metal toxicity? **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], 2023.

MOES, S.; VAN GESTEL, K.; VAN BEEK, G. **Environmental Toxicology**: an open online textbook. [S.L]: Toxicologie Tekstboek Surf, 2023. 864 p.

NATAL-DA-LUZ, T. et al. Toxicity to *Eisenia andrei* and *Folsomia candida* of a metal mixture applied to soil directly or via an organic matrix. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 74, n. 6, p. 1715-1720, 2011.

NGUYEN, T. D.; CAVAGNARO, T. R.; WATTS-WILLIAMS, S. J. The effects of soil phosphorus and zinc availability on plant responses to mycorrhizal fungi: a physiological and molecular assessment. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 14880, 2019.

NIVA, C. C.; BROWN, G. G. (ed.). **Ecotoxicologia Terrestre**: métodos e aplicações dos ensaios com oligoquetas. Brasília: Embrapa, 2019, 258 p.

NOGUEIRA, T. A. R. et al. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 221, n. 1, p. 10-19, 2018.

NORRISH, K. Geochemistry and Mineralogy of Trace Elements. **Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems**, [S.L.], p. 55-81, 1975.

OLKER, J. H. et al. The Ecotoxicology Knowledgebase: a curated database of ecologically relevant toxicity tests to support environmental research and risk assessment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 41, n. 6, p. 1520-1539, 2022.

OLIVEIRA, D. A. Valores Orientadores de Prevenção para Cobre e Zinco em Solos do Estado de Santa Catarina. 2019. 205 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2019.

OLIVEIRA FILHO, L. C. I. et al. (org.). **Ecotoxicologia Terrestre**: métodos e aplicações de ensaios com collembola e isopoda. Florianopolis: UDESC, 2018. 200 p.

PANDE, V. et al. Bioremediation: an emerging effective approach towards environment restoration. **Environmental Sustainability**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 91-103, 2020.

PARMAR, T. K. et al. Bioindicators: the natural indicator of environmental pollution. **Frontiers in Life Science**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 110-118, 2016.

PENCA, C. et al. The applicability of species sensitivity distributions to the development of generic doses for phytosanitary irradiation. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 13, n. 1, 2358, 2023.

PEREIRA, R. et al. Ecotoxicological Effects and Risk Assessment of Pollutants. **Soil Pollution**, [S.L.], p. 191-216, 2018.

PONIZOVSKY, A. A.; ALLEN, H. E.; ACKERMAN, A. J. Copper activity in soil solutions of calcareous soils. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 145, n. 1, p. 1-6, 2007.

POSTHUMA, L. et al. Species sensitivity distributions for use in environmental protection, assessment, and management of aquatic ecosystems for 12 386 chemicals. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 38, n. 4, p. 905-917, 2019.

RESENDE, M. et al. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. 6. ed. Lavras: UFLA, 2014. 378 p.

RODRÍGUEZ-SEIJO, A. et al. Chemical availability versus bioavailability of potentially toxic elements in mining and quarry soils. **Chemosphere**, [S.L.], v. 251, p. 126421, 2020.

SEGAT, J. C. et al. Disentangling the effects of the aqueous matrix on the potential toxicity of liquid pig manure in sub-tropical soils under semi-field conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 168, p. 457-465, 2019.

SENKONDO, Y. H.; SEMU, E.; TACK, F. M. G. Vertical Distribution of Copper in Copper-Contaminated Coffee Fields in Kilimanjaro, Tanzania. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [S.L.], v. 46, n. 10, p. 1187-1199, 2015.

SHATKIN, J. A. **Nanotechnology**: health and environmental risks. 2 ed. Nova York: CRC Press, 2013, 254 p.

SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.

SPURGEON, D. J.; HOPKIN, S. P. The effects of metal contamination on earthworm populations around a smelting works: quantifying species effects. **Applied Soil Ecology**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 147-160, 1996.

STANISLAWSKA-GLUBIAK, E.; KORZENIOWSKA, J. Fate of copper in soils from different fertilizer doses in relation to environmental risk assessment. **Polish Journal of Environmental Studies**, [S.L.], v. 27, n. 4, p. 1735-1741, 2018.

SWARTJES, F. A. et al. State of the art of contaminated site management in the Netherlands: policy framework and risk assessment tools. **Science of the Total Environment**, v. 427-428, p. 1-10, 2012.

ŚWIąTEK, Z. M.; VAN GESTEL, C. A. M.; BEDNARSKA, A. J. Toxicokinetics of zinc-oxide nanoparticles and zinc ions in the earthworm *Eisenia andrei*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 143, p. 151-158, set. 2017.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Guidance for Developing Ecological Soil Screening Levels, 2005.

VAN GESTEL, C. A. M. (Ed.). **Environmental Toxicology**: an open online textbook. Amsterdam: Vrije Universiteit Amsterdam, 2023, 863 p.

VEGA, F. A. et al. Influence of mineral and organic components on copper, lead, and zinc sorption by acid soils. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, [S.L.], v. 42, n. 14, p. 2167-2173, 2007.

WONG, J. W. Y. et al. Current developments in soil ecotoxicology and the need for strengthening soil ecotoxicology in Europe: results of a stakeholder workshop. **Environmental Sciences Europe**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 1-5, 2018.

XIAORONG, W.; MINGDE, H.; MINGAN, S. Copper fertilizer effects on copper distribution and vertical transport in soils. **Geoderma**, [S.L.], v. 138, n. 3-4, p. 213-220, 2007.

YUAN, X.; XUE, N.; HAN, Z. A meta-analysis of heavy metals pollution in farmland and urban soils in China over the past 20 years. **Journal of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 101, p. 217-226, 2021.

ZAKRZEWSKI, S. F. **Environmental Toxicology**. 3 ed. Nova York: Oxford University Press, 2002, 353 p.

ZANDI, P. et al. A review of copper speciation and transformation in plant and soil/wetland systems. **Advances in Agronomy**, [S.L.], p. 249-293, 2020.

3 CAPÍTULO I: O USO DA ECOTOXICOLOGIA NA DETERMINAÇÃO DOS EFEITOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM ORGANISMOS DA FAUNA EDÁFICA EM SOLOS BRASILEIROS – UM DIAGNÓSTICO

RESUMO

Do ponto de vista ecológico, o solo pode ser compreendido como um ecossistema rico e abundante, habitat de inúmeras espécies essenciais ao provimento dos serviços ambientais. Contudo, as atividades humanas têm exercido pressões significativas sobre esta biodiversidade, sendo necessário um entendimento mais amplo sobre os possíveis impactos na estruturação do ecossistema. Dentre os principais agentes motivadores da preocupação quanto à qualidade do solo, destacam-se os elementos-traço devido à sua capacidade deletéria e às inúmeras fontes emissoras. Deste modo, o presente capítulo teve por objetivo compilar e analisar criticamente informações sobre os efeitos dos elementos-traço em solos brasileiros, com o intuito de subsidiar informações para o desenvolvimento de pesquisas futuras em ecotoxicologia terrestre. Para tanto, o método para coleta de dados consistiu em uma pesquisa bibliográfica nas plataformas SCOPUS e Web of Science com as palavras-chave "(("Earthworm*" OR "Oligochaeta" OR "Enchytraeidae" OR "Enchytraeid" OR "Collembola" OR "Springtail") AND ("Metal*" OR "Copper" OR "Zinc") AND ("Tropical Soil" OR "Subtropical Soil" OR "Brazil" OR "Southern Hemisphere"))". Ao todo foram selecionadas trinta e sete publicações, das quais foram extraídas informações quanto à espécie química do contaminante; à localização e classificação dos solos avaliados; ao tipo de abordagem ecotoxicológica, isto é, se preditiva ou retrospectiva; e à espécie do bioindicador e ao endpoint empregados na avaliação ecotoxicológica. Os resultados indicaram uma baixa representatividade geográfica dos ensaios, com predomínio de avaliações nos Estados do Rio de Janeiro e de Santa Catarina, além de ausência de publicações com solos inseridos em importantes biomas brasileiros. Ademais, verificou-se também que estão sendo pouco exploradas as diferentes espécies de bioindicadores recomendados na avaliação ecotoxicológica por normas internacionais, além da ausência de estudos retrospectivos em áreas impactadas. Em suma, esse diagnóstico revela a urgente necessidade de explorar o emprego da ecotoxicologia para fins legais e regulatórios de forma holística e mais abrangente, pois somente assim serão cumpridos os objetivos elencados na Resolução do CONAMA nº 420/2009, que trata sobre a qualidade do solo.

Palavras-chave: Solo Tropical; Solo Subtropical; Metal; Legislação Ambiental; Serviços Ambientais.

ABSTRACT

From an ecological perspective, soil can be understood as a rich and abundant ecosystem, habitat for countless species essential to the provision of environmental services. However, human activities have exerted significant pressure on this biodiversity. Among the main agents motivating concerns regarding soil quality, trace elements stand out due to their harmful capacity and numerous emission sources. Therefore, this chapter aimed to compile and critically analyze information on the effects of trace elements in Brazilian soils, with the aim of providing information for the development of future research in terrestrial ecotoxicology. To this end, the data collection method consisted of a bibliographical search on the SCOPUS and Web of Science platforms with the keywords "(("Earthworm*" OR "Oligochaeta" OR "Enchytraeidae" OR "Enchytraeid" OR "Collembola" OR "Springtail") AND ("Metal*" OR "Copper" OR "Zinc") AND ("Tropical Soil" OR "Subtropical Soil" OR "Brazil" OR "Southern Hemisphere"))". A total of thirty-seven publications were selected from which information was extracted regarding the chemical species of the contaminant; the location and classification of the evaluated soils; the type of ecotoxicological approach, whether predictive or retrospective; and the bioindicator species and endpoint used in the ecotoxicological assessment. The results showed a poor geographic representation of the assessments, with a predominance of evaluations in the states of Rio de Janeiro and Santa Catarina, as well as an absence of publications involving soils from important Brazilian biomes. Furthermore, it was discovered that the different kinds of bioindicators recommended in ecotoxicological assessments by international standards have received little consideration, in addition to a lack of retrospective studies in impacted areas. In short, this diagnosis highlights the critical need to investigate the use of ecotoxicology for legal and regulatory purposes in a more holistic and comprehensive manner, as only by doing so will the objectives defined in the CONAMA no 420/2009 soil quality criteria be met.

Key-words: Tropical Soil; Subtropical Soil; Metal; Environmental Legislation; Environmental Services.

3.1 INTRODUÇÃO

O solo é produto das diferentes formas e intensidades de ocorrência de fenômenos de natureza química, física e principalmente biológica. Sua ampla funcionalidade é consequência das inúmeras interações que nele ocorrem, sobretudo às associadas à atividade dos organismos vivos, uma vez que os solos se constituem como um abundante reservatório da biodiversidade, dentro do qual as interatividades resultam na prestação de diversos serviços essenciais à vida na Terra (BARDGETT & PUTTEN, 2014). Aos seres humanos, a necessidade da conservação da biodiversidade do solo justifica-se devido à capacidade dos organismos edáficos de ditarem a quantidade e qualidade dos alimentos, de promoverem a ciclagem de nutrientes e o sequestro de carbono e, dentre outros aspectos, de atuarem no controle de pragas e doenças (WALL; NIELSEN; SIX, 2015).

No entanto, essa biodiversidade vem sendo severamente impactada ao longo dos anos devido ao desenvolvimento das atividades antrópicas, especialmente quando da ocorrência do desmatamento dos biomas, do uso indevido e crescente de produtos de proteção de plantas e do manejo inadequado de áreas agrícolas e de mineração (PRIMAVESI, 1986; CARSON, 2010). Assim sendo, a determinação das implicações oriundas da presença de contaminantes e a predição dos impactos da poluição sobre o constituinte biótico dos ecossistemas é condição indispensável na promoção da preservação ambiental.

Cabe salientar que os elementos-traço figuram dentre os principais motivadores da preocupação quanto do risco ao qual estão submetidos os ecossistemas, isto porque diversas são as implicações da sua presença acima dos teores naturais sobre uma ampla gama de organismos, como em minhocas (VAN GESTEL; BREEMEN; BAERSELMAN, 1993; NATAL-DA-LUZ et al., 2011), enquitreídeos (POSTHUMA et al., 1997; MENDES et al., 2022) e colêmbolos (SANDIFER & HOPKIN, 1996; GRUSS, 2022). Todavia, apesar dos relatos sobre os efeitos deletérios da poluição por elementos-traço em bioindicadores edáficos, diferenças nas características pedológicas, observadas entre diferentes tipos de solo, motivam a condução de novas avaliações, considerando, sobretudo, particularidades como textura, estrutura e o clima no qual se inserem (GARCÍA-LORENZO et al., 2009). Outro aspecto a ser levado em conta diz respeito à fonte emissora, isto porque os elementos-traço podem ser lançados no ambiente sob diferentes formas, isto é, como sais ou óxidos metálicos, ou ainda como uma matriz mista resultante da mistura de um ou mais elementos associados ou não a outros contaminantes (SEGAT et al., 2019). Deste modo, conforme observam Natal-da-Luz et al. (2011), ainda que os bioindicadores e *endpoints* sejam os mesmos, nem sempre os efeitos

relatados entre os estudos irão convergir para um mesmo resultado, isto pois inúmeras são as variáveis de influência.

Como a grande quantidade de trabalhos na área de ecotoxicologia tem como foco principal solos do hemisfério norte, malgrado o fato de que o Brasil contém em seus limites geográficos a maior parcela de importantes biomas terrestres, como a Floresta Amazônica, o Pantanal e a Mata Atlântica, o objetivo da presente revisão é o de reunir informações sobre os efeitos ecotoxicológicos dos elementos-traço em solos de clima tropical e subtropical, a fim de constatar, de forma crítica, dentre outros pontos, quais os principais solos, bioindicadores e *endpoints* avaliados. Além disso, o intuito pelo qual se calca esta revisão é o de, em nível nacional, fornecer informações acerca do estado da arte e das projeções futuras de trabalhos em ecotoxicologia, de modo que se possa melhor guiar os rumos dessa ciência em vista da sua incomensurável importância à gestão ambiental.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Coleta dos Dados

Num primeiro momento realizou-se uma pesquisa bibliográfica preliminar nas plataformas SCOPUS e Web of Science (WoS), com o intuito de avaliar o impacto dos elementos-traço nos principais organismos da fauna edáfica empregados em estudos ecotoxicológicos. Nesse sentido, preconizou-se trabalhos com bioindicadores cujos endpoints são descritos nas normas ISO (ISO, 2008; ISO, 2011; ISO, 2012a; ISO, 2012b; ISO 2014a; ISO, 2014b). Nesta etapa, a fim de identificar artigos de pesquisa que poderiam ser extraídos para obtenção dos dados, os termos de pesquisa foram "(("Earthworm*" OR "Oligochaeta" OR "Enchytraeidae" OR "Enchytraeid" OR "Collembola" OR "Springtail") AND ("Metal*") AND ("Tropical Soil" OR "Subtropical Soil" OR "Brazil"))". Como boa parte dos trabalhos selecionados indicava em seus resumos a ocorrência dos termos "Copper" e "Zinc", elementostraço estes que são objetos da avaliação dos capítulos subsequentes desta tese, optou-se pela sua inclusão numa segunda rodada de busca na literatura científica, bem como do termo "Southern Hemisphere". Assim sendo, as palavras-chave escolhidas foram "(("Earthworm*" OR "Oligochaeta" OR "Enchytraeidae" OR "Enchytraeid" OR "Collembola" OR "Springtail") AND ("Metal*" OR "Copper" OR "Zinc") AND ("Tropical Soil" OR "Subtropical Soil" OR "Brazil" OR "Southern Hemisphere"))". Ao todo, as plataformas SCOPUS e WoS retornaram, consecutivamente, 57 e 96 artigos científicos. Destes, após avaliação dos resumos de cada trabalho, foram selecionados 35 (SCOPUS) e 34 (WoS) publicações, das quais 32 estavam presentes em ambas as plataformas (Apêndice A).

3.2.2 Relevância e Critérios de Seleção

Para inclusão nessa revisão, estabeleceram-se os seguintes critérios: (1) os trabalhos deveriam avaliar o efeito dos elemento-traço em bioindicadores em solos brasileiros; (2) os bioindicadores deveriam ser invertebrados edáficos — organismos como plantas, microrganismos e animais aquáticos não fazem parte do escopo desta revisão; (3) os estudos, de alguma forma, deveriam relacionar a contaminação e/ou poluição do solo à presença de elementos-traço, estivessem estes em suas formas inorgânicas, como sais ou óxidos, ou numa matriz de composição mista; e (4) as respostas ante à presença do elemento-traço deveriam ser medidas sobre parâmetros agudos (como a letalidade ou a resposta de fuga do bioindicador) ou crônicos (inibição da reprodução). Foram também avaliados estudos que trabalharam com espécies que não são citadas nas normas ISO, desde que fossem atendidos todos os critérios aqui descritos.

3.2.3 Elementos-Traço

Todas as publicações selecionadas trabalharam com algum elemento-traço. Todavia, diversos trabalhos avaliaram o efeito do elemento numa matriz mista, tal como dejetos suínos, sedimentos de dragagem em áreas potencialmente contaminadas, lodos de estações de tratamento de efluentes etc. Deste modo, embora o efeito individual do elemento-traço não tenha sido determinado, sua influência, ainda que indireta, sob parâmetros ecotoxicológicos fora avaliada. Cabe destacar que esta escolha se deu essencialmente devido ao fato de que muitos poluentes são lançados no ambiente na forma de misturas ou por não ser possível avaliar a ocorrência de efeitos deletérios de um único elemento-traço em áreas com histórico de contaminação, tal como ocorre com rios e lagos que recebem inapropriadamente cargas de efluentes domésticos ou industriais.

3.2.4 Organização Geral dos Dados Coletados

Quando possível a identificação, foram extraídos os seguintes parâmetros de cada estudo: (1) espécie química e natureza – se orgânico, inorgânico ou matriz composta - do

contaminante avaliado; (2) localização de cada solo avaliado, em nível de estado e de município (quando descritas as coordenadas geográficas); (3) abordagem ecotoxicológica, isto é, se preditiva ou retrospectiva (diagnóstica); (4) espécie dos bioindicadores empregados nas avaliações; (5) tipo de solo, segundo a classificação da *Soil Taxonomy* (SOIL SURVEY STAFF, 1999); e (6) *endpoint*. Como por vezes foram avaliados mais de um bioindicador e/ou tipo de solo dentro da mesma publicação, optou-se pela confecção de gráficos e quadros que elucidassem tais ocorrências. Por exemplo, se um estudo avaliou os efeitos de um elemento-traço sobre a reprodução de dois organismos em dois diferentes tipos de solo, então, pôde-se extrair quatro parâmetros de avaliação.

3.3 RESULTADOS

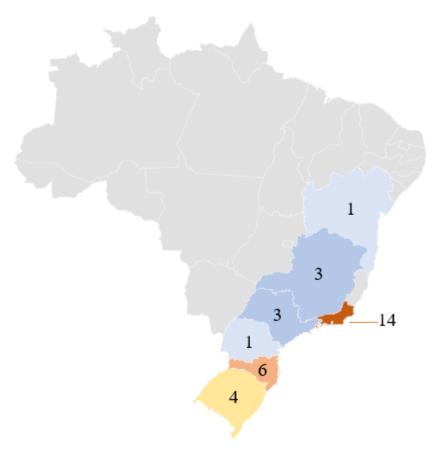
Em posse dos dados já organizados fora possível avaliar o histórico de investigação dos efeitos dos contaminantes em solos brasileiros. Ao todo, dentre os 37 artigos selecionados para os fins desta redação, 6 investigaram os efeitos de contaminantes de natureza orgânica em cuja composição há a ocorrência de um ou mais elementos-traço; 14 avaliaram a contaminação do solo por compostos inorgânicos, isto é, na forma de sais ou óxidos; e 17 investigaram efeitos em matrizes compostas por uma mistura de elementos tanto na forma orgânica quanto inorgânica.

Estes resultados indicam que grande parte dos trabalhos têm por intuito avaliar a ocorrência da poluição considerando subprodutos das atividades antrópicas, com especial destaque aos efluentes urbanos domésticos. De fato, registra-se em nível global crescente preocupação quanto do lançamento de contaminantes emergentes nos ecossistemas, uma vez que sua complexa constituição matricial é capaz de impactar severamente a biota em magnitudes ainda não tão bem compreendidas (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020). Nesse sentido, destaca-se que o cobre e o zinco estão entre os elementos-traço aos quais atribuiu-se, ao longo dos resultados e discussões dos achados, a parcela mais significativa dos efeitos registrados. Tal ocorrência se dá, muito possivelmente, devido à presença destes elementos numa ampla gama de contaminantes de interesse ambiental, haja vista que boa parte das publicações objetivou identificar as implicações de fertilizantes orgânicos e de efluentes urbanos em bioindicadores edáficos.

A fim de categorizar os principais solos avaliados, os dados foram classificados segundo a localização do solo-teste em nível estadual, de forma que pôde-se constatar maior incidência de investigações no Estado do Rio de Janeiro (Figura 5). Nesse sentido, destaca-se aqui a pouca

quantidade de trabalhos em solos do Estado de Minas Gerais, este que fora severamente impactado na última década devido ao rompimento de barragens de rejeito de minério (FREITAS et al., 2019). Estas observações representam uma grande lacuna na compreensão do estado dos ecossistemas e indicam a urgente necessidade da condução de avaliações ecotoxicológicas, de modo que os planos de recuperação das áreas contaminadas considerem a qualidade do solo como condição também associada às funções ecológicas prestadas pelos organismos da fauna do solo.

Figura 5 – Ocorrência de trabalhos no Brasil em função da localização de coleta do solo avaliado.



Da totalidade de trabalhos avaliados (n = 37), cinco não descreveram o local de coleta dos solos em nível estadual. Elaborado pelo Autor (2024).

Conforme esperado, devido à sua maior ocorrência em nível Brasil, os solos mais amplamente investigados foram os Oxisols (n = 17), seguidos pelos Ultisols (n = 8), Entisols (n = 6), Chernozems (n = 5), Inceptisols e Podzols (n = 2) e Vertisols e Alfisols (n = 1). Infelizmente, alguns solos avaliados (n = 10) não foram classificados pelos autores.

Dentre os Oxisols, a maior incidência de trabalhos fora observada no Estado do Rio de Janeiro (n = 8), denotando o quão pouco distribuída em termos geográficos têm sido as

avaliações em ecotoxicologia. Ora, se são os Oxisols os solos mais representativos do Brasil (SANTOS, 2018), a sua investigação deveria, em tese, ser mais bem distribuída entre os estados; embora, não esteja aqui se considerando as motivações para a escolha de outros solos, como observado, por exemplo, para o Estado de Santa Catarina, onde dos sete solos avaliados três são Entisols (Figura 6).

Outro aspecto de relevante interesse diz respeito à carência de publicações nos estados do norte, centro-oeste e nordeste (embora tenha-se avaliado um Vertisol na Bahia), isto porque biomas como a Floresta Amazônica, o Pantanal e a Caatinga estão quase que em sua totalidade compreendidos nessas regiões. Dessa forma, é imperativo chamar a atenção quanto à importância de se preservar estes biomas, uma vez que desempenham papel de extrema relevância na dinâmica climática, bem como na manutenção de diversas atividades essenciais à subsistência da economia brasileira.

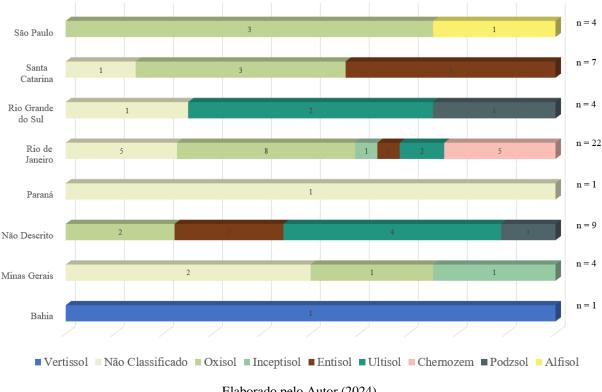


Figura 6 – Quantidade e tipo de solos avaliados em cada estado brasileiro.

Elaborado pelo Autor (2024).

Quanto às abordagens ecotoxicológicas, a grande maioria dos trabalhos objetivou investigar efeitos preditivos (n = 31), dentre os quais foram executadas avaliações quanto à letalidade (n = 23); inibição da reprodução (n = 23); e da ocorrência de comportamento de fuga (n = 12), sendo a espécie de minhoca *Eisenia andrei* o principal bioindicador empregado. Não obstante, e em termos gerais, isto é, considerando tanto as avaliações preditivas quanto retrospectivas, outros organismos da fauna edáfica foram também avaliados (Quadro 3).

Embora organismos como enquitreídeos (Enchytraeus spp.) e colêmbolos (Folsomia candida) sejam recomendados em avaliações ecotoxicológicas (ISO, 2014a; ISO, 2014b), sua utilização tem sido pouco explorada em nível Brasil. Nesse sentido, salienta-se que a multifuncionalidade do solo é condição atrelada não só às atividades de um grupo específico da fauna, mas de toda a cadeia trófica, deste modo o emprego de organismos cujas funções ecológicas compreendam diferentes processos deve ser mais bem explorado.

Quadro 3 – Quantidade de avaliações verificadas entre as publicações em função do endpoint

e da espécie de bioindicador da qualidade do solo avaliada.

Espécie	Endpoint	Número de Avaliações
E. andrei	Letalidade	24
	Reprodução	18
	Fuga	13
E. fetida	Letalidade	1
	Reprodução	1
	Fuga	0
P. corethrurus	Letalidade	2
	Reprodução	1
	Fuga	1
E. crypticus	Letalidade	2
	Reprodução	6
	Fuga	0
F. candida	Letalidade	4
	Reprodução	11
	Fuga	2
P. minuta	Letalidade	2
	Reprodução	2
	Fuga	2

Elaborado pelo Autor (2024).

DISCUSSÃO 3.4

Dentre as diversas aplicações cabíveis à ecotoxicologia, a identificação de áreas contaminadas e o estabelecimento de níveis ecológicos seguros para o lançamento de substâncias no ambiente merecem destaque. Os resultados aqui apresentados ilustram um cenário um tanto quanto preocupante, haja vista a baixa representatividade geográfica dos ensaios e a pouca produção científica no que se refere às finalidades elencadas na Resolução

do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009). Por outro lado, os dados trazidos destacam várias questões essenciais no contexto da avaliação da contaminação do solo e das águas subterrâneas no Brasil e permitem a determinação de um prognóstico que, se não condizente com a necessidade da proteção dos ecossistemas, pode ser revertido com o desenvolver de uma consciência ambiental focada na mudança da forma como os órgãos governamentais e os setores produtivos se comportam.

Em relação aos bioindicadores mais utilizados nos ensaios ecotoxicológicos identificados por esta revisão, a minhoca *Eisenia andrei* destaca-se pelo número de avaliações em que foi empregada. De fato, em nível mundial esta parece ser a espécie mais estudada devido ao seu histórico ecotoxicológico, isto é, o maior conhecimento em relação à sua sensibilidade e a alta relevância ecológica dos oligoquetas na manutenção da saúde do solo. Não obstante, os resultados chamam a atenção quanto a pouca utilização de outros bioindicadores, inclusive de outras famílias inseridas na subclasse dos oligoquetas, como por exemplo os enquitreídeos. A problemática quanto ao que está posto diz respeito a pouca representatividade ecológica de se avaliar uma única espécie, uma vez que os organismos da fauna do solo apresentam uma estreita relação de dependência, seja pelas transformações que provocam no ambiente ou por constituírem fonte de alimento (ENVIRONMENT AGENCY, 2022). Neste sentido é crucial reconhecer que a diversificação dos bioindicadores pode oferecer uma compreensão mais abrangente dos efeitos dos contaminantes em diferentes níveis tróficos e processos ecológicos, permitindo, de tal modo, uma avaliação holística dos riscos e um planejamento intervencionista mais consistente.

Ademais, a pouca participação dos colêmbolos na parcela dos trabalhos selecionados para os fins desta redação indica outra grande contrariedade: ora, se se propõe identificar o risco é necessário que se compreenda os meandros da sua extensão, isto é, quais os grupos biológicos estão sendo prejudicados: excluir os artrópodes desta equação representa uma alta probabilidade de se subestimar o problema. Some-se a isso o fato de serem os artrópodes os principais organismos-alvo de diferentes moléculas empregadas nas lavouras para o controle de pragas e doenças, sendo imperativa a necessidade de se protegerem determinados grupos. De acordo com Joimel et al. (2022), os colêmbolos estão entre os grupos da fauna mais sensíveis a uma ampla variedade de pesticidas e, por serem mais próximos morfologicamente dos insetos do que estes das minhocas, deveriam ter seu uso mais amplamente difundido nos ensaios ecotoxicológicos. Do contrário, tanto os objetivos elencados na ARE quanto o estabelecimento de níveis ecológicos seguros para as substâncias ambientalmente relevantes não atenderão ao disposto no Artigo 3º da Resolução do CONAMA nº 420 (BRASIL, 2009).

Outro aspecto de suma relevância diz respeito à representatividade geográfica do conteúdo amostrado. Isto porque os resultados indicam uma concentração de estudos em regiões com maior desenvolvimento econômico e ocorrência de grupos de pesquisa em ecotoxicologia (NIVA et al., 2017), como os estados do Rio de Janeiro e de Santa Catarina, em detrimento de outras regiões, especialmente a Norte, Centro-Oeste e Nordeste do Brasil. Esta pouca representatividade pode limitar a compreensão do risco e de seus impactos em diferentes biomas e condições edafoclimáticas e dificultar o acesso a um meio ambiente ecologicamente equilibrado, essencial ao provimento de água e outros recursos naturais, às populações inseridas nas regiões central e setentrional do Brasil. Além de quê, não se pode ignorar a escassez de avaliações em solos inseridos no bioma Floresta Amazônica. Esta observação é extremamente alarmante se for encarada sob uma ótica ecológica, pois não se sabe ao certo a magnitude dos impactos humanos na dinâmica dos ecossistemas edáficos amazônicos. Nesse sentido, é crucial que o leitor rememore a ocorrência das práticas de garimpo e de grilagem de terras aos quais os ecossistemas brasileiros têm sido submetidos ao longo das últimas décadas. Essas atividades além de ilustrarem um quadro de ineficiente fiscalização ambiental culminam na deterioração do meio ambiente, especialmente devido à contaminação do solo e da água por elementos-traço altamente tóxicos (SONTER et al., 2017; MESTANZA-RAMÓN et al., 2023).

Chama também a atenção a pouca quantidade de estudos performados em solos do Estado de Minas Gerais, especialmente após terem ocorrido nos anos de 2015 e 2019 rompimentos em barragens de rejeitos de mineração que culminaram numa hecatombe ecológica sem precedentes datados em nível nacional (FERNANDES et al., 2016; ROTTA et al., 2020). Essa lacuna aqui identificada ilustra uma grave ameaça à saúde humana porque não se sabe ao certo quais os efeitos da contaminação sobre o constituinte biótico do ecossistema terrestre. Por outro lado, avaliações químicas e ecotoxicológicas focadas na determinação da qualidade da água do Rio Doce, cuja bacia hidrográfica fora a mais severamente impactada, elucidam em partes a proporção dos danos. Num estudo conduzido por Gabriel et al. (2020) foi possível verificar em sedimentos coletados no estuário do Rio Doce a ocorrência de concentrações de elementos-traço acima do background geoquímico; além de terem sido constatados efeitos adversos provocados pela bioacumulação de arsênio, cromo e mercúrio em diferentes espécies de peixes. Os autores puderam ainda observar que a concentração desses elementos está acima dos limites seguros permissíveis para ingestão humana. Consoante ao que está posto, Aguiar et al. (2020) verificaram incremento na biodisponibilidade de cobre, chumbo, níquel e zinco nos sedimentos da plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce. Estes resultados acendem um alerta quanto a magnificação trófica dos elementos-traço e os riscos à saúde humana. Contudo, as incertezas quanto ao estado qualitativo dos ecossistemas terrestres só serão sanadas quando do desenvolvimento de avaliações ecotoxicológicas retrospectivas com bioindicadores da qualidade do solo. Sendo esta, portanto, uma urgente necessidade que requer a atenção dos órgãos ambientais responsáveis pelo monitoramento e gestão da área impactada.

Nesta perspectiva, embora não se possa afirmar qual das abordagens ecotoxicológicas é a mais apropriada para a realidade brasileira, é necessário que se faça um julgamento crítico quanto ao delineamento experimental e os objetivos dos trabalhos aqui analisados. Como a grande maioria das publicações teve por intuito a determinação dos efeitos potenciais dos contaminantes, isto é, uma abordagem preditiva, a conclusão lógica que se pode obter é a de que os grupos de pesquisa em nível nacional estão mais focados na obtenção prévia de informações acerca da toxicidade dos contaminantes. Isto sob uma óptica regulatória representa um alento no que diz respeito ao atendimento dos Artigos 3º e 9º da Resolução do CONAMA nº 420 (BRASIL, 2009). Nesse sentido, é louvável que se reconheça a relevância destas avaliações para que se estabeleçam práticas preventivas de proteção do solo, de modo que se garanta a manutenção da sua funcionalidade. Ademais, é indispensável frisar que a construção de uma sociedade mais sustentável e resiliente só é possível a partir do estabelecimento de bases sólidas que permitam o entendimento mais assertivo da capacidade deletéria dos subprodutos antrópicos. Por outro lado, a baixa quantidade de publicações com um viés retrospectivo leva ao entendimento de que a pesquisa ecotoxicológica no Brasil, de fato, não está focada na construção de diagnósticos de áreas já impactadas. Essa constatação é um impeditivo relevante ao cumprimento das etapas elencadas no Artigo 23, que trata dos procedimentos e ações de investigação e gestão de áreas contaminadas, da referida resolução do CONAMA (BRASIL, 2009).

Por óbvio, não se pode ignorar as dificuldades inerentes a cada uma das abordagens, contudo, as limitações não devem suprimir o ímpeto humano em solucionar problemas capazes de deteriorar a saúde dos ecossistemas terrestres, visto a sua relevância no provimento dos serviços ambientais. Não se engane o leitor, todavia, em pensar que estas são críticas à forma como os grupos de pesquisa estão trabalhando o tema, quando pelo contrário: estes são apontamentos quanto à necessidade de expandir as aplicações da ecotoxicologia no cenário nacional. Isto porque explorar diferentes abordagens ecotoxicológicas pode compensar as limitações individuais de cada método e fornecer uma avaliação mais precisa dos riscos. Para tanto, é essencial ampliar as frentes de atuação e estabelecer parcerias com os diferentes agentes

públicos, uma vez que a responsabilidade pelo meio ambiente é compartilhada, conforme enuncia o *caput* do Artigo 225 da Constituição Federal Brasileira (BRASIL, 1988).

Por conseguinte, devido à vasta extensão territorial do Brasil uma ampla diversidade de tipos de solo está presente em seu território, sendo os Latossolos (*Oxisols*) os mais predominantes (SANTOS, 2018). Assim, já se esperava que este fosse o solo mais explorado nos ensaios ecotoxicológicos. No entanto, é crucial que os efeitos da contaminação sejam avaliados em diferentes tipos de solo, dado que apresentam uma considerável variação de características capazes de influenciar a dinâmica dos elementos-traço no ambiente. Por essa razão, alguns estados brasileiros têm direcionado seus órgãos ambientais na busca pela definição de valores orientadores. Tais avaliações são fundamentais para o desenvolvimento de políticas econômicas que estejam alinhadas às melhores práticas ambientais, isto é, que considerem os limites do ecossistema. Contudo, ações neste sentido ainda são escassas ao se considerar as dimensões do país, sendo necessário, a fim de contornar este problema, um esforço mais significativo e abrangente por parte dos governos estaduais. Por ser esta uma tarefa custosa em termos temporais é altamente vantajoso que os estados que ainda não deram início a avaliação dos efeitos da contaminação em seus solos o façam o quanto antes.

Comparar a quantidade de dados obtidos para solos europeus com a atual realidade brasileira pode ser imprudente, todavia, estabelecer objetivos alcançáveis, tal como feito na década de 1980 na Holanda (SWARTJES et al., 2012), é uma obrigatoriedade de um país comprometido com a qualidade de vida da sua população. Dito isto, cabe considerar que parte dos trabalhos avaliados teve como foco investigar o estado ambiental de áreas impactadas, por este motivo não se pode fazer juízo quanto a escolha dos solos, uma vez que isto independe de escolhas arbitrárias. Contudo, algumas publicações sequer descreveram o solo utilizado nos ensaios ecotoxicológicos, embora algumas características químicas tenham sido apontadas. Isto cria uma certa confusão, ainda que não se esteja julgando os motivadores de cada uma das publicações, pois a classificação do solo é indispensável para uma adequada interpretação dos resultados. Como a ciência tem entre os seus objetivos a construção de alicerces sólidos para o desenvolvimento de políticas públicas, a descrição do solo e das suas características tende a corroborar com a criação de planos mais robustos de mitigação dos impactos e de fiscalização de potenciais poluidores.

Em síntese, os dados revelam a complexidade e a urgência do desenvolvimento da ecotoxicologia terrestre em nível nacional. A pouca representatividade geográfica, a falta de diversificação dos bioindicadores e a escassez de avaliações retrospectivas em áreas impactadas são desafios que demandam a atenção e o engajamento de diversos setores da sociedade. Nesse

sentido, é imperativo que se avance em direção a uma avaliação holística e proativa que promova não só práticas de prevenção, mas também a restauração dos ecossistemas afetados pelas atividades humanas. Ademais, o delineamento e a adoção de políticas públicas com vistas ao desenvolvimento sustentável devem se sustentar em bases científicas sólidas, possíveis somente por meio de esforços colaborativos entre os ecotoxicologistas, haja vista as aplicações práticas dessa ciência em países cuja saúde do solo é vista como um aspecto crucial para que se atinjam os objetivos elencados pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) para o desenvolvimento sustentável (PÉREZ-ESCAMILLA, 2017). É sabido, contudo, que os investimentos públicos devem estimular os grupos de pesquisa a desenvolverem trabalhos no campo da ecotoxicologia. Outrossim, o financiamento das pesquisas deve também contar com a participação colaborativa dos setores produtivos, visto que o estabelecimento de parcerias com a comunidade científica tende a fortalecer práticas mais condizentes com as necessidades de proteção ambiental.

3.5 CONCLUSÕES

A análise aqui apresentada evidencia os principais desafios e lacunas no desenvolvimento da ecotoxicologia terrestre no contexto brasileiro. Os principais aspectos críticos identificados foram a baixa representatividade geográfica dos estudos, a escassa diversificação dos bioindicadores e a ausência de avaliações retrospectivas em áreas impactadas.

Reconhecer esses desafios é crucial para o desenvolvimento de práticas que contribuam com a construção de um futuro sustentável, à medida que países com práticas consolidadas em ecotoxicologia têm avançado na implementação de políticas públicas alinhadas às necessidades de preservação dos ecossistemas terrestres. No Brasil, embora exista legislação específica para a determinação da qualidade do solo e gestão de áreas contaminadas, a aplicação da ecotoxicologia para estes fins ainda é incipiente. Tal constatação é preocupante, visto que a maioria dos estudos avaliados não teve por objetivo determinar valores orientadores ou a realização de análises retrospectivas. Essa realidade ressalta a urgente necessidade de melhor explorar a ecotoxicologia para embasar políticas ambientais mais eficazes, como as de recuperação de áreas degradadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, V. M. C. et al. Bioavailability and ecological risks of trace metals in bottom sediments from Doce River continental shelf before and after the biggest environmental disaster in Brazil: the collapse of the Fundão dam. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 272, p. 111086, 2020.

ALEXANDRINO, R. C. S. et al. Lead acetate ecotoxicity in tropical soils. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 1029-1042, 2021.

ALVES, M. L. et al. Influence of ZnO Nanoparticles and a Non-Nano ZnO on Survival and Reproduction of Earthworm and Springtail in Tropical Natural Soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 43, e0180133, 2019.

ALVES, P. R. L. et al. Ecotoxicological impact of arsenic on earthworms and collembolans as affected by attributes of a highly weathered tropical soil. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 14, p. 13217-13225, 2016.

ANTONIOLLI, Z. I. et al. Metais pesados, agrotóxicos e combustíveis: efeito na população de colêmbolos no solo. **Ciência Rural**, [S.L.], v. 43, n. 6, p. 992-998, 2013.

BARDGETT, R. D.; PUTTEN, W. H. Belowground biodiversity and ecosystem functioning. **Nature**, [S.L.], v. 515, n. 7528, p. 505-511, 2014.

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Presidência da República, Brasília, DF, 2023. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm. Acesso em: 20 de março de 2024.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 249, 2009.

BUCH, A. C. et al. Ecotoxicity of mercury to *Folsomia candida* and *Proisotoma minuta* (Collembola: isotomidae) in tropical soils. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 127, p. 22-29, 2016.

BUCH, A. C. et al. Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: impact on earthworms. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 589, p. 222-231, 2017a.

BUCH, A. C. et al. Mercury critical concentrations to *Enchytraeus crypticus* (Annelida: oligochaeta) under normal and extreme conditions of moisture in tropical soils - reproduction and survival. **Environmental Research**, [S.L.], v. 155, p. 365-372, 2017b.

BUCH, A. C. et al. Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 403, p. 123852, 2021.

CARSON, R. **Primavera Silenciosa**. São Paulo: Gaia, 2010. 327 p.

CESAR, R. et al. Influence of the properties of tropical soils in the toxicity and bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended lands. **Environmental Earth Sciences**, [S.L.], v. 66, n. 8, p. 2281-2292, 2012.

CESAR, R. et al. Ecotoxicidade e Biodisponibilidade de Metais em Solos Impactados por Rejeitos Industriais em Queimados, RJ, Brasil. **Geociências**, [S.L], v. 32, n. 4, p. 600-610, 2013.

CESAR, R. et al. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological effects on earthworms. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S.L.], v. 186, n. 3, p. 1487-1497, 2014.

CESAR, R. et al. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological evaluation based on bioassays with springtails and enchytraeids. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 22, n. 4, p. 2916-2924, 2015a.

CESAR, R. et al. Disposição continental de sedimentos de dragagem em solos tropicais: avaliação do risco ecológico de metais baseada em bioensaios com organismos aquáticos e edáficos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 181-189, 2015b.

CESAR, R. et al. Deposition of gold mining tailings in tropical soils: metal pollution and toxicity to earthworms. **Journal Of Soils and Sediments**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 547-558, 7 2022.

CHIOCHETTA, C. G. et al. Abandoned coal mining sites: using ecotoxicological tests to support an industrial organic sludge amendment. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 20, n. 11, p. 7656-7665, 2012.

CLASEN, B. et al. *Eisenia andrei* Behavioral and Antioxidative Responses to Excess of Copper in the Soil. **Water, Air and Soil Pollution**, [S.L.], v. 232, n. 11, 232, 2021.

DUARTE, A. P. et al. Earthworm (*Pontoscolex corethrurus*) survival and impacts on properties of soils from a lead mining site in Southern Brazil. **Biology And Fertility of Soils**, [S.L.], v. 50, n. 5, p. 851-860, 2014.

ENVIRONMENT AGENCY. United Kingdom Environment Agency. **Scientific Report** – **ShARE id 26 (revised)**. Derivation and use of soil screening values for assessing ecological risks, 2022.

FERNANDES, G. W. et al. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. **Natureza & Conservação**, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 35-45, 2016.

FERREIRA, A. R. L. et al. Potencial Tóxico de Sedimentos Dragados das Baías de Sepetiba e da Guanabara (RJ) em Cenário de Disposição em Latossolo. **Geociências**, [S.L.], v. 39, n. 04, p. 1141-1151, 2020.

FREITAS, C. M. et al. Da Samarco em Mariana à Vale em Brumadinho: desastres em barragens de mineração e saúde coletiva. **Cadernos de Saúde Pública**, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 1-7, 2019.

GABRIEL, F. Â. et al. Contamination and oxidative stress biomarkers in estuarine fish following a mine tailing disaster. **Peerj**, [S.L.], v. 8, n. 28, e10266, 2020.

GARCÍA-LORENZO, M. L. et al. Ecotoxicological evaluation for the screening of areas polluted by mining activities. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 18, n. 8, p. 1077-1086, 2009.

GRUSS, I. et al. Collembola reduce their body sizes under arsenic contamination in the soil – Possible use of new screening tool in ecotoxicology. **Ecological Indicators**, [S.L.], v. 142, p. 109185, 2022.

HONSCHA, L. C. et al. Bioassays for the evaluation of reclaimed opencast coal mining areas. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 28, n. 21, p. 26664-26676, 2021.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11268-1**. Soil quality: Effects of pollutants on earthworms – Part 1: Determination of acute toxicity to *Eisenia fetida/Eisenia andrei*, 2012a.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11268-2**. Effects of pollutants on earthworms – Part 2: Determination of effects on reproduction to *Eisenia fetida/Eisenia andrei*, 2012b.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11267**. Soil quality: Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants, 2014a.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 16387**. Soil quality: Effects of contaminants on Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.) – Determination of effects on reproduction, 2014b.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 17512-1**. Soil quality: Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behaviour – Part 1: Test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*), 2008.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 17512-2**. Soil quality: Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behaviour – Part 2: Test with collembolans (*Folsomia candida*), 2011.

JOIMEL, S. et al. Collembola are Among the Most Pesticide-Sensitive Soil Fauna Groups: a meta-analysis. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 41, n. 10, p. 2333-2341, 2022.

KEDE, M. et al. Evaluation of Mobility, Bioavailability and Toxicity of Pb and Cd in Contaminated Soil Using TCLP, BCR and Earthworms. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 11528-11540, 2014.

MACCARI, A. P. et al. Ecotoxicological effects of untreated pig manure from diets with or without growth-promoting supplements on *Eisenia andrei* in subtropical soils. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 29, n. 44, p. 66705-66715, 2022.

MARTINS, M. R. R.; ZANATTA, M. C. K.; PIRES, M. S. G. Sustainable agricultural use of sewage sludge: impacts of high Zn concentration on *Folsomia candida*, *Enchytraeus crypticus*, *Lactuca sativa*, and *Phaseolus vulgaris*. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S. l.], v. 195, n. 359, 2023.

MENDES, L. A. et al. Co-Exposure of Nanopolystyrene and Other Environmental Contaminants - Their Toxic Effects on the Survival and Reproduction of *Enchytraeus crypticus*. **Toxics**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 193, 2022.

MESSIAS, T. G.; ALVES, P. R. L.; CARDOSO, E. J. B. N. Are the Brazilian prevention values for copper and zinc in soils suitable for protecting earthworms against metal toxicity? **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 14, p. 40641-40653, 2023.

MESTANZA-RAMÓN, C. et al. Human health risk assessment due to mercury use in gold mining areas in the Ecuadorian Andean region. **Chemosphere**, [S.L.], v. 344, p. 140351, 2023.

MONTE, C. et al. Spatial variability and seasonal toxicity of dredged sediments from Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil): acute effects on earthworms. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 34, p. 34496-34509, 2018.

NATAL-DA-LUZ, T. et al. Toxicity to *Eisenia andrei* and *Folsomia candida* of a metal mixture applied to soil directly or via an organic matrix. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 74, n. 6, p. 1715-1720, 2011.

NIVA, C. C. et al. Soil Ecotoxicology in Brazil is taking its course. **Environmental Science** and Pollution Research, [S.L], v. 23, p. 11363-11378, 2016.

OGLIARI, A. J. et al. Magnesium oxide nanoparticles and their ecotoxicological effect on edaphic organisms in tropical soil. **Journal of Applied Toxicology**, [S.L.], v. 42, n. 4, p. 553-569, 2021.

PARENTE, C. E. T. et al. Fluoroquinolone-contaminated poultry litter strongly affects earthworms as verified through lethal and sub-lethal evaluations. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 207, p. 111305, 2021.

PEREIRA, P. C. G. et al. Lethal and sub-lethal evaluation of Indigo Carmine dye and byproducts after TiO2 photocatalysis in the immune system of *Eisenia andrei* earthworms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 143, p. 275-282, 2017.

PÉREZ-ESCAMILLA, R. Food Security and the 2015–2030 Sustainable Development Goals: from human to planetary health. **Current Developments in Nutrition**, [S.L.], v. 1, n. 7, p. e000513, 2017.

POSTHUMA, L. et al. Single and Joint Toxic Effects of Copper and Zinc on Reproduction of *Enchytraeus crypticus* in Relation to Sorption of Metals in Soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 38, n. 2, p. 108-121, 1997.

PRIMAVESI, A. **Manejo Ecológico do Solo**: a agricultura em regiões tropicais. 9. ed. São Paulo: Nobel, 1986. 549 p.

RAMIRES, M. F. et al. Enzyme assays and toxicity of pig abattoir waste in *Eisenia andrei*. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 260, p. 113928, 2020.

RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, [S.L.], v. 6, p. 179-193, 2020.

REMPEL, S. et al. Toxicity effects of magnesium oxide nanoparticles: a brief report. **Matéria** (**Rio de Janeiro**), [S.L.], v. 25, n. 4, 2020.

RESENDE, A. P. O. et al. Ecotoxicological risk assessment of contaminated soil from a complex of ceramic industries using earthworm *Eisenia fetida*. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, [S.L.], v. 81, n. 20, p. 1058-1065, 2018.

ROTTA, L. H. S. et al. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, [S.L.], v. 90, p. 102119, 2020

SALES JUNIOR, S. F. et al. Lethal and long-term effects of landfill leachate on *Eisenia andrei* earthworms: behavior, reproduction and risk assessment. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 285, p. 112029, 2021.

SANDIFER, R. D.; HOPKIN, S. P. Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *Folsomia candida* Willem, 1902 (Collembola) in a standard laboratory test system. **Chemosphere**, [S.L.], v. 33, n. 12, p. 2475-2486, 1996.

SANTOS, H. G. (ed.). **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília: EMBRAPA, 2018. 356 p.

SEGAT, J. C. et al. Ecotoxicological evaluation of swine manure disposal on tropical soils in Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 122, p. 91-97, 2015.

SEGAT, J. C. et al. Disentangling the effects of the aqueous matrix on the potential toxicity of liquid pig manure in sub-tropical soils under semi-field conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 168, p. 457-465, 2019.

SEGAT, J. C. et al. Increasing level of liquid pig manure reduces *Eisenia andrei* and *Enchytraeus crypticus* reproduction in subtropical soils. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 10687, 2020.

SIMÕES, B. F. et al. Ecotoxicity test as an aid in the determination of copper guideline values in soils. **Ciência Rural**, [S.L.], v. 50, n. 6, 2020.

SOIL SURVEY STAFF. **Soil Taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2. ed. [S.L]: United States Department of Agriculture, 1999. 886 p.

SONTER, L. J. et al. Mining drives extensive deforestation in the Brazilian Amazon. **Nature Communications**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 1013, 2017.

SOROLDONI, S. et al. Antifouling paint particles in soils: toxic impact that goes beyond the aquatic environment. **Ecotoxicology**, [S.L.], n. 30, p. 1161-1169, 2021.

SWARTJES, F. A. et al. State of the art of contaminated site management in the Netherlands: policy framework and risk assessment tools. **Science of the Total Environment**, v. 427-428, p. 1-10, 2012.

VAN GESTEL, C. A. M.; BREEMEN, E. M. D.; BAERSELMAN, R. Accumulation and elimination of cadmium, chromium and zinc and effects on growth and reproduction in *Eisenia andrei* (Oligochaeta, Annelida). **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 134, p. 585-597, 1993.

VEZZONE, M. et al. Ecotoxicological evaluation of dredged sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon (Rio de Janeiro State, Brazil) using bioassays with earthworms and collembolans. **Environmental Earth Sciences**, [S.L.], v. 77, n. 21, 743, 2018.

VEZZONE, M. et al. Technogenic deposits formed from dredged sediments deposition: toxic effects on earthworms. **Journal of Soils and Sediments**, [S.L.], v. 20, n. 11, p. 3994-4006, 2020.

WALL, D. H.; NIELSEN, U. N.; SIX, J. Soil biodiversity and human health. **Nature**, [S.L.], v. 528, n. 7580, p. 69-76, 2015

APÊNDICE A
ARTIGOS CUJOS DADOS FORAM CONSULTADOS PARA OS FINS DESSE CAPÍTULO

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Alexandrino et al. (2021)	This study aimed to evaluate AcPb toxicity on three standard species of soil invertebrates and two plant species using ecotoxicology tests.	Ecotoxicology
Alves et al. (2016)	This study assessed the impacts of doses of sodium arsenate on the reproduction of earthworms (<i>Eisenia andrei</i>) and collembolans (<i>Folsomia candida</i>).	Environmental Science and Pollution Research
Alves et al. (2019)	This study aimed to evaluate the effect of applying, in tropical natural soil, different contents of nanoparticles of zinc oxide (NPs-ZnO) and non-nano zinc oxide (ZnO) on soil pH and on the survival and reproduction rates of earthworms (<i>Eisenia andrei</i>) and springtails (<i>Folsomia candida</i>) through standardized ecotoxicological tests.	Revista Brasileira de Ciência do Solo
Antoniolli et al. (2013)	The aim of this research was to evaluate the collembola development in soils with different levels of heavy metals, fuels and pesticides, in laboratory conditions.	Ciência Rural
Buch et al. (2016)	This study evaluated behavioral, acute and chronic effects of Hg(II) spiked in soils for Collembola aiming to predict effects of mercury atmospheric deposition in forest tropical soils to order of auxiliary scientifically indecisions of ecological risk assessments (ERA) and of risk management of contaminated sites.	Ecotoxicology and Environmental Safety

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Buch et al. (2017a)	The following study was undertaken to assess the potential impact of mercury contamination in tropical forest soils on earthworms, both in situ (from atmospheric deposition) and ex-situ in the laboratory (spiking), using two earthworm species.	Science of the Total Environment
Buch et al. (2017b)	The goal of this study was to obtain Hg critical concentrations under normal and extreme conditions of moisture in tropical soils to <i>Enchytraeus crypticus</i> to assess if climate change may potentiate their acute and chronic toxicity effects.	Environmental Research
Buch et al. (2021)	This study is based on the principle of a triad approach for ecological risk assessment, gathering data (<i>a priori</i>) of three mains lines of evidence: chemical (pedogeochemical characterization), ecological (indirect estimates from potential ecological risk indexes) and ecotoxicological (test batteries with Collembola) in 18 areas affected by mine tailings from a dam collapse (southeastern Brazil).	Journal of Hazardous Materials
Cesar et al. (2012)	This paper proposes the investigation of the potential bioavailability of contaminants in tropical soils treated with different doses of sewage sludge, using distinct bioassays with earthworms (<i>Eisenia andrei</i>).	Environmental Earth Sciences
Cesar et al. (2013)	O presente trabalho trata da avaliação da ecotoxicidade e da biodisponibilidade potencial de metais pesados em solos superficiais (Queimados, RJ) como subsídio ao entendimento dos riscos associados à saúde da fauna edáfica e aquática local.	Geociências

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Cesar et al. (2014)	The present study aims to (1) make a preliminary assessment of the effects associated with the disposal of dredged sediments (predominantly contaminated with metals) in tropical soils to edaphic fauna using survival, metal bioaccumulation, and avoidance behavior of earthworms as endpoints and (2) to evaluate the adequacy of the concentration limits of metals established by Brazilian law for dredged sediment disposal and soil quality.	Environmental Monitoring and Assessment
Cesar et al. (2015a)	The present work aims to evaluate the ecotoxicity of the same dredged sediment using two tropical soils (representative of two soil classes) that were used in the previous preliminary ecotoxicological evaluation (Cesar et al. 2014) to prepare gradients of sediment doses to be used in bioassays with <i>E. crypticus</i> and <i>F. candida</i> .	Environmental Science and Pollution Research
Cesar et al. (2015b)	O presente trabalho objetiva a avaliação da ecotoxicidade potencial associada à disposição continental de sedimentos de dragagem em dois tipos de solos tropicais, com base na determinação de metais e na execução de bioensaios agudos com microcrustáceos aquáticos (<i>Daphnia similis</i>) e oligoquetas terrestres (<i>Eisenia andrei</i>), e de ensaios crônicos com as algas clorofíceas (<i>Pseudokirchneriella subcapata</i>).	Engenharia Sanitária e Ambiental
Cesar et al. (2022)	This study proposes the ecotoxicological evaluation of flotation and cyanidation tailings derived from gold mining industry taking into account a dam breaking scenario and deposition of these tailings in soils.	Journal of Soil and Sediments
Chiocheta et al. (2012)	The main objective of this study was to evaluate the ecotoxicity potential of (1) a soil dumped as coal waste, (2) an industrial organic sludge, and (3) combinations of soil and industrial sludge.	Environmental Science and Pollution Research

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Clasen et al. (2021)	The aim of the current study is to determine the toxicological effects of different Cu doses on the biomass, reproduction, and biochemical responses of earthworm species <i>Eisenia andrei</i> .	Water, Air & Soil Pollution
Duarte et al. (2014)	The present study was undertaken to evaluate the survival, growth, and cast production and changes in chemical and physical properties of casts of the tropical endogeic earthworm <i>Pontoscolex corethrurus</i> kept in soils contaminated with Pb.	Biology and Fertility of Soils
Ferreira et al. (2020)	This work proposes the ecotoxicological evaluation of dredged sediments from the mouth of Saco do Engenho (Sepetiba bay, RJ), Meriti River (Guanabara Bay, RJ) and Sao Francisco Channel (Sepetiba bay, RJ) in scenario of disposal in ferralsols.	Geociências
Honscha et al. (2021)	This study aimed to use bioassays (single and multispecies) with organisms from different trophic levels to assess soil quality in reclaimed coal mining areas.	Environmental Science and Pollution Research
Kede et al. (2014)	The objective of the present study was to assess the effect of two different sources of phosphate on metals immobilization in a soil contaminated with Pb and Cd, followed by the extraction of the same metals by vetiver grass (<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)), as a complementary technique for soil remediation. The study also assessed the toxicity posed by the contaminated soil to the earthworm species <i>Eisenia andrei</i> .	International Journal of Environmental Research and Public Health

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Maccari et al. (2022)	This study aimed to evaluate the effects of untreated pig manure from diets incorporating growth-promoting supplements (antibiotics and Zn oxide) on the survival and reproduction of <i>Eisenia andrei</i> earthworms.	Environmental Science and Pollution Research
Martins et al. (2023)	The objectives of this study were to evaluate the toxicity of different groups of organisms when exposed to Zn combined with a native Brazilian soil (Red Oxisol).	Environmental Monitoring and Assessment
Messias et al. (2023)	The main objectives of the presented study were (1) to define the toxic (mortality and reproduction effects and bioaccumulation potential of Cu and Zn (pseudototal and available fractions) to earthworms <i>Eisenia andrei</i> in artificial and field tropical soils and (2) to check if the Brazilian PV values are suitable to protect the earthworm exposure to Cu and Zn in tropical field soils.	Environmental Science and Pollution Research
Monte et al. (2018)	This work aimed to evaluate spatial variability and seasonal toxicity of dredged sediments from the Guanabara Bay. To achieve to this purpose, dredged sediments were mixed with a ferralsol sample (a representative tropical soil class) to prepare gradients of sediment doses to be used in acute bioassays with <i>Eisenia andrei</i> .	Environmental Science and Pollution Research
Ogliari et al. (2021)	The aim of this study was to evaluate the ecotoxicological potential of magnesium (Mg ²⁺) added via magnesium oxide nanoparticles (MgO-NPs), magnesium oxide (MgO), and magnesium nitrate hexahydrate (Mg[NO ₃] ₂ .6H ₂ O) incubated over time in tropical soil on earthworms (<i>Eisenia andrei</i>), springtails (<i>Folsomia candida</i>), and enchytraeids (<i>Enchytraeus crypticus</i>).	Journal of Applied Toxicology

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Parente et al. (2020)	The aim of the present study was to evaluate the potential toxicity of Fluoroquinolone-contaminated poultry litter in <i>Eisenia andrei</i> earthworms.	Ecotoxicology and Environmental Safety
Pereira et al. (2017)	This study aimed to evaluate Indigo Carmine toxicity to soil organisms using the earthworm <i>Eisenia andrei</i> as a model-organism and also verify the efficiency of advanced oxidative processes in reducing its toxicity to these organisms.	Ecotoxicology and Environmental Safety
Ramires et al. (2020)	The aim of this study was to determine the effects of fresh pig abattoir waste and waste after stabilization processes on <i>Eisenia andrei</i> through tests of avoidance behavior, acute toxicity and chronic toxicity.	Environmental Pollution
Rempel et al. (2020)	This work was carried out to contribute with information about the potential effects of NPs-MgO considering the lack of toxicity data on the edaphic fauna, particularly <i>Eisenia andrei</i> worms, considered a bio-indicator organism of soil quality and model for toxicity studies with nanoparticles.	Revista Matéria
Resende et al. (2018)	The aim of this study was to determine ecotoxicological parameters for biomonitoring of environmental risk of native soils from a ceramic industrial area that had been contaminated with cadmium (Cd) and chromium (Cr) by using the earthworm <i>Eisenia fetida</i> .	Journal of Toxicology and Environmental Health

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Sales Junior et al. (2021)	The aim of this study was to assess, for the first time, acute, chronic and behavioral effects of landfill leachate in <i>Eisenia andrei</i> earthworms.	Journal of Environmental Management
Segat et al. (2015)	This study evaluated the effects of the addition of increasing concentrations of swine manure on four tropical soil types(Ultisol, Oxisol, Entisol and TAS) on the survival, reproduction, and avoidance behavior of <i>Eisenia andrei</i> , with the objective of determining the highest secure deposition doses for swine manure that will not affect earthworms in soils.	Ecotoxicology and Environmental Safety
Segat et al. (2020)	The objective of this study was to evaluate the effect of liquid pig manure application on the reproduction of <i>Eisenia andrei</i> earthworms and <i>Enchytraeus crypticus</i> enchytraeids in two subtropical soils predominant in pig production areas in southern Brazil (Entisol and Nitosol).	Nature Scientific Reports
Simoes et al. (2020)	The objective of this research was to evaluate the ecotoxicity of copper in two natural soils in the state of Rio de Janeiro, a Haplic Planosol (sandy) and a Red Yellow Argisol (medium texture), to verify if the values established by the legislation offer protection to the soil fauna.	Ciência Rural
Soroldoni et al. (2021)	This study investigated the effects of exposure to soils containing APPs on the mortality, biomass, and reproductive performance of the earthworm <i>Eisenia andrei</i> .	Ecotoxicology
Vezzone et al. (2018)	This paper aims to perform an ecotoxicological assessment of dredged sediments from Rodrigo de Freitas lagoon in a scenario of their disposal in Brazilian soils, as well as to evaluate the influence of soil properties in the toxicity.	Environmental Earth Sciences

Afiliação	Objetivo principal (ipsis litteris)	Revista científica
Vezzone et al. (2020)	This work examines the ecotoxicological effects on earthworms exposed to technogenic deposits formed from the deposition of dredged sediments from an urban tropical lagoon. Such evaluation supports the understanding of the ecological effects derived from dredged sediments in the tropics, as well as the influence of soil properties in the toxicity.	Journal of Soils and Sediments

Elaborado pelo Autor (2023).

4 CAPÍTULO II: EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS SUBTROPICAIS POR COBRE NA CAPACIDADE REPRODUTIVA DE BIOINDICADORES DA FAUNA DO SOLO

RESUMO

O cobre é um elemento-traço essencial que desempenha um papel fundamental na saúde do solo. Em concentrações adequadas, é vital para o metabolismo animal, vegetal e microbiológico. No entanto, a contaminação do solo por cobre pode resultar efeitos adversos significativos, pois o elemento passa a ser tóxico aos organismos edáficos. Fontes comuns de contaminação incluem o uso excessivo de fertilizantes e pesticidas, bem como as atividades industriais e de mineração. A fauna do solo, composta por uma ampla variedade de organismos, incluindo os enquitreídeos e os colêmbolos, desempenha papel crucial na manutenção da saúde e da fertilidade do solo. Estes organismos são responsáveis, dentre outros processos, pela fragmentação e decomposição da matéria orgânica e pela ciclagem de nutrientes. Deste modo, o presente capítulo teve por objetivo investigar a magnitude dos efeitos da contaminação por cobre em dois solos subtropicais, um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico e um Latossolo Vermelho Distrófico retrático, na capacidade reprodutiva de dois importantes grupos da fauna do solo. Para tanto, foram executados ensaios com as espécies de enquitreídeos Enchytraeus crypticus, E. bigeminus e E. dudichi e de colêmbolos Folsomia candida, Proisotoma minuta e Sinella curviseta. O cobre fora adicionado junto ao solo a partir do sal de cloro CuCl₂ e as doses nominais do contaminante foram consoante o grupo biológico avaliado, isto é, para as avaliações com os enquitreídeos foram de 25, 50, 75, 150, 300 e 600 mg kg⁻¹ e de 60, 120, 240, 480, 720 e 1080 mg kg⁻¹ para os colêmbolos. Todo o procedimento metodológico fora baseado nas recomendações de normas da International Organization for Standardization (ISO). Todas as avaliações contaram também com um tratamento controle, isto é, livre de contaminação. Após o período experimental, foram contabilizados em cada unidade experimental os organismos adultos e os juvenis presentes. Foram então calculadas, segundo modelos de regressão não-linear, as concentrações de efeito em 20% (CE₂₀) e 50% (CE₅₀) da reprodução das espécies. Os resultados foram submetidos aos testes de normalidade dos dados (p > 0.05) e de homogeneidades das variâncias (p > 0.05). As médias do número de juvenis contabilizados foram comparadas ao tratamento controle pelo teste de Dunnett (p ≤ 0.05). A verificação quanto a diferença na sensibilidade dos organismos entre os solos avaliados ocorreu segundo o emprego do teste de Behrens-Fisher ($p \le 0.05$). Os resultados revelam que o cobre é, de fato, capaz de reduzir a capacidade reprodutiva de todos os organismos em função do aumento da sua concentração e do solo avaliado. Nesse sentido, o Argissolo se destacou por apresentar os menores valores de CE_{20} e de CE_{50} para todos os organismos avaliados. O fator que explica esta aferição está muito provavelmente correlacionado às suas propriedades químicas, especialmente o teor de matéria orgânica. O organismo mais sensível fora o enquitreídeo E. bigeminus tanto no Latossolo ($CE_{20} = 58,24 \text{ mg kg}^{-1}$; $CE_{50} = 155,07 \text{ mg kg}^{-1}$) quanto no Argissolo ($CE_{20} = 30,10 \text{ mg kg}^{-1}$; $CE_{50} = 90,61 \text{ mg kg}^{-1}$). Já a o colêmbolo S. curviseta demonstrou ser uma das espécies mais resistentes, dado que as CE₂₀ foram de 230,33 mg kg⁻¹, no Latossolo, e de 135,68 mg kg⁻¹, no Argissolo. Contudo, as maiores CE_{50} (= 525,88 mg kg⁻¹ no Latossolo e 414,89 mg kg-1 no Argissolo) foram obtidas para a espécie P. minuta. Ao comparar as diferentes CE_x com resultados de estudos conduzidos com solos artificiais ou de clima temperado, observou-se que os efeitos da contaminação não são compatíveis, visto a influência das características pedológicas na dinâmica do cobre. Deste modo, enfatiza-se a necessidade da execução de ensaios com solos tropicais e subtropicais além destes aqui avaliados a fim de melhor compreender os possíveis riscos aos quais os ecossistemas terrestres brasileiros estão sujeitos.

Palavras-chave: Ecotoxicologia Terrestre; Enquitreídeos; Colêmbolos; Concentrações de Efeito.

ABSTRACT

Copper is an essential trace element that plays a fundamental role in soil health. In satisfactory concentrations, it is vital for animal, plant, and microbial metabolism. However, soil contamination by copper can result in significant adverse effects, as the element becomes toxic to soil organisms. Common sources of contamination include the excessive use of fertilizers and pesticides, as well as industrial and mining activities. The soil fauna, comprising a wide variety of organisms, including enchytraeids and springtails, plays a crucial role in maintaining soil health and fertility. These organisms are responsible for processes such as the fragmentation and decomposition of organic matter and nutrient cycling. Direct copper toxicity can reduce their reproductive rates and even lead to mortality, impacting the abundance and diversity of soil fauna. The measurement of contamination effects is conducted through ecotoxicology, a field widely explored in Northern Hemisphere countries such as those in Europe. In Brazil, despite being home to the world's greatest biodiversity and being one of the leading agricultural producers, ecotoxicological studies on different soils, representative of important productive regions, are still scarce. This represents a significant limitation for agricultural management and the establishment of pollution prevention plans. Therefore, the present chapter aimed to investigate the magnitude of copper contamination effects on two subtropical soils, an Oxisol and an Ultisol, on the reproductive capacity of two important soil fauna groups. The hypothesis investigated was that copper toxicity data from evaluations with temperate climate soils or artificial soils are not compatible with the effects of contamination in subtropical soils. To this end, tests were conducted with enchytraeid species Enchytraeus crypticus, E. bigeminus, and E. dudichi, and springtails species Folsomia candida, Proisotoma minuta, and Sinella curviseta. Copper was added to the soil using CuCl2 salt, with nominal contaminant doses depending on the biological group assessed: 25, 50, 75, 150, 300, and 600 mg kg⁻¹ for enchytraeids, and 60, 120, 240, 480, 720, and 1080 mg kg⁻¹ for springtails. The entire methodological procedure was based on recommendations from the International Organization for Standardization (ISO). All evaluations also included a control treatment. After the experimental period, adult and juvenile organisms present in each experimental unit were counted. Effect concentrations for 20% (EC₂₀) and 50% (EC₅₀) reductions in species reproduction were calculated using nonlinear regression models. Results were subjected to normality tests (p > 0.05) and homogeneity of variance tests (p > 0.05). Means of the counted juveniles were compared to the control treatment using Dunnett's test ($p \le 0.05$). The sensitivity differences of organisms between the evaluated soils were verified using the Behrens-Fisher test ($p \le 0.05$). Results reveal that copper indeed reduces the reproductive capacity of all organisms as its concentration increases in the evaluated soils. In this context, the Ultisol presented the lowest EC₂₀ and EC₅₀ values for all organisms. This finding is likely correlated with its chemical properties, especially the organic matter content. The most sensitive organism was the enchytraeid E. bigeminus in both the Oxisol (EC₂₀ = 58,24 mg kg⁻¹; $EC_{50} = 155,07$ mg kg⁻¹) and the Ultisol ($EC_{20} = 30,10$ mg kg⁻¹; $EC_{50} = 90,61$ mg kg⁻¹). Conversely, the springtail S. curviseta proved to be one of the most resistant species, with EC₂₀ values of 230,33 mg kg⁻¹ in the Oxisol and 135,68 mg kg⁻¹ in the Ultisol. However, the highest EC₅₀ (= 525,88 mg kg⁻¹ in Oxisol and 414,89 mg kg⁻¹ in Ultisol) were obtained for the species P. minuta. By comparing the different ECx values with results from studies conducted on artificial or temperate climate soils, it was observed that the contamination effects are not compatible, given the influence of pedological characteristics on copper dynamics. Thus, the necessity of conducting assays with tropical and subtropical soils beyond those evaluated here is emphasized to better understand the potential risks that Brazilian terrestrial ecosystems face.

Key-Words: Soil Ecotoxicology; Enchytraeids; Springtails; Effect Concentrations.

4.1 INTRODUÇÃO

A acumulação de elementos-traço no solo como consequência das atividades antrópicas representa uma série de riscos à saúde humana e ao equilíbrio dos ecossistemas terrestres. Esses riscos decorrem da exposição acima dos níveis seguros desses elementos, seja através da ingestão de alimentos, do contato dérmico direto ou da absorção por via respiratória de solo contaminado (NRIAGU & PACYNA, 1988; HOODA, 2010). Além disso, os impactos ambientais resultam das potenciais alterações na estabilidade ambiental causadas pela presença desses elementos em concentrações prejudiciais à homeostase do ecossistema. Alguns elementos-traço, contudo, apresentam importante função no metabolismo animal e vegetal devido à sua participação como constituintes proteicos ou cofatores enzimáticos em processos metabólicos essenciais (CANNAS et al., 2020). É indispensável destacar que apesar dos riscos significativos associados à acumulação de elementos-traço no solo, a compreensão de suas múltiplas interações com os sistemas biológicos é essencial para uma gestão ambiental mais eficaz.

Dentre os elementos-traço com maior relevância ambiental o cobre se destaca devido ao efeito deletério da contaminação na saúde humana e às inúmeras fontes antropogênicas, tais como a incorporação de dejetos animais em áreas agrícolas, para fins de fertilização do solo (XIONG et al., 2010; SEGAT et al., 2019), a aplicação de produtos de proteção de plana (PESCE et al., 2024) e as atividades de mineração (CASSELLA et al., 2007; COELHO et al., 2020). A pouca mobilidade do cobre no solo faz com que a sua acumulação ocorra geralmente nas camadas superiores devido às reações de adsorção à fração mineral e, em maior intensidade, à fração orgânica (STRAWN & BAKER, 2008; KABATA-PENDIAS, 2010). Como resultado, a riqueza e a abundância de diferentes espécies da fauna edáfica são severamente impactadas, levando ao desbalanço no provimento dos serviços ambientais (SERENI; GUENET; LAMY, 2022).

A legislação brasileira, na forma da Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009), vincula a qualidade do solo e das águas subterrâneas a valores de concentração de uma ampla gama de elementos-traço e outras substâncias químicas ambientalmente relevantes. O valor orientador de prevenção (VP) refere-se à concentração acima da qual existem riscos potenciais aos organismos que habitam o solo, servindo, deste modo, como norteador para a identificação de áreas contaminadas. Isto posto, cabe ressaltar que a toxicidade dos elementos-traço deve ser estimada em parâmetros biológicos, uma vez que a poluição é uma condição do entorno dos seres vivos, servindo as análises químicas e físicas como variáveis explicativas

associadas aos resultados da exposição ao agente estressor (PICADO et al., 2008). O conceito de poluição, conforme abordado por Crespo-Lopez (2022), encontra uma convergência significativa com a definição do VP, uma vez que aquela pode ser definida como a introdução de substâncias a níveis capazes de acarretar danos à saúde humana, à fauna e à flora. Essa sinergia entre os conceitos destaca a importância de estabelecer o VP como medida preventiva e mitigadora dos impactos da poluição por elementos-traço no solo.

Contudo, embora a referida resolução estabeleça VP nacional para o cobre é importante considerar as diferenças pedológicas entre os diversos tipos de solo encontrados no Brasil (MESSIAS; ALVES; CARDOSO, 2023). Essas variações denotam a necessidade premente de determinar VP específicos para cada um desses solos. Isto porque a complexidade dos solos brasileiros, influenciada por fatores como textura, composição mineral e pH, pode afetar significativamente a mobilidade, a biodisponibilidade e a toxicidade do cobre (ALLOWAY, 1995). Além disso, a problemática de adotar o VP estabelecido na já citada resolução reside também no fato de que este valor foi baseado exclusivamente em ensaios de fitotoxicidade (CETESB, 2005). Embora possa-se argumentar em contrário da possibilidade de obter VP específico para cada tipo de solo, visto que são muitas as possíveis variações nas características de solos inclusos numa mesma classe das 13 existentes no Brasil (SANTOS, 2018), o que representa uma desvantagem em termos temporais e regulatórios, a construção de uma base de dados acerca da toxicidade do cobre possibilitaria a normalização dos resultados e a obtenção de um VP mais condizente com a realidade. Diante disso, é fundamental considerar a adoção de abordagens mais abrangentes e atualizadas na definição dos VP, levando em conta as melhores práticas internacionais e os avanços científicos recentes, como os promovidos pela Agência Ambiental do Reino Unido (ENVIRONMENT AGENCY, 2022).

Nesse sentido, diferentes bioindicadores da fauna do solo têm sido amplamente utilizados na avaliação ecotoxicológica, bem como na determinação de valores orientadores por países cujo tema está bem estabelecido, isto é, nos que integram a União Europeia (ECHA, 2008), no Reino Unido (ENVIRONMENT AGENCY, 2022) e nos Estados Unidos da América (US EPA, 2005). Os organismos recomendados pelos órgãos de padronização incluem diferentes espécies de oligoquetas e de artrópodes, com destaque para as minhocas, enquitreídeos e colêmbolos, devido a sua já bem documentada sensibilidade a diferentes elementos-traço. Estes organismos são preteridos na avaliação do risco devido a relevância das suas funções ecológicas no provimento dos serviços ambientais. A exposição ao contaminante ocorre geralmente pelo contato dérmico com o solo contaminado ou pela ingestão de matéria

orgânica. Os parâmetros ecotoxicológicos avaliados geralmente consistem na medição dos efeitos da contaminação sobre parâmetros comportamentais (como na capacidade reprodutiva).

Em nível internacional os VP são conhecidos por diferentes terminologias, tal como *Soil Screening Values* (SSV) ou *Trigger Values*, contudo, a sua conceituação converge para uma mesma aplicação. Enquanto no Brasil o VP para o cobre é de 60 mg kg⁻¹ (BRASIL, 2009), nos Estados Unidos da América e no Reino Unido esse valor é de 80 mg kg⁻¹ e 35,1 mg kg⁻¹, respectivamente (US EPA, 2005; ENVIRONMENT AGENCY, 2022). Essa discrepância é consequência de uma multiplicidade de fatores, isto é, a disponibilidade de dados de toxicidade para diferentes organismos e às diferenças pedológicas entre os solos avaliados. Deste modo, considerando a necessidade de se avaliar a capacidade protetiva do VP disposto na Resolução do CONAMA nº 420/2009, a presente pesquisa objetivou avaliar por intermédio de ensaios de ecotoxicidade os efeitos da contaminação por cobre de dois solos subtropicais na capacidade reprodutiva das espécies de enquitreídeos *Enchytraeus crypticus*, *E. bigeminus* e *E. dudichi*, e dos colêmbolos *Folsomia candida*, *Proisotoma minuta* e *Sinella curviseta*. A hipótese testada foi a de que os dados de toxicidade do cobre oriundos de avaliações com solos de clima temperado ou com solo artificial não são compatíveis com os efeitos da contaminação em solos subtropicais.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Seleção e caracterização dos solos

Para os fins deste capítulo foram coletados dois solos naturais: um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico (floresta nativa: 28°23'24.0"S, 49°22'6.9"O) desenvolvido a partir do intemperismo de rochas sedimentares (arenito e siltito); e um Latossolo Vermelho Distrófico retrático (floresta nativa: 27°22'33.6"S, 51°05'27.6"O) oriundo de rochas basálticas. Ambos os solos são representativos de duas importantes mesorregiões do Estado de Santa Catarina onde as principais atividades econômicas envolvem a mineração e a suinocultura (BLANCO et al., 2020; IBGE, 2023). Importante destacar isto porque ambas as atividades constituem potenciais fontes emissoras de cobre no ambiente. As amostras foram coletadas na camada superior (0-0,2 m), em regiões sem interferência antrópica, secas ao ar, tamisadas em peneira de malha 2 mm, homogeneizadas manualmente e mantidas em temperatura ambiente até a execução dos ensaios. Os atributos químicos e texturais dos solos (Tabela 1) foram obtidos a partir da avaliação de uma amostra composta (n=3) pelos métodos descritos no Manual de

Métodos de Análise de Solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (TEIXEIRA, 2007) enquanto os teores totais de cobre e zinco foram determinados pelo método 3050B (US EPA, 2007).

Tabela 1 – Atributos químicos e texturais do Latossolo Vermelho Distrófico retrático (Latossolo) e do Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico (Argissolo) avaliados.

A4.:14.	Tipo de Solo		
Atributo	Latossolo	Argissolo	
pH _{H2O}	5,53	5,32	
pH_{KCl}	4,34	4,07	
Ca (cmol _c kg ⁻¹)	9,16	0,15	
Mg (cmol _c kg ⁻¹)	2,44	0,29	
K (cmol _c kg ⁻¹)	1,04	0,09	
Na (cmol _c kg ⁻¹)	0,23	0,25	
SB (cmol _c kg ⁻¹)	12,87	0,79	
Al (cmol _c kg ⁻¹)	4,69	8,84	
CTC _{Efetiva} (cmol _c kg ⁻¹)	17,56	9,63	
$H + Al (cmol_c kg^{-1})$	9,97	5,55	
T (cmol _c kg ⁻¹)	22,84	6,33	
V (%)	56,36	12,4	
$P (mg kg^{-1})$	6,14	3,56	
$COT (g kg^{-1})$	18,9	9,05	
Cu (mg kg ⁻¹)	155,06	8,41	
Zn (mg kg ⁻¹)	42,79	17,76	
Areia (g kg ⁻¹)	39	649	
Argila (g kg ⁻¹)	621	201	
Silte (g kg ⁻¹)	340	150	

SB: soma de bases; COT: carbono orgânico total; T: capacidade de troca catiônica em pH 7; V: saturação por bases.

Elaborado pelo Autor (2024).

4.2.2 Condições de cultivo dos organismos

As matrizes de colêmbolos e enquitreídeos, oriundas da coleção do Laboratório de Ecologia do Solo e Ecotoxicologia Terrestre (ECO Log/Tox) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CAV), foram mantidas em câmara incubadora a uma temperatura de 20 ± 2 °C e em fotoperíodo de 16 horas luz, conforme recomendação das normas ISO específicas para ensaios crônicos (ISO, 2014a; ISO, 2014b). O substrato para cultivo dos enquitreídeos foi

um solo artificial tropical (SAT), constituído por uma mistura de 75% de areia industrial fina (previamente desfaunada), 20% de argila caulinítica e 5% de fibra de coco (seca e tamisada em malha 2 mm), conforme recomendação de Garcia et al. (2004). O pH do SAT fora corrigido para 6,0 ± 0,5 por meio da adição de carbonato de cálcio (CaCO₃). Os colêmbolos, por sua vez, foram cultivados em um substrato composto por uma mistura de gesso, água e carvão ativado na proporção de 11:7:1. A umidade dos meios de cultivo fora mantida em cerca de 50% da capacidade de retenção de água (CRA) através da adição semanal de água deionizada. Os enquitreídeos foram alimentados duas vezes na semana com flocos de aveia fina devidamente autoclavados, a fim de evitar a contaminação das culturas por ácaros ou outros agentes externos. Enquanto isso, os colêmbolos receberam cerca de 5 mg de fermento biológico seco como alimento.

A sensibilidade dos organismos fora avaliada segundo o método proposto por Niemeyer et al. (2018). Cabe destacar que foram selecionados para a execução dos ensaios ecotoxicológicos somente indivíduos adultos e saudáveis, isto é, que não apresentassem comportamento anômalo e sinais visíveis de danos às estruturas morfológicas. Os critérios para seleção dos organismos estão descritos no tópico a seguir.

4.2.3 Delineamento experimental e ensaios ecotoxicológicos de reprodução

Foram realizados ensaios de reprodução seguindo as metodologias descritas nas normas ISO para ensaios crônicos com colêmbolos e enquitreídeos (ISO, 2014a; ISO, 2014b). Para tanto, as amostras de solo natural foram previamente desfaunadas através de ciclos de congelamento em temperaturas próximas a casa dos -20 °C seguidos de descongelamento a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C).

Os solos foram contaminados com concentrações crescentes de cobre distintas para cada um dos grupos da fauna avaliados (Tabela 2) através da adição de soluções salinas, as quais foram preparadas com água deionizada e cloreto de grau analítico (CuCl₂). As doses foram escolhidas baseadas no VP (60 mg kg⁻¹) constante na Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009) e em dados da literatura (POSTHUMA et al., 1997; LOCK & JANSSEN, 2002; AMORIM & SCOTT-FORDSMAND, 2012; MESSIAS; ALVES; CARDOSO, 2023). As diluições para cada dose foram preparadas com auxílio de frascos volumétricos em volumes que correspondessem a aproximadamente 50% da CRA de cada solo e as misturas (solo + solução) foram manualmente homogeneizadas em sacos plásticos. Para os tratamentos controles adicionou-se somente água

deionizada até que se atingisse 50% da CRA dos solos. O procedimento de contaminação foi feito individualmente para cada avaliação em função da espécie do bioindicador e do tipo de solo.

Os sacos plásticos contendo os solos contaminados e o controle foram selados e mantidos fechados por 7 dias para permitir que ocorresse o equilíbrio químico do contaminante com a solução. Essa adaptação da metodologia proposta por Fendorf, La Force e Li (2004) foi realizada após um ensaio preliminar de contaminação com duração de 30 dias, no qual não foram observadas alterações significativas no pH, monitorado a cada dois dias. Salienta-se, nesse sentido, que em avaliações com outros tipos de solo esse procedimento deve ser novamente executado devido às influências químicas no equilíbrio termodinâmico do contaminante.

Tabela 2 – Concentrações nominais do cobre (mg kg⁻¹) utilizadas nos testes de toxicidade crônica com enquitreídeos e colêmbolos em dois solos subtropicais.

Espécie	Concentração Nominal	
E. crypticus		
E. bigeminus	25, 50, 75, 150, 300 e 600	
E. dudichi		
F. candida		
P. minuta	60, 120, 240, 480, 720 e 1080	
S. curviseta		

Elaborado pelo Autor (2024).

A condução dos ensaios com enquitreídeos ocorreu segundo a adição de cerca de 20 g de peso seco do solo em frascos de vidro de forma cilíndrica (5 cm de diâmetro e 8 cm de altura) com tampa perfurada, aos quais fora também adicionado semanalmente aproximadamente 0,05 g de aveia fina, de modo que a alimentação dos organismos não fosse interrompida. Com o intuito de atender os pressupostos para validação dos ensaios, todos os tratamentos contaram com cinco réplicas (n = 5). A fim de performar as avaliações quanto da influência do contaminante na reprodução dos organismos, dez indivíduos foram selecionados segundo critérios para cada espécie, isto é, somente adultos de *E. crypticus* com clitelo bem definido (ISO, 2014b); e indivíduos das espécies *E. dudichi* e *E. bigeminus* não clitelados, com comprimento entre 0,5 e 15 mm (BANDOW, COORS, ROMBKE, 2013). A umidade do solo fora reajustada semanalmente através da adição de água deionizada e o fotoperíodo e a temperatura mantidos nas mesmas condições de cultivo (16 horas luz; 20°C ± 2). Ao final do período experimental de 21 dias, foram adicionados 5 mL de álcool absoluto, a fim de imobilizar os enquitreídeos e preservar as amostras; dez gotas de solução corante rosa bengala (1% m/v); e aproximadamente 50 mL de água destilada. Após o período de 48 horas, necessário para a coloração completa dos organismos, as amostras foram lavadas em peneira

de malha 125 μm e dispostas em bandejas para que, com auxílio de um estereomicroscópio, os organismos fossem contabilizados.

Os ensaios com colêmbolos, por sua vez, foram executados ao se adicionar 30 g de massa seca do solo em recipientes plásticos de forma cilíndrica (7,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura) com tampa devidamente perfurada para permitir a troca gasosa com o meio externo. Os organismos foram alimentados semanalmente com cerca de 2 mg de fermento biológico granulado e a umidade mantida em aproximadamente 50% da CRA pela aferição da massa e adição de água deionizada quando verificado decréscimo superior a 2% da massa total (recipiente + solo + água). Para as avaliações com as espécies F. candida e P. minuta, foram selecionados 10 indivíduos com idade entre 10 e 12 dias às unidades experimentais (u.e.). Já para o colêmbolo S. curviseta foram inoculados junto às u.e. 20 indivíduos, segundo adaptação proposta por Bandow et al. (2014). Os ensaios tiveram duração de 28 dias e ao final do período experimental foi adicionada água destilada e tinta para carimbo azulada às u.e. para os ensaios com a espécie F. candida. Embora o procedimento tenha sido o mesmo para P. minuta e S. curviseta, ao término dos ensaios não foi adicionado nenhum corante, uma vez que o exoesqueleto dessas espécies apresenta coloração que dificulta a sua identificação. Visto isto, fotos das u.e. foram capturadas com auxílio de câmera fotográfica Nikon Modelo D3200. Por conseguinte, os organismos (adultos e juvenis) foram contabilizados com auxílio do Software ImageJ 1.54d (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). Todos os tratamentos contaram com cinco réplicas (n = 5).

4.2.4 Análise dos dados

Os dados obtidos ao término dos bioensaios foram submetidos aos testes de normalidade de Shapiro-Wilk (p > 0,05), de homogeneidade de Bartlett (p > 0,05) e à análise de variância (*one-way* ANOVA, p \leq 0,05). As médias foram comparadas pelo teste de Dunnett (M < controle; p \leq 0,05) e os *outliers* identificados e removidos da avaliação estatística pelo teste de Grubbs (p \leq 0,05). Os valores de concentração do contaminante capazes de inibir em 20% e 50% a reprodução dos organismos (CE₂₀ e CE₅₀) foram estimados segundo modelos de regressão não-linear, escolhidos em observância ao comportamento dos dados (Tabelas 3). Por fim, os resultados de CE₂₀ e CE₅₀ foram submetidos ao teste de significância de Behrens-Fisher (p \leq 0,05) a fim de determinar se houve diferença entre os solos avaliados. Todos os testes foram performados com auxílio dos *Softwares* STATISTICA 10.0 (STATSOFT, 2011) e MS Excel.

Tabela 3 – Equações de entrada dos modelos de regressão não-linear no *Software* STATISTICA 10.0 para obtenção das variáveis de resposta CE₂₀ e CE₅₀ para as avaliações com cobre.

Modelo	Equação de regressão não-linear
	$ ext{CE}_{50}$
Logístico	$v2 = a/(1+(v1/x)^b)$
Exponencial	v2=a*exp(log((a-a*0.5-b*0.5)/a)*(v1/x))+b
Gompertz	$v2 = a*exp((log(0,5))*(v1/x)^b)$
	$ ext{CE}_{20}$
Logístico	$v2=a/(1+(0,2/0,8)*(v1/x)^b)$
Exponencial	v2=a*exp(log((a-a*0,2-b*0,8)/a)*(v1/x))+b
Gompertz	$v2=a*exp((log(0,8))*(v1/x)^b)$

v2: variável resposta; v1: concentração de exposição; a, t: valor de interseção do eixo y (resposta do controle); b: parâmetro de escala de ajuste da curva, estimado entre 1 e 4; x: concentração percentual de inibição da variável resposta.

Environment Canada (2007).

4.3 RESULTADOS

A mortalidade média nos tratamentos controle foi inferior a 20% para todas as avaliações performadas. O número médio de juvenis foi superior a 25 e 100 indivíduos para os ensaios com enquitreídeos e colêmbolos, respectivamente, com coeficiente de variação (CV) não excedendo 30%. Deste modo, todos os critérios de validação dispostos nas normas de padronização de ensaios ecotoxicológicos com colêmbolos e enquitreídeos foram atingidos (ISO, 2014a, ISO, 2014b). Ademais, para os ensaios com as espécies fragmentadoras, devido à impossibilidade de serem identificados os adultos ao final do período experimental, os resultados verificados foram consoantes ao disposto por Bandow, Coors e Rombke (2013). O teor de água nos tratamentos não foi significativamente diferente ($p \le 0,05$) quando comparada a umidade no início e ao final dos ensaios. Na Tabela 4 estão representados o número médio de juvenis nos tratamentos controle ao término dos ensaios de reprodução.

Tabela 4 – Número médio de juvenis (± desvio padrão) encontrados nos tratamentos controle ao término dos ensaios de reprodução para avaliações do efeito do cobre realizados com diferentes espécies de colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais.

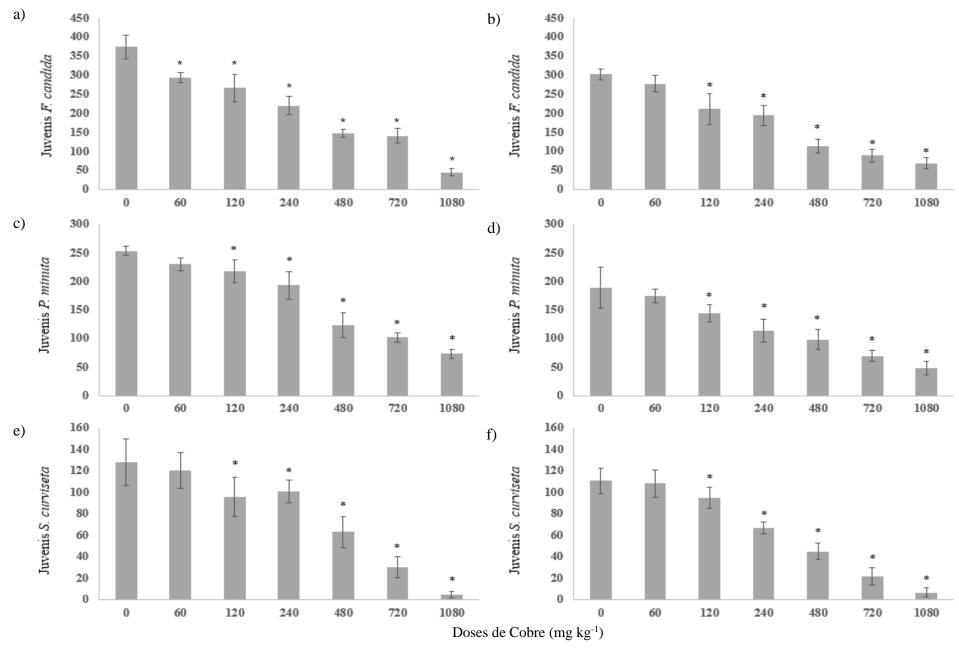
Egnásia	Número médio de juvenis no controle		
Espécie	Latossolo	Argissolo	
F. candida	375 ± 31	302 ± 14	
P. minuta	253 ± 8	189 ± 36	
S. curviseta	128 ± 22	111 ± 12	
E. crypticus	189 ± 7	135 ± 18	
E. dudichi	204 ± 12	160 ± 5	
E. bigeminus	288 ± 19	177 ± 8	

Elaborado pelo Autor (2024).

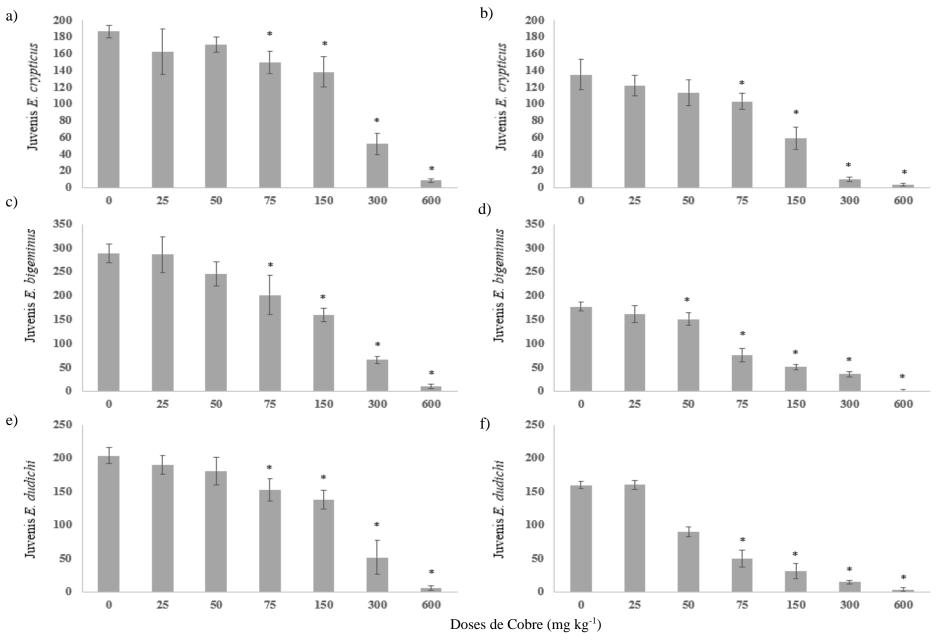
A reprodução dos colêmbolos foi afetada ($p \le 0,05$) nos dois solos avaliados (Figura 7). A redução no número de juvenis de F. candida foi observada a partir das doses de 120 mg kg⁻¹ no Argissolo e de 60 mg kg⁻¹ no Latossolo. Para as espécies P. minuta e S. curviseta, os efeitos observados ocorreram na dose de 120 mg kg⁻¹ em ambos os solos. Em termos gerais, os efeitos mais expressivos da contaminação para todas as espécies de colêmbolos avaliadas ocorreram no Argissolo, visto que os valores de CE_{20} e CE_{50} foram inferiores aos observados no Latossolo (Tabela 5). No que diz respeito à sensibilidade dos colêmbolos, baseado nos resultados de CE_{20} aqui apresentados para ambos os solos avaliados, pode-se inferir que a espécie mais afetada pela contaminação foi F. candida, seguida pelas espécies P. minuta e S. curviseta, respectivamente. Contudo, quando determinadas as CE_{50} , um desfecho diferente foi verificado, isto é, os organismos tiveram a redução na sua reprodução na seguinte ordem: F. candida > S. curviseta > P. minuta.

Todas as espécies de enquitreídeos foram também afetadas ($p \le 0.05$) pela contaminação dos solos por cobre (Figura 8). Os efeitos registrados tiveram início na dose de 75 mg kg⁻¹ para a espécie *E. crypticus* tanto no Argissolo quanto no Latossolo. Já para a espécie *E. bigeminus* fora observada redução significativa nas doses de 50 mg kg⁻¹ no Argissolo e de 75 mg kg⁻¹ no Latossolo. Os impactos sobre a reprodução da espécie *E. dudichi* foram verificados, para ambos os solos avaliados, a partir da dose de 75 mg kg⁻¹. A exemplo do ocorrido para os colêmbolos, os efeitos mais expressivos para os enquitreídeos também foram observados no Argissolo, já que os valores das CE_{20} e CE_{50} foram menores que no Latossolo. No que diz respeito à sensibilidade dos enquitreídeos, a espécie fragmentadora *E. bigeminus* fora a mais severamente impactada pela contaminação em ambos os solos avaliados, seguida pelas espécies *E. dudichi* e *E. crypticus*, respectivamente. Este comportamento foi observado tanto nos resultados de CE_{20} quanto de CE_{50} .

Foi constatado pelo teste estatístico de Behrens-Fisher ($p \le 0.05$) que os enquitreídeos foram mais sensíveis à contaminação no Argissolo. Para os colêmbolos, contudo, não fora verificada diferença significativa entre os solos (Tabela 5).



^{*} indicam diferença estatística significativa (p ≤ 0,05) pelo teste de Dunnett. (¬) Indicam o desvio padrão. Dose 0 indica o tratamento-controle (livre de contaminação). Elaborado pelo Autor (2024).



^{*} indicam diferença estatística significativa (p ≤ 0,05) pelo teste de Dunnett. (¬) Indicam o desvio padrão. Dose 0 indica o tratamento-controle (livre de contaminação). Elaborado pelo Autor (2024).

Tabela 5 – Concentração de cobre capaz de inibir em 20% (CE_{20}) e 50% (CE_{50}) a reprodução dos colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais. Parênteses indicam o intervalo de confiança (limites inferiores e superiores) ($p \le 0.05$).

Egnásia		Solo		
Espécie		Latossolo	Argissolo	
	CE ₂₀			
F. candida		$163,04 (114,14 - 211,95)^{e}$	$95,49 (53,7 - 137,28)^{lo}$	
P. minuta		$179,89 (122,83 - 236,94)^{lo}$	$106,63 (42,17 - 171,08)^{lo}$	
S. curviseta		$230,33 (126,63 - 334,03)^g$	$135,68 (87,18 - 187,17)^g$	
E. bigeminus*		$58,24 (35,99 - 80,50)^g$	$30,10 (16,03-44,17)^g$	
E. dudichi*		$89,24 (62,20 - 116,26)^g$	$53,55 (41,67 - 65,43)^{lo}$	
E. crypticus*		$127,05 (92,77 - 161,32)^g$	$67,13 (47,17 - 87,08)^g$	
	CE50			
F. candida		384,96 (304,00 – 465,92) ^e	$332,71 (254,98 - 410,44)^{lo}$	
P. minuta		525,88 (445,24 – 606,51) ^{lo}	$414,89 (287,67 - 542,12)^{lo}$	
S. curviseta		469,96 (371,22 – 568,69) ^g	349,68 (288,99 – 410,36) ^g	
E. bigeminus*		$155,07 (125,59 - 184,55)^g$	90,61 (69,60 – 111,62) ^g	
E. dudichi*		$198,20 (168,94 - 227,45)^g$	$104,90 (90,84 - 118,95)^{lo}$	
E. crypticus*		$232,10(202,85-261,36)^g$	$136,13 (115,60 - 156,65)^g$	

^{*} indicam diferença significativa (calculada pelo teste de Behrens-Fisher ($p \le 0.05$)) entre as CE_x obtidas nos diferentes solos para uma mesma espécie. Letras sobrescritas indicam o modelo de regressão empregado: ^e para exponencial; ^{lo} para logístico; e ^g para Gompertz.

Elaborado pelo Autor (2024).

4.4 DISCUSSÃO

A compreensão dos efeitos da contaminação dos solos subtropicais por cobre é crucial para o estabelecimento de planos de gestão de áreas contaminadas e o desenvolvimento de políticas públicas voltadas à proteção dos ecossistemas terrestres brasileiros. Dado que a grande maioria das avaliações de natureza ecotoxicológica são oriundas de ensaios com solos do hemisfério norte, os resultados apresentados tendem a contribuir no entendimento dos efeitos deletérios do cobre no compartimento biológico de solos subtropicais, incluindo a possibilidade de estabelecer valor orientador de prevenção (VP) específico para o Estado de Santa Catarina. Isto posto, cabe ressaltar que embora exista em nível nacional VP para o cobre, diferenças pedológicas entre diferentes tipos de solo motivam a condução de estudos ecotoxicológicos adicionais. Além disso, essa pesquisa encontra-se em um contexto em que as principais atividades produtivas das regiões de coleta dos solos, como a suinocultura e a mineração, são reconhecidas como fontes emissoras do cobre no ambiente. Portanto, os resultados deste capítulo contribuem no entendimento dos impactos da contaminação do ecossistema terrestre sob influência dessas atividades.

As avaliações revelaram uma redução significativa na capacidade reprodutiva de todos os organismos avaliados devido à contaminação por cobre. Entre eles, os enquitreídeos, especialmente as espécies fragmentadoras E. bigeminus e E. dudichi, demonstraram ser os mais sensíveis. Embora essas espécies não estejam padronizadas, a norma ISO que trata do tema (ISO, 2014b) sugere que o gênero Enchytraeus é adequado para avaliações ecotoxicológicas. O uso de organismos capazes de se reproduzir assexuadamente é considerado vantajoso devido à uniformidade genética, que proporciona respostas mais precisas à contaminação (WELTJE, 2003; BANDOW, COORS, RÖMBKE, 2013). Ainda no que diz respeito às avaliações com enquitreídeos e às concentrações de efeito estimadas nesse estudo (i.e. CE50 e CE20), cabe destacar que estas foram significativamente inferiores às encontradas por outros autores em avaliações com solos de clima temperado. Amorim e Scott-Fordsmand (2012), por exemplo, ao estudarem o efeito da contaminação por CuCl₂ sobre a capacidade reprodutiva da espécie E. *albidus*, puderam determinar valor de CE₅₀ de 251 mg kg¹ e de CE₂₀ de 137 mg kg⁻¹. Já Maraldo et al. (2006), em estudo cujo intuito era o de determinar os efeitos da contaminação de solos dinamarqueses por cobre na capacidade reprodutiva de E. crypticus, obtiveram valor de CE₅₀ de 341 mg kg⁻¹. Essas discrepâncias entre os resultados aqui apresentados e os achados acadêmicos podem ser atribuídas aos diferentes atributos dos solos (KABATA-PENDIAS, 2010). Nesse sentido, Bandow, Coors e Rombkle (2013) sugerem que a espécie fragmentadora E. bigeminus é mais adequada para avaliações em solos de clima quente, justificando, portanto, o uso deste bioindicador no ensaio ecotoxicológico.

Cabe também destacar que os enquitreídeos foram mais sensíveis nas avaliações no Argissolo possivelmente devido à maior biodisponibilidade do cobre. Segundo Amorim et al. (2005), solos com baixos teores de matéria orgânica e de argila tendem a representar um ambiente de maior toxicidade para enquitreídeos quando expostos à contaminantes de natureza catiônica. Consoante com os resultados aqui observados, Oliveira (2019) verificou efeitos deletérios mais proeminentes nas avaliações em solo subtropical com menor valor de pH e de matéria orgânica (MO) apesar do maior *background* geoquímico do cobre. De mesmo modo, embora o Latossolo aqui avaliado apresente teor natural do elemento dezoito vezes superior ao Argissolo, essa característica não parece ter influenciado diretamente na toxicidade aos enquitreídeos ao se comparar os efeitos entre os solos. Isso ocorreu possivelmente devido à estabilidade do elemento na estrutura cristalina dos minerais que compõem a fração argila, bem como à maior capacidade adsortiva do Latossolo (TIECHER et al., 2013).

No que diz respeito aos efeitos da contaminação sobre a reprodução dos colêmbolos, cabe destacar que o rol de sensibilidade entre as espécies fora o mesmo para as avaliações no

Latossolo e no Argissolo. Isto é, o menor valor de CE₅₀ foi observado para a espécie *F. candida*, seguida pelos colêmbolos *S. curviseta* e *P. minuta*, respectivamente. Importante destacar que, embora somente o colêmbolo *F. candida* seja recomendado na avaliação ecotoxicológica pela norma ISO 11267 (ISO, 2014a), a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), que tem o uso de seus protocolos amplamente explorados por países europeus na determinação do efeito dos contaminantes no solo, sugere a utilização das espécies *P. minuta* e *S. curviseta* na avaliação ecotoxicológica (OECD, 2016).

Por conseguinte, observou-se que os colêmbolos foram os organismos cujos resultados apontam para uma maior resistência ante os efeitos perniciosos do contaminante. Segundo Renaud et al. (2020), a toxicidade dos elementos-traço em *F. candida* tende a apresentar relação direta com a solubilidade dos cátions no solo. Contudo, embora possivelmente a biodisponibilidade do cobre seja maior no Argissolo, não fora observada diferença significativa entre os solos ao se compararem as CE₂₀ e CE₅₀. Sandifer e Hopkin (1996) argumentam não haver uma clara correlação entre o aumento da toxicidade em função dos menores valores de pH quando performadas avaliações com a espécie *F. candida*.

Em comparação com os resultados aqui apresentados para a espécie, Sandifer e Hopkin (1997) obtiveram valor de CE₅₀ de 700 mg kg⁻¹ em solo artificial. Enquanto Amorim et al. (2005), em avaliação com solos europeus, puderam determinar CE₅₀ de 794 mg kg⁻¹. Já para a espécie *P. minuta*, Nursita, Singh e Lees (2005) obtiveram CE₅₀ de 696 mg kg⁻¹ para o cobre em avaliação com solos Australianos. Embora possa-se argumentar que a Austrália seja um país de clima tropical, os processos pedogenéticos e os atributos dos solos são contrastantes com aquilo que é verificado no Brasil. Por fim, no que se refere aos resultados com o colêmbolo *S. curviseta*, Xu et al. (2009) verificaram valor de CE₅₀ de 442 mg kg⁻¹ em solo chinês. Todos esses achados divergem dos resultados aqui apresentados das avaliações com solos subtropicais.

Essas variações nas concentrações de efeito registradas entre os organismos de uma mesma espécie são produto da influência dos atributos químicos do solo na dinâmica do contaminante, não sendo plausível comparar, para fins legais, os efeitos entre solos de diferentes países. Segundo Marques et al. (2022), o principal fator determinante na biodisponibilidade do cobre no solo é o material de origem, sendo que os solos derivados de basalto (tal como o Latossolo aqui investigado) apresentam maior capacidade de reter o elemento se comparados aos solos formados por arenitos. Ademais, o Brasil é um país continental, cujas características pedológicas e edafoclimáticas resultam em características extremamente contrastantes também entre as mesmas classes de solo (SANTOS, 2018). Isto posto, cabe então concluir em favor da

hipótese sob a qual construiu-se a presente avaliação, isto é, a de que os dados ecotoxicológicos das avaliações performadas em solos artificiais ou de clima temperado não são condizentes com a realidade ambiental brasileira.

Há de se considerar, para os fins do presente capítulo, que o Estado de Santa Catarina, apesar da sua reduzida extensão territorial, é um dos principais produtores agropecuários do Brasil, sendo a si atribuído o feito de ser o estado brasileiro cuja produção de carne suína representa a maior porcentagem do total produzido no país (IBGE, 2023). Consequentemente, devido à abundância populacional de suínos, registra-se significativa produção de dejetos (DLS). Isso constitui, sob uma óptica ambiental, um dos principais problemas do setor suinícola, visto que os DLS são uma rica fonte de emissão de cobre no ambiente (SEGAT et al., 2019). Essa observação reacende o debate quanto a necessidade de se atualizarem os valores orientadores constantes na normativa federal que trata do tema (BRASIL, 2009), especialmente os valores de prevenção (VP). De acordo com Marques et al. (2022), quando os teores de elementos-traço, como o cobre e o zinco, ultrapassam os valores de padrões preestabelecidos por agências reguladoras, a capacidade de transferência desses elementos para o ambiente aumenta, sendo assim, a contaminação de águas e plantas é potencializada. Considerando aspectos de segurança alimentar, essa inferência é de grande significância pois os elementostraço podem acumular ao longo da cadeia trófica, resultando, inclusive, em danos aos seres humanos. Logo, os dados de toxicidade apresentados neste capítulo tendem a servir, além do que já fora ressaltado, como norteadores da qualidade do solo e dos alimentos nele produzidos.

É indispensável salientar que solos com menores teores de matéria orgânica são fortemente suscetíveis à contaminação por cobre devido à alta afinidade do elemento à fração orgânica (KABATA-PENDIAS, 2010). Isso sugere que em regiões com predomínio de solos com essa característica deve-se redobrar os cuidados com as adubações orgânicas e a utilização de defensivos a base de cobre por longos períodos, pois a aplicação frequente pode resultar na saturação de grupos funcionais e a subsequente interação com sítios adsortivos de menor energia, aumentando, de tal modo, a concentração desse elemento na solução (COUTO et al., 2014). Além disso, aproveitando o exemplo da utilização dos DLS como fertilizante do solo, devido ao aumento no teor de matéria orgânica a partir da sua aplicação, a formação de quelatos com ligantes orgânicos tende a aumentar a mobilidade do cobre no perfil, resultando numa alta probabilidade de contaminação do lençol freático, especialmente em solos arenosos e bem drenados (MARQUES et al., 2022).

Em síntese, os resultados desta pesquisa oferecem *insights* valiosos sobre os efeitos da contaminação por cobre em solos subtropicais, destacando a importância de considerar as

especificidades desses ambientes na gestão e formulação de políticas públicas. A variabilidade na sensibilidade dos enquitreídeos destaca a intrincada interação entre contaminantes e os diversos fatores pedológicos e climáticos característicos dessas regiões. Além disso, a abordagem ecotoxicológica adotada neste estudo contribui para uma compreensão mais abrangente dos riscos ecológicos associados à atividade humana, especialmente em áreas influenciadas por setores como a suinocultura e a mineração. Assim, esses achados não apenas complementam o conhecimento científico existente, mas também fornecem subsídios importantes para aprimorar a gestão ambiental e promover ganhos na segurança alimentar e na qualidade dos ecossistemas terrestres.

4.5 CONCLUSÕES

A contaminação dos solos com cobre fora capaz de reduzir a capacidade reprodutiva dos enquitreídeos e dos colêmbolos, sendo a magnitude desse efeito dependente do tipo de solo. A espécie fragmentadora, *E. bigeminus*, foi a mais sensível aos efeitos deletérios do cobre. Essas observações aqui verificadas reforçam a necessidade da inclusão de uma ampla gama de organismos na avaliação ecotoxicológica, uma vez que os efeitos são variáveis inclusive para uma mesma classe biológica.

Isto posto, cabe salientar que todas as espécies de enquitreídeos foram mais sensíveis à contaminação quando expostas ao cobre no Argissolo. Isso ocorreu, possivelmente, devido ao menor teor de matéria orgânica. Contudo, não fora verificada diferença na sensibilidade dos colêmbolos entre os solos. Surpreendentemente, embora o Latossolo apresente um *background* geoquímico de cobre significativamente superior ao do Argissolo, essa característica não parece ter influenciado diretamente nos efeitos adversos.

Além disso, ao comparar os resultados aqui apresentados com dados de pesquisas realizadas com solos construídos (i.e. solo artificial tropical, ou solo OECD) ou de clima temperado, fora possível observar que os efeitos não são compatíveis, visto a influência das características pedológicas na dinâmica do cobre. Deste modo, enfatiza-se a necessidade da execução de ensaios com solos tropicais e subtropicais além destes aqui avaliados a fim de melhor compreender os possíveis riscos aos quais os ecossistemas terrestres estão sujeitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995, 368 p.

AMORIM, M. J. B et al. Effect of soil properties and aging on the toxicity of copper for *Enchytraeus Albidus*, *Enchytraeus Luxuriosus*, and *Folsomia Candida*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 24, n. 8, p. 1875, 2005.

AMORIM, M. J. B.; SCOTT-FORDSMAND, J. J. Toxicity of copper nanoparticles and CuCl2 salt to *Enchytraeus albidus* worms: survival, reproduction and avoidance responses. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 164, p. 164-168, 2012.

BANDOW, C. et al. Interactive effects of lambda-cyhalothrin, soil moisture, and temperature on *Folsomia candida* and *Sinella curviseta* (Collembola). **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 33, n. 3, p. 654-661, 2014.

BANDOW, C.; COORS, A.; RÖMBKE, J. *Enchytraeus bigeminus* (Enchytraeidae, Oligochaeta) as a new candidate for ecotoxicological laboratory tests. **Soil Organisms**, v. 85, p. 103–112, 2013.

BLANCO, G. D. et al. Invisible contaminants and food security in former coal mining areas of Santa Catarina, Southern Brazil. **Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine**, [S.L.], v. 16, n. 1, 2020.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 249, 2009.

CANNAS, D. et al. Relevance of essential trace elements in nutrition and drinking water for human health and autoimmune disease risk. **Nutrients**, [S.L.], v. 12, n. 7, p. 2074-2096, 2020.

CASSELLA, R. J. et al. Distribution of copper in the vicinity of a deactivated mining site at Carajás in the Amazon region of Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 142, n. 1-2, p. 543-549, 2007.

COUTO, R. R. et al. Accumulation of copper and zinc fractions in vineyard soil in the midwestern region of Santa Catarina, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, [S.L.], v. 73, n. 10, p. 6379-6386, 2014.

EDERGREEN, N. et al. Low temperatures enhance the toxicity of copper and cadmium to Enchytraeus crypticus through different mechanisms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 32, n. 10, p. 2274-2283, 2013.

ENVIRONMENT CANADA. Guidance Document on Statistical Methods for Environmental Toxicity Tests: Method Development and Applications section. Ottawa: Environmental Technology Centre, 2007, 283 p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E**. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências. Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, v. 115, n. 227, p. 22-23, 2005.

COELHO, D. G. et al. Evaluation of Metals in Soil and Tissues of Economic-Interest Plants Grown in Sites Affected by the Fundão Dam Failure in Mariana, Brazil. **Integrated Environmental Assessment and Management**, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 596-607, 2020.

COLLADO, R.; HASS-CORDES, E.; SCHMELZ, R. Microtaxonomy of fragmenting Enchytraeus species using molecular markers, with a comment on species complexes in enchytraeids. **Turkish Journal of Zoology**, [S.L.], p. 85-94, 2012.

CRESPO-LOPEZ, M. E. Toxicogenomics and molecular markers in pollution. **International Journal of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 23, n. 15, p. 8280, 2022.

ECHA. European Chemicals Agency. **Scientific Report – SC070009/SR1**. An ecological risk assessment framework for contaminants in soil, 2008.

ENVIRONMENT AGENCY. United Kingdom Environment Agency. **Scientific Report** – **ShARE id 26 (revised)**. Derivation and use of soil screening values for assessing ecological risks, 2022.

FENDORF, S.; LAFORCE, M. J.; LI, G. Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead. **Journal of Environmental Quality**, [S.L.], v. 33, n. 6, p. 2049-2055, 2004.

GARCIA, M. V. B. et al. Proposal for an artificial soil substrate for toxicity tests in tropical regions. In: 25th Annual Meeting of Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Portland. 25th Annual Meeting of SETAC, 2004.

HOPKIN, P. S. A Key to the Collembola (Springtails) of Britain and Ireland. Field Studies Council: Bringing Environmental Understanding to All, 2007. 252 p.

HOODA, P. S. (ed.) Trace Elements in Soils. Chippenham: Wiley-Blackwell, 2010. 596 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Disponível em: https://sidra.ibge.gov.br/home/abate/brasil. Acesso em: 29 de abril de 2024.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11267**. Soil quality: Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants, 2014a.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 16387**. Soil quality: Effects of contaminants on Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.) – Determination of effects on reproduction, 2014b.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soil and Plants**. 4.ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548 p.

KONEčNÝ, L. et al. Response of *Enchytraeus crypticus* worms to high metal levels in tropical soils polluted by copper smelting. **Journal of Geochemical Exploration**, [S.L.], v. 144, p. 427-432, 2014.

LOCK, K.; JANSSEN, C.R. mixture toxicity of Zinc, Cadmium, Copper, and Lead to the potworm *Enchytraeus albidus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 52, n. 1, p. 1-7, 2002.

MARALDO, K. et al. Effects of copper on enchytraeids in the field under differing soil moisture regimes. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 604-612, 2006.

MARQUES et al. Valores de Referência de Toxidez e Contaminação Ambiental de Cobre e Zinco em Solos e Plantas. IN: BRUNETTO, G. et al. (Org.). **Contaminação em Solos de Pomares e Vinhedos**: Causas, Efeitos e Estratégias de Manejo. Santa Maria: SBCS - Núcleo Regional Sul, 2022. p. 105-126.

MENDONÇA, M. C.; QUEIROZ, G. C.; SILVEIRA, T. C. Two new species of Proisotoma Börner, 1901 from Southeastern Brazil (Collembola: Isotomidae). **Soil Organisms**. [S.L.], v. 87, n.1, p. 51-60, 2015.

MESSIAS, T. G.; ALVES, P. R. L.; CARDOSO, E. J. B. N. Are the Brazilian prevention values for copper and zinc in soils suitable for protecting earthworms against metal toxicity? **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], 2023.

NIEMEYER, J. C. et al. Boric acid as reference substance for ecotoxicity tests in tropical artificial soil. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 27, n. 4, p. 395-401, 2018.

NIVA, C. C.; RÖMBKE, J.; SCHMELZ, R.M.; BROWN, G.G. Enquitreídeos (Enchytraeidae, Oligochaeta, Annelida). In MOREIRA, F. M. S., E. J. HUISING & D. E. BIGNELL (eds), **Manual de biologia dos solos tropicais**: amostragem e caracterização da biodiversidade. UFLA, Lavras, Brazil: 351-365, 2010.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, [S.L.], v. 333, n. 6169, p. 134-139, 1988.

NURSITA, A. I.; SINGH, B.; LEES, E. The effects of cadmium, copper, lead, and zinc on the growth and reproduction of *Proisotoma minuta* Tullberg (Collembola). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 60, n. 3, p. 306-314, 2005.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development. **Test No. 232: Collembolan Reproduction Test in Soil**, 2016.

OLIVEIRA, D. A. Valores Orientadores de Prevenção para Cobre e Zinco em Solos do Estado de Santa Catarina. 2019. 205 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2019.

PESCE, S. et al. The use of copper as plant protection product contributes to environmental contamination and resulting impacts on terrestrial and aquatic biodiversity and ecosystem functions. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], 2024.

PICADO, A. et al. Ecotoxicological assessment of industrial wastewaters in Trancão River Basin (Portugal). **Environmental Toxicology**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 466-472, 2008.

POSTHUMA, L. et al. Single and Joint Toxic Effects of Copper and Zinc on Reproduction of *Enchytraeus crypticus* in Relation to Sorption of Metals in Soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 38, n. 2, p. 108-121, 1997.

RENAUD, M. et al. The effects of complex metal oxide mixtures on three soil invertebrates with contrasting biological traits. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 738, p. 139921, 2020.

SALMON, S. et al. Linking species, traits and habitat characteristics of Collembola at European scale. **Soil Biology and Biochemistry**, [S.L.], v. 75, p. 73-85, 2014.

SANDIFER, R. D.; HOPKIN, S. P. Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *Folsomia candida* Willem, 1902 (Collembola) in a standard laboratory test system. **Chemosphere**, [S.L.], v. 33, n. 12, p. 2475-2486, 1996.

SANTOS, H. G. (ed.). **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília: EMBRAPA, 2018. 356 p.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, [S.L.], v. 9, n. 7, p. 671-675, 2012.

SERENI, L.; GUENET, B.; LAMY, I. Mapping risks associated with soil copper contamination using availability and bio-availability proxies at the European scale. **Environmental Science and Pollution Research**: Environmental Science and Pollution Research, [S.L.], v. 30, n. 8, p. 19828-19844, 2022.

STRAWN, D. G.; BAKER, L. L. Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 42, n. 1, p. 37-42, 2007.

SEGAT, J. C. et al. Disentangling the effects of the aqueous matrix on the potential toxicity of liquid pig manure in sub-tropical soils under semi-field conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 168, p. 457-465, 2019.

STATSOFT, Inc. (2011). STATISTICA (data analysis software system), version 10. Disponível em: https://www.statsoft.com

TEIXEIRA, P. C (Ed.). **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília: EMBRAPA, 2017. 577 p.

TIECHER, T. L. et al. Forms and accumulation of copper and zinc in a sandy typic hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 37, n. 3, p. 812-824, 2013.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Guidance for Developing Ecological Soil Screening Levels, 2005.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B**: Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils, 2007.

WELTJE, L. Integrating Evolutionary Genetics and Ecotoxicology: on the correspondence between reaction norms and concentration response curves. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 12, n. 6, p. 523-528, 2003.

XIONG, X. et al. Copper content in animal manures and potential risk of soil copper pollution with animal manure use in agriculture. **Resources, Conservation and Recycling**, [S.L.], v. 54, n. 11, p. 985-990, 2010.

XU, J. et al. Evaluation of growth and reproduction as indicators of soil metal toxicity to the Collembolan, *Sinella curviseta*. **Insect Science**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 57-63, 2009.

5 CAPÍTULO III: EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS SUBTROPICAIS POR ZINCO NA CAPACIDADE REPRODUTIVA DE BIOINDICADORES DA FAUNA DO SOLO

RESUMO

O zinco é um elemento-traço essencial aos animais, plantas e microrganismos devido à sua participação em importantes processos metabólicos que incluem a síntese de proteínas e a regulação de diversas enzimas. Todavia, a contaminação do solo por zinco, proveniente de fontes como a mineração e a aplicação de fertilizantes e pesticidas na lavoura, pode resultar em dano aos ecossistemas terrestres. Em altas concentrações o zinco pode inibir a atividade microbiana, ocasionar deficiências nutricionais em plantas e diminuir a taxa reprodutiva de invertebrados. Esses efeitos são capazes de diminuir a abundância e a riqueza da biodiversidade do solo, acarretando prejuízos ao provimento dos serviços ambientais. Deste modo, o presente capítulo teve por objetivo investigar os impactos da contaminação por zinco em dois solos subtropicais brasileiros, um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico e um Latossolo Vermelho Distrófico retrático, na capacidade reprodutiva de enquitreídeos e colêmbolos, dois importantes grupos da fauna do solo. Foram executados ensaios com os oligoquetas Enchytraeus crypticus, E. bigeminus e E. dudichi e com os artrópodes Folsomia candida, Proisotoma minuta e Sinella curviseta. O zinco fora adicionado junto ao solo a partir do sal de cloro ZnCl₂ e as doses nominais do contaminante foram consoante ao grupo biológico avaliado: de 25, 50, 75, 150, 300 e 600 mg kg⁻¹ para os enquitreídeos e de 60, 120, 240, 480, 720 e 1080 mg kg⁻¹ para os colêmbolos. Todo o procedimento metodológico fora baseado nas recomendações de normas da International Organization for Standardization (ISO). Todas as avaliações contaram também com um tratamento controle, isto é, livre de contaminação. Após o período experimental, foram contabilizados em cada unidade experimental os organismos adultos e os juvenis presentes. Foram então calculadas, segundo modelos de regressão nãolinear, as concentrações de efeito em 20% (CE₂₀) e 50% (CE₅₀) da reprodução das espécies. Os resultados foram submetidos aos testes de normalidade dos dados (p > 0,05) e de homogeneidades das variâncias (p > 0.05). As médias do número de juvenis contabilizados foram comparadas ao tratamento controle pelo teste de Dunnett ($p \le 0.05$). A verificação quanto a diferença na sensibilidade dos organismos entre os solos avaliados ocorreu segundo o emprego do teste de Behrens-Fisher (p ≤ 0.05). Todos os organismos tiveram sua taxa reprodutiva negativamente afetada pela contaminação dos solos por zinco, especialmente os enquitreídeos. No Argissolo, a espécie E. dudichi apresentou o menor valor de CE₅₀ (= 133,66 mg kg⁻¹), enquanto a menor CE₂₀ foi calculada para E. bigeminus (= 50,94 mg kg⁻¹). Ainda neste solo, o colêmbolo P. minuta apresentou o maior valor de CE₅₀ (= 462,83 mg kg⁻¹), enquanto a maior CE₂₀ foi determinada para S. curviseta (= 241,47 mg kg⁻¹). No Latossolo, a espécie fragmentadora E. bigeminus foi a mais sensível ($CE_{20} = 89,75 \text{ mg kg}^{-1}$; $CE_{50} = 201,77$ mg kg⁻¹). Já a espécie P. minuta demonstrou ser a mais resistente, com valores calculados de CE₂₀ de 278,03 mg kg⁻¹ e de CE₅₀ de 631,98 mg kg⁻¹). O teste de Behrens-Fisher revelou diferenças significativas nos efeitos da contaminação por zinco (CE₅₀) entre os solos para todas as espécies de enquitreídeos e F. candida, com maiores riscos no Argissolo. Diferenças significativas nos dados de CE₂₀ foram observadas apenas para E. bigeminus. A comparação entre as concentrações de efeito aqui obtidas com os resultados oriundos da análise de solos construídos (i.e. solo artificial tropical, ou solo OECD) ou de clima temperado demonstrou não ser condizente a extrapolação dos resultados, dado a influência das características pedológicas na magnitude dos efeitos. Finalmente, ressalta-se a necessidade de mais avaliações com solos

subtropicais além destes aqui avaliados, a fim de expandir o conhecimento dos efeitos deletérios da contaminação nos ecossistemas terrestres brasileiros.

Palavras-chave: Ecotoxicologia Terrestre; Enquitreídeos; Colêmbolos; Concentrações de Efeito.

ABSTRACT

Zinc is an essential trace element for animals, plants, and microorganisms due to its involvement in crucial metabolic processes, including protein synthesis and enzyme regulation. However, soil contamination by zinc, originating from sources such as mining and the application of fertilizers and pesticides in agriculture, can damage terrestrial ecosystems. At high concentrations, zinc can inhibit microbial activity, cause nutritional deficiencies in plants, and reduce the reproductive rates of invertebrates. These effects can decrease the abundance and richness of soil biodiversity, impairing the provision of ecosystem services. Soil fauna play a fundamental role in this provision, as functions such as nutrient and organic matter cycling result from their activity. The measurement of the toxic effects of trace elements in the soil is performed through ecotoxicology, a science widely applied in Europe but still emerging in Brazil. This knowledge gap hinders the identification and management of contaminated areas. Thus, this chapter aimed to investigate the impacts of zinc contamination on two subtropical Brazilian soils, an Ultisol and an Oxisol, on the reproductive capacity of enchytraeids and springtails, two important groups of soil fauna. The hypothesis investigated was that zinc toxicity data from evaluations with temperate climate soils or artificial soil are not compatible with the contamination effects in subtropical soils. Assays were conducted with the oligochaetes Enchytraeus crypticus, E. bigeminus, and E. dudichi, and the arthropods Folsomia candida, Proisotoma minuta, and Sinella curviseta. inc was added to the soil as zinc chloride (ZnCl2), and the nominal doses of the contaminant were as follows: 25, 50, 75, 150, 300, and 600 mg kg-1 for enchytraeids, and 60, 120, 240, 480, 720, and 1080 mg kg-1 for springtails. The entire methodological procedure was based on the recommendations of the International Organization for Standardization (ISO) standards. All evaluations included a control treatment, free of contamination. After the experimental period, the adult and juvenile organisms present in each experimental unit were counted. According to non-linear regression models, the effect concentrations at 20% (EC₂₀) and 50% (EC₅₀) of species reproduction were calculated. The results were subjected to data normality tests (p > 0.05) and variance homogeneity tests (p > 0.05) 0.05). The mean number of juveniles counted was compared to the control treatment using Dunnett's test ($p \le 0.05$). Differences in the sensitivity of organisms between the evaluated soils were verified using the Behrens-Fisher test ($p \le 0.05$). All organisms had their reproductive rates negatively affected by soil zinc contamination, especially the enchytraeids. In Ultisol, the species E. dudichi presented the lowest EC₅₀ value (= 133.66 mg kg⁻¹), while the lowest EC₂₀ was calculated for E. bigeminus (= 50.94 mg kg^{-1}). In this soil, the springtail P. minuta showed the highest EC₅₀ value (= 462.83 mg kg⁻¹), while the highest EC₂₀ was determined for S. curviseta (= 241.47 mg kg⁻¹). In Oxisol, the fragmenting species E. bigeminus was the most sensitive (EC₂₀ = 89.75 mg kg-1; EC₅₀ = 201.77 mg kg-1), while *P. minuta* proven to be the more resistant, with EC₂₀ values of 278.03 mg kg⁻¹ and EC₅₀ values of 631.98 mg kg⁻¹. The Behrens-Fisher test revealed significant differences in the effects of zinc contamination (EC₅₀) between soils for all enchytraeid species and F. candida, with higher risks observed in the Ultisol. Significant differences in EC₂₀ data were observed only for E. bigeminus. By comparing the effect concentrations obtained here with results from the analysis of constructed soils (i.e., tropical artificial soil or OECD soil) or soils from temperate climates, it is evident that extrapolation of the results is not appropriate, due to the influence of pedological characteristics on the magnitude of the effects. Finally, the need for more evaluations with subtropical soils beyond those evaluated here is emphasized to expand the knowledge of the effects of contamination on Brazilian terrestrial ecosystems.

Key-Words: Soil Ecotoxicology; Enchytraeids; Springtails; Effect Concentrations.

5.1 INTRODUÇÃO

O zinco é um elemento-traço de relevante importância para a saúde e o funcionamento de diversos sistemas bioquímicos nos organismos do solo. Como micronutriente essencial para as plantas, influencia processos metabólicos, como a síntese de proteínas e o crescimento vegetal, além de servir como cofator em diversas enzimas, como a superóxido dismutase, protegendo células contra danos oxidativos (KABATA-PENDIAS, 2010; STANTON et al., 2022). Nos animais, o zinco é igualmente essencial, pois está envolvido em processos fisiológicos tal como os relativos à manutenção do sistema imunológico e reprodutivo; é também componente chave de enzimas como a anidrase carbônica, que, nos mamíferos, regula o pH sanguíneo pelo transporte de dióxido de carbono nos tecidos (BEYERSMANN & HAASE, 2001; MARET & SANDSTEAD, 2006; TU et al., 2012).

No entanto, a contaminação do solo pelo zinco pode representar um sério problema para a dinâmica do ecossistema terrestre. Fontes comuns de contaminação incluem o uso agrícola de produtos químicos como o Mancozebe, um fungicida amplamente utilizado na proteção de culturas vegetais (LEANDRO et al., 2023), além das atividades de mineração (BONINCONTRO et al., 2024). O acúmulo excessivo de zinco no solo pode ser tóxico para as plantas, afetando negativamente seu crescimento e desenvolvimento (NATASHA et al., 2022). Além disso, a contaminação por zinco pode também afetar a microbiota do solo, o que pode ter efeitos cascata sobre a saúde do ecossistema como um todo (ROBINSON; ISIKHUEMHEN; ANIKE, 2021). Os efeitos da contaminação em organismos da fauna do solo é igualmente preocupante. Isto porque esses organismos desempenham um papel fundamental na manutenção da saúde e da fertilidade do solo, influenciando processos como a decomposição da matéria orgânica, a ciclagem de nutrientes e a aeração do solo (COLEMAN; GEISEN; WALL, 2024).

Organismos como minhocas, enquitreídeos e colêmbolos são sensíveis às mudanças nas condições do solo, e por isso são recomendados na avaliação ecotoxicológica. A contaminação do solo pode afetar negativamente a sobrevivência, a reprodução e a atividade metabólica de diferentes grupos da fauna, comprometendo assim a função dos ecossistemas terrestres (FILIPIAK & BEDNARSKA, 2021). Deste modo, é relevante destacar que a compreensão dos efeitos da contaminação por zinco na fauna do solo é crucial para avaliar adequadamente a magnitude dos impactos ambientais, além de beneficiar a implementação de medidas de manejo e mitigação mais eficazes.

No Brasil, a qualidade do solo está associada a valores orientadores, entre os quais encontra-se o Valor Orientador de Prevenção (VP), definido como a concentração limite de um elemento químico acima da qual efeitos adversos sobre a saúde do solo são observados (BRASIL, 2009). O VP para o zinco que está estabelecido na resolução do CONAMA nº 420/2009 foi determinado com base em avaliações ecotoxicológicas performadas em solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005; BRASIL, 2009). No entanto, estudos adicionais com outros tipos de solo são relevantes para uma melhor compreensão e avaliação da efetividade do VP, dada a significativa variabilidade química dos solos brasileiros, capaz de influenciar a dinâmica e a biodisponibilidade do zinco no ambiente.

A fim de atender uma demanda legal, no ano de 2021 o Estado de Santa Catarina publicou Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ) para uma série de elementostraço, associando a identificação e o gerenciamento de áreas contaminadas às concentrações ambientais dos contaminantes (IMA, 2021). A obtenção de VP para o zinco é instrumento crucial no cumprimento das diretrizes elencadas naquele diploma, uma vez que o VP disposto na resolução do CONAMA não contempla particularidades pedológicas regionais e as demandas estaduais de proteção ambiental. Em vista disso, o presente capítulo teve por objetivo avaliar os efeitos da toxicidade do zinco na reprodução das espécies de enquitreídeos *Enchytraeus crypticus*, *E. bigeminus* e *E. dudichi* e dos colêmbolos *Folsomia candida*, *Proisotoma minuta* e *Sinella curviseta* em dois solos subtropicais representativos de diferentes regiões do Estado de Santa Catarina. A hipótese testada foi a de que os dados de toxicidade oriundos de avaliações com solos de clima temperado ou com solos artificiais (e.g. solo OECD e solo artificial tropical (SAT)) não são compatíveis com os efeitos nocivos do zinco em solos subtropicais.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo foram utilizados os mesmos procedimentos metodológicos descritos no Capítulo III, que abordou os efeitos da contaminação de solos subtropicais por cobre em bioindicadores da fauna do solo. Dessa forma, a seleção e a caracterização dos solos avaliados podem ser consultadas segundo a descrição do item 4.2.1. Para detalhes sobre as condições de cultivo dos organismos, pode-se consultar o item 4.2.2. O delineamento experimental e os ensaios ecotoxicológicos de reprodução foram descritos no item 4.2.3, com a única diferença sendo o contaminante: neste caso, foi utilizado um sal de zinco (ZnCl₂), cujas concentrações nominais estão especificadas na Tabela 6. Por fim, a análise dos dados seguiu o item 4.2.4, com

a adição do modelo de regressão não-linear de Hormesis, visto o comportamento dos dados, na tabela que detalhou as equações de modelagem no *Software* STATISTICA 10.0 para obtenção das CE₂₀ e CE₅₀, conforme ilustra a Tabela 7.

Tabela 6 – Concentrações nominais do zinco (mg kg⁻¹) utilizadas nos testes de toxicidade crônica com enquitreídeos e colêmbolos em dois solos subtropicais.

Espécie	Concentração Nominal	
E. crypticus		
E. bigeminus	25, 50, 75, 150, 300 e 600	
E. dudichi		
F. candida		
P. minuta	60, 120, 240, 480, 720 e 1080	
S. curviseta		

Elaborado pelo Autor (2024).

Tabela 7 – Equações de entrada dos modelos de regressão não-linear no *software* STATISTICA 10.0 para obtenção das variáveis de resposta CE₂₀ e CE₅₀ para as avaliações com zinco.

Modelo	Equação de regressão não-linear		
	$ ext{CE}_{50}$		
Logístico	$v2 = a/(1+(v1/x)^b)$		
Exponencial	v2=a*exp(log((a-a*0,5-b*0,5)/a)*(v1/x))+b		
Gompertz	$v2 = a*exp((log(0,5))*(v1/x)^b)$		
Hormesis	$v2=(t*(1+h*v1))/(1+((0,5+h*v1)/0,5)*(v1/x)^b)$		
	CE_{20}		
Logístico	$v2=a/(1+(0,2/0,8)*(v1/x)^b)$		
Exponencial	v2=a*exp(log((a-a*0,2-b*0,8)/a)*(v1/x))+b		
Gompertz	$v2=a*exp((log(0,8))*(v1/x)^b)$		
Hormesis	$v2=(t*(1+h*v1))/(1+((0,2+h*v1)/0,8)*(v1/x)^b)$		

v2: variável resposta; v1: concentração de exposição; a, t: valor de interseção do eixo y (resposta do controle); b: parâmetro de escala de ajuste da curva, estimado entre 1 e 4; h: efeito do parâmetro hormético, estimado entre 0,1 e 1; x: concentração percentual de inibição da variável resposta.

Environment Canada (2007).

5.3 RESULTADOS

Os ensaios de reprodução com todos os organismos cumpriram os critérios de validação dispostos nas normas de padronização para ensaios de reprodução com bioindicadores da qualidade do solo (ISO, 2014a; ISO, 2014b). Devido a impossibilidade de contabilizar o número de adultos nas avaliações com as espécies de enquitreídeos fragmentadoras, os parâmetros de validação adotados e atingidos foram os dispostos no trabalho de Bandow, Coors e Rombke (2013). O teor de umidade não diferiu ($p \le 0.05$) entre o início e o término das avaliações

quando comparadas as médias de um mesmo tratamento. Na Tabela 8 estão representados o número médio de juvenis nos tratamentos controle ao término dos ensaios de reprodução.

Tabela 8 – Número médio de juvenis (± desvio padrão) encontrados nos tratamentos controle no término dos ensaios de reprodução para avaliações do efeito do zinco realizados com diferentes espécies de colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais.

Espécie	Número médio de juvenis no controle		
	Latossolo	Argissolo	
F. candida	418 ± 69	252 ± 23	
P. minuta	234 ± 16	179 ± 23	
S. curviseta	133 ± 30	116 ± 13	
E. crypticus	179 ± 22	141 ± 13	
E. dudichi	200 ± 25	168 ± 5	
E. bigeminus	276 ± 31	200 ± 11	

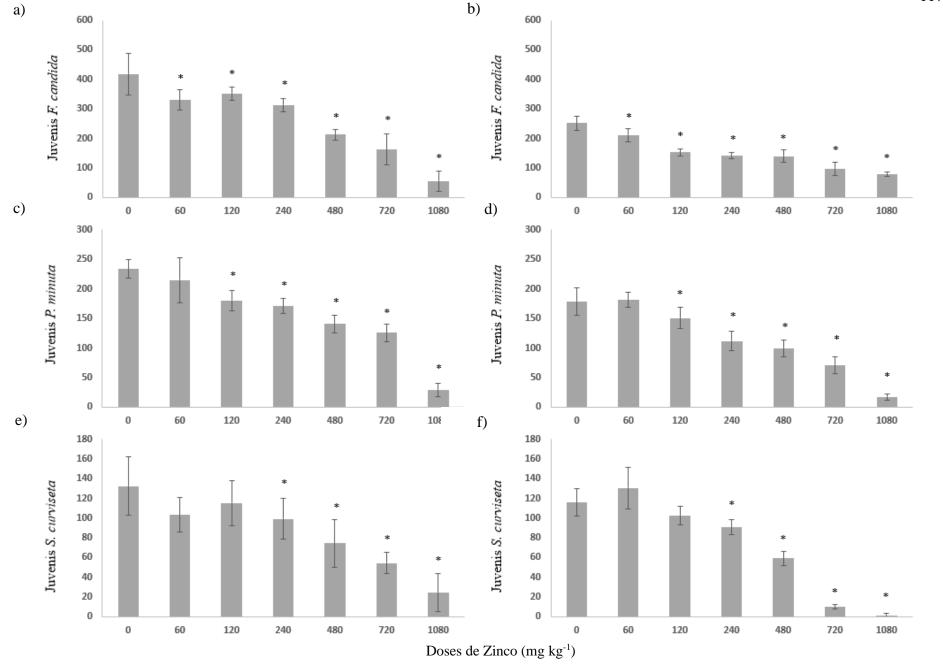
Elaborado pelo Autor (2024).

Todos os organismos foram sensíveis à contaminação dos solos por zinco (Figuras 9 e 10) ($p \le 0.05$), especialmente os enquitreídeos. No Argissolo uma discrepância quanto à vulnerabilidade das espécies fora verificada entre as concentrações de efeito, isto é, enquanto o organismo cuja menor CE_{50} foi *E. dudichi* (= 133,66 mg kg⁻¹), o menor valor de CE_{20} foi observado para *E. bigeminus* (= 50,94 mg kg⁻¹). As menores concentrações de efeito observado foram as de 50 mg kg⁻¹ para *E. crypticus*, 75 mg kg⁻¹ para *E. dudichi* e 150 mg kg⁻¹ para *E. crypticus*. Já no Latossolo, a espécie *E. bigeminus* foi a que apresentou maior sensibilidade à contaminação (CE_{20} = 89,75 mg kg⁻¹ e CE_{50} = 201,77 mg kg⁻¹). Nesse caso, os efeitos foram registrados a partir das doses de 75 mg kg⁻¹ para as avaliações com *E. bigeminus* e *E. dudichi* e de 150 mg kg⁻¹ para *E. crypticus*.

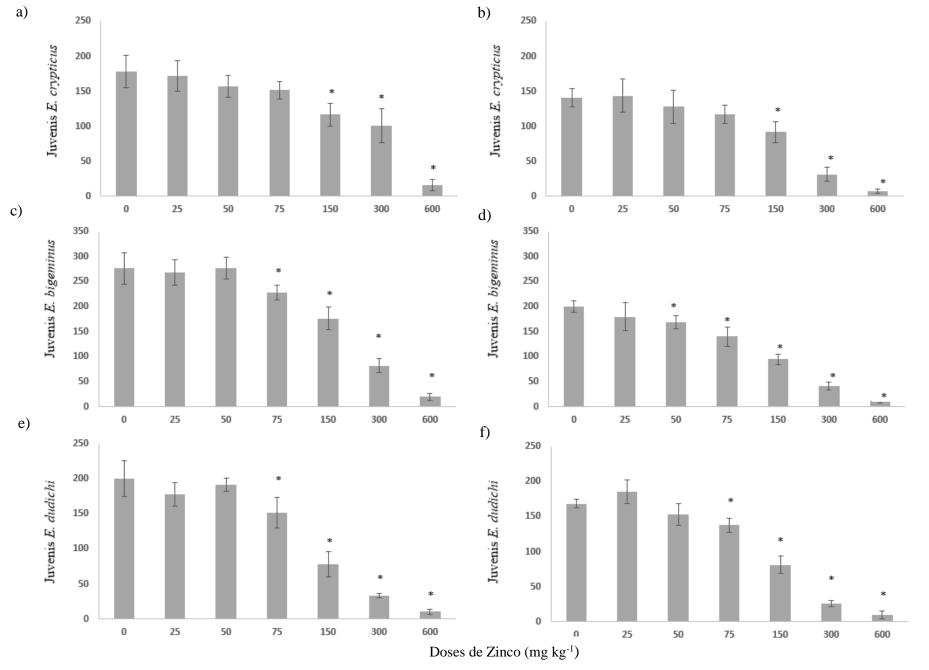
No que diz respeito aos ensaios com colêmbolos, a espécie *P. minuta* foi quem apresentou os maiores valores de CE₅₀ tanto nas avaliações no Argissolo (= 462,83 mg kg⁻¹) quanto no Latossolo (= 631,98 mg kg⁻¹), enquanto *F. candida* fora a mais sensível (CE₅₀ = 323,27 mg kg⁻¹ no Argissolo; e CE₅₀ = 545,12 mg kg⁻¹ no Latossolo). Contudo, o rol de sensibilidade entre as espécies foi diferente quando determinadas as CE₂₀, isto é, no Argissolo o colêmbolo primeiro afetado foi a espécie *P. minuta* (= 163,46 mg kg⁻¹), seguida por *F. candida* (= 236,68 mg kg⁻¹) e *S. curviseta* (= 241,48 mg kg⁻¹). Já no Latossolo o menor valor de CE₂₀ foi observado para *F. candida* (= 222,15 mg kg⁻¹), seguido pelos colêmbolos *S. curviseta* (= 244,02 mg kg⁻¹) e *P. minuta* (= 278,03 mg kg⁻¹). As menores concentrações onde fora verificada redução significativa no número de juvenis em comparação aos grupos controle foram as doses de 60 mg kg⁻¹ para as avaliações com *F. candida*; de 120 mg kg⁻¹ para *P. minuta*; e de 240 mg kg⁻¹ para *S. curviseta*, para ambos os solos.

O teste de Behrens-Fisher indicou haver diferença entre os efeitos da contaminação por zinco (CE₅₀) quando comparados os resultados entre os solos ($p \le 0,05$) para todas as espécies de

enquitreídeos bem como para o colêmbolo F. candida. Nesse sentido, cabe destacar que os maiores riscos (menores valores de CE_{50}) foram observados no Argissolo. No entanto, observou-se diferença significativa entre os solos, para os dados de CE_{20} , somente para as avaliações com E. bigeminus (Tabela 9).



^{*} indicam diferença estatística significativa ($p \le 0.05$) pelo teste de Dunnett. (\top) Indicam o desvio padrão. Dose 0 indica o tratamento-controle (livre de contaminação). Elaborado pelo Autor (2024).



^{*} indicam diferença estatística significativa (p ≤ 0,05) pelo teste de Dunnett. (⊤) Indicam o desvio padrão. Dose 0 indica o tratamento-controle (livre de contaminação). Elaborado pelo Autor (2024).

Tabela 9 – Concentração de zinco capaz de inibir em 20% (CE_{20}) e 50% (CE_{50}) a reprodução dos colêmbolos e enquitreídeos em dois solos subtropicais. Parênteses indicam o intervalo de confiança (limites inferiores e superiores) ($p \le 0.05$).

Egrácia	Solo		
Espécie	Latossolo	Argissolo	
CE ₂₀			
F. candida	$222,15 (124,31 - 319,99)^g$	236,68 (133,02 - 340,33) ^e	
P. minuta	$278,03 (151,88 - 404,18)^{lo}$	$163,42 (87,41 - 239,52)^{lo}$	
S. curviseta	$244,01 (86,22 - 401,81)^g$	$241,47 (161,44 - 321,51)^h$	
E. bigeminus*	$89,75 (62,50 - 116,99)^g$	$50,94 (35,65 - 66,22)^g$	
E. dudichi	$90,31 (50,06 - 130,56)^g$	$74,73 (61,57 - 87,89)^{h}$	
E. crypticus	$117,26 (67,26 - 167,25)^g$	96,97 (62,61 – 131,34) ^h	
CE50			
F. candida*	$545,12 (440,63 - 649,61)^g$	323,27 (197,40 – 449,12) ^e	
P. minuta	$631,98 (497,26 - 766,69)^{lo}$	$462,83 (366,40 - 559,25)^{lo}$	
S. curviseta	$600,29 (436,95 - 763,63)^g$	429,17 (361,73 – 496,60) ^h	
E. bigeminus*	$201,77 (171,87 - 231,66)^g$	$142,64 (121,27 - 164,01)^g$	
E. dudichi*	$238,70 (187,26 - 290,14)^g$	$133,66 (117,84 - 149,38)^h$	
E. crypticus*	$282,47 (234,84 - 330,09)^g$	184,13 (168,53 – 199,73) ^h	

^{*} indicam diferença significativa (calculada pelo teste de Behrens-Fisher ($p \le 0.05$)) entre as CE_x obtidas nos diferentes solos para uma mesma espécie. Letras sobrescritas indicam o modelo de regressão empregado: ^e para exponencial; ^{lo} para logístico; ^g para Gompertz; e ^h para Hormesis.

Elaborado pelo Autor (2024).

5.4 DISCUSSÃO

Os ensaios de reprodução confirmam que a contaminação de solos subtropicais por zinco é capaz de pôr em perigo as populações ecológicas tanto de artrópodes como de oligoquetas. Nesse sentido cabe destacar que, de fato, o potencial deletério do zinco é bem documentado na literatura científica, especialmente em trabalhos com solo artificial ou de clima temperado (VAN GESTEL; DIRVEN-VAN BREEMEN; BAERSELMAN, 1993; SMIT; VAN BEELEN; VAN GESTEL, 1997; GOMES et al., 2022). Em solos subtropicais, embora os estudos ecotoxicológicos ainda sejam incipientes (conforme ilustra o Capítulo I da presente redação), Martins, Zanatta e Pires (2023) puderam verificar a maior sensibilidade dos enquitreídeos em relação aos colêmbolos ao zinco ao avaliarem os efeitos da contaminação na reprodução dos organismos. Resultado este que converge com os dados aqui apresentados, bem como observado por Oliveira (2019) em avaliação com solos do Estado de Santa Catarina. Estes achados reforçam a inclusão de diferentes organismos na avaliação ecotoxicológica, especialmente quando da necessidade de se determinarem valores orientadores da qualidade do solo.

O teor de matéria orgânica e o pH do solo são os principais fatores que regem a biodisponibilidade do zinco e, consequentemente, sua toxicidade (SPURGEON & HOPKIN, 1996; ŚWIąTEK; VAN GESTEL; BEDNARSKA, 2017). Motivo este que explica o porquê os efeitos aqui observados terem sido mais proeminentes no Argissolo. Acresce-se a isto o fato de que embora no Latossolo o teor natural do zinco seja 2,4 vezes maior do que no Argissolo, esta característica aparentou não manter um nexo de causalidade com os resultados dos ensaios. Essa mesma observação pôde ser feita na avaliação dos efeitos do cobre, conforme discutido no capítulo anterior. É de grande valia para os órgãos de meio ambiente que disciplinam sobre o tema essa aferição, ainda que os resultados aqui apresentados tenham a limitação de exprimir veracidade a uma pequena parcela dos solos subtropicais, dada a sua grande variabilidade edafoclimática e pedológica.

No que diz respeito às avaliações com os enquitreídeos, fora verificada uma maior sensibilidade da espécie fragmentadora E. bigeminus. Essa mesma observação foi feita por Oliveira (2019) ao estudar os efeitos tóxicos do zinco em um Cambissolo Húmico subtropical. A autora obteve valor de CE₅₀ de 152,41 mg kg⁻¹, que é muito semelhante aos aqui determinados tanto para o Argissolo quanto para o Latossolo para esta espécie; contudo, a CE₅₀ de 433,70 mg kg⁻¹, oriunda de uma avaliação num Nitossolo Vermelho, foi deveras discrepante em relação aos resultados aqui apresentados. Essa verificação ressalta a necessidade da avaliação de diferentes tipos de solos antes de extrapolar os resultados para fins legais, dado as relações de toxicidade do contaminante com as características químicas do ambiente (KABATA-PENDIAS, 2010). Cabe reforçar que a possibilidade de inclusão de espécies fragmentadoras na avaliação ecotoxicológica, tal como aqui feito, representa uma vantagem em termos ecológicos, visto que a fragmentação pode ser induzida e influenciada por diferentes fatores (MYOHARA et al., 1999) capazes de melhor expressar os efeitos da contaminação no ecossistema. Além disso, a espécie E. bigeminus apresenta uma distribuição natural mais ampla quando comparada ao enquitreídeo E. crypticus (GBIF, 2023), tornando seu uso mais factível, embora ainda pouco estudado.

Em relação às avaliações com a espécie *E. crypticus*, resultados semelhantes aos aqui apresentados foram observados por Martins, Zanatta e Pires (2023), que determinaram valor de CE₅₀ de 261 mg kg⁻¹ em avaliação com um Latossolo subtropical. Já Gomes et al. (2022), ao estudarem os efeitos do zinco em um solo LUFA 2.2, obtiveram CE₅₀ de 143 mg kg⁻¹ para a espécie *E. crypticus*; valor este que é condizente com o resultado da avaliação no Argissolo, mas discrepante com o verificado no Latossolo. Esses estudos destacam o quão variáveis podem ser as concentrações de efeito em função do solo avaliado. Ritchie et al. (2017), por exemplo,

obtiveram valores de CE₅₀ variando num range entre 12 e 669 mg kg⁻¹ em avaliação com o oligoqueta *E. andrei* em solos canadenses. Em vista disso, não se pode afirmar com veemente clareza que os resultados dos ensaios com solos artificiais são compatíveis com as avaliações em solos naturais subtropicais, ao menos não no que tange os efeitos sobre os enquitreídeos.

No que diz respeito às avaliações com colêmbolos, a espécie *F. candida* foi a que apresentou menor valor de CE₅₀. Não à toa esta é a espécie indicada na avaliação ecotoxicológica pela norma ISO padronizadora (ISO, 2014). Em consonância com os resultados aqui apresentados, Buch et al. (2016), ao avaliarem os efeitos do mercúrio na reprodução de diferentes colêmbolos em solos tropicais, verificaram que a espécie *F. candida* é mais sensível que *P. minuta*. Uma maior sensibilidade para a espécie *F. candida* foi também verificada por Oliveira et al. (2024) em comparação com os colêmbolos *P. minuta* e *S. curviseta*. Dentre outros aspectos, os autores discutem que o habitat desses organismos pode ter influência na magnitude dos efeitos do contaminante sobre a sua capacidade reprodutiva. Isso porque enquanto a espécie *F. candida* ocupa porções inferiores no perfil do solo, permanecendo em maior contato com a porção contaminada, o colêmbolo *S. curviseta* apresenta a tendência de permanecer na superfície (OLIVEIRA FILHO & BARETTA, 2016). Além disso, a presença de apêndices, tal como fios capilares, no exoesqueleto da espécie *S. curviseta* pode agir como uma barreira física capaz de fornecer maior proteção ao contato dérmico (BANDOW et al., 2014).

De fato, os colêmbolos tendem a apresentar diferentes graus de sensibilidade ao agente estressor também devido às particularidades morfológicas de cada espécie (BUCH et al., 2016). Nesse sentido, a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) sugere a inclusão e estimula o uso das espécies *P. minuta* e *S. curviseta* a fim de melhorar a compreensão dos efeitos da contaminação num mesmo grupo biológico (OECD, 2016). Ademais, segundo verificado por Greenslade e Vaughan (2003), a espécie *P. minuta* é uma excelente opção para avaliações com solos de clima quente devido a sua satisfatória capacidade de externalizar as mudanças do meio em parâmetros comportamentais. Contudo, é relevante destacar que nas avaliações aqui discorridas o intervalo de confiança das concentrações de efeito entre as espécies se sobrepuseram.

Ao comparar os resultados aqui apresentados com o trabalho de Kool, Ortiz e Van Gestel (2011), que ao estudarem os efeitos da contaminação por zinco em um solo Lufa 2.2 na capacidade reprodutiva da espécie *F. candida* e que obtiveram valor de CE₅₀ de 298 mg kg⁻¹, verifica-se uma sensibilidade semelhante da espécie na avaliação com o Argissolo. Os autores observam que a toxicidade do zinco está relacionada à sua concentração na solução do solo. Isso evidencia, uma vez mais, a interrelação entre as características químicas do meio com os

efeitos tóxicos do contaminante. Já, Nursita, Singh e Lees (2005), em avaliação com a espécie *P. minuta* em um solo natural de Gales, verificaram valor de CE₅₀ para o zinco de 283 mg kg⁻¹. Para o colêmbolo *S. curviseta* o valor de CE₅₀ obtido em um solo chinês agrícola (cujo pH_{H2O} era de aproximadamente 6,5) foi de 2760 mg kg⁻¹ (XU et al., 2009). Esses achados são contrastantes com os resultados aqui apresentados. Nesse sentido, enunciam Garcia-Gomez et al. (2020) que os efeitos do zinco são muito mais pronunciados em solos ácidos, como é o caso dos solos subtropicais. Portanto, ao se considerar os expostos nos parágrafos supraditos, tornase plausível inferir em favor da hipótese sobre a qual delineou-se a presente investigação, isto é, a de que os dados de toxicidade oriundos de avaliações com solos artificias ou naturais de clima temperado não são representativos dos efeitos deletérios do zinco em solos subtropicais.

A redundância na sensibilidade dos colêmbolos aqui verificada reforça o debate da necessidade de incluir diferentes espécies de um mesmo grupo biológico na avaliação ecotoxicológica. Embora haja quem argumente ser irrelevante, portanto, avaliar mais de uma espécie de colêmbolo, votos contrários a essa afirmação são igualmente válidos. Isso porque não se pode generalizar verificações particulares, conforme elucidam Kant e Popper ao construírem as bases do método dedutivista (POPPER, 2013). Em termos gerais, isso significa que nem sempre os resultados devem convergir com os aqui apresentados, especialmente devido à influência química dos solos nos efeitos toxicológicos. Além disso, sendo os colêmbolos artrópodes não-alvo de alta relevância na estruturação do ecossistema (OLIVEIRA FILHO & BARETTA, 2016), incluir diferentes espécies na avaliação ecotoxicológica contribui para o estabelecimento mais realista dos valores orientadores da qualidade do solo.

Como as interações entre os tipos de solo e o potencial tóxico do zinco são bem exploradas em avaliações com solos inseridos em climas temperados (FOUNTAIN & HOPKIN, 2005; SMITH & VAN GESTEL, 2009; TOURINHO et al., 2013; GARCÍA-GOMEZ et al., 2020; RENAUD et al., 2020), os países europeus puderam melhor compreender os efeitos da contaminação e publicar valores orientadores mais condizentes com as necessidades de proteção ambiental (ECHA, 2008; ENVIRONMENT AGENCY, 2022). O Brasil, enquanto país que trata o meio ambiente como bem comum e a ser preservado para as atuais e futuras gerações, deve se valer da experiência europeia em seu favor.

Nesse sentido, embora sejam poucos os estudos performados em solos subtropicais, Oliveira (2019) pôde determinar valor orientador de prevenção (VP) para o zinco em um Cambissolo Húmico e em um Nitossolo Vermelho. A autora incluiu na avaliação ecotoxicológica uma ampla gama de bioindicadores que contemplaram tanto o grupo dos oligoquetas quanto dos artrópodes, tal como performado na presente avaliação. Segundo

Simões et al. (2020), a obtenção de um VP protetivo aos ecossistemas terrestres deve ser alicerçada em dados ecotoxicológicos com diferentes organismos e tipos de solo. Esse é um trabalho extenso, contudo plausível de ser executado, haja vista a realidade atual da legislação ambiental dos países europeus. A França, por exemplo, através de uma campanha de monitoramento da qualidade do solo, determinou as concentrações naturais de elementos-traço para todo o seu território baseadas num *grid* de cobertura de 16x16 km (PESCE et al., 2024). Embora possa-se argumentar que a França não é um país de dimensões tamanhas como o Brasil, o exemplo serve como um alento, dado que os estados brasileiros podem, de fato, mapear seus solos e, dando um passo adiante, não só obter o VRQ como, ao lançar mão de métodos em ecotoxicologia, determinar VP específico para uma ampla gama de elementos e substâncias de interesse ambiental.

É louvável reconhecer que o Estado de Santa Catarina, na vanguarda do desenvolvimento de políticas de proteção do meio ambiente e de segurança alimentar, no ano de 2021 publicou VRQ para nove elementos-traço, dentre os quais encontra-se o zinco (IMA, 2021). O motivador para a condução dessas avaliações reside, além do exposto, também na necessidade de cumprir com o disposto no Artigo 8º da Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009). O trabalho de determinação do nível ambientalmente seguro desses elementos, contudo, não fora incluído na referida publicação devido à complexidade de se avaliar a ampla gama de tipos de solo contidos no estado. Nesse sentido, a presente avaliação emerge de modo a contribuir com a atualização das políticas de controle ambiental relacionadas à proteção do solo, visto que os ensaios foram performados com bioindicadores cujas funções ecossistêmicas são essenciais ao provimento de serviços ambientais.

5.5 CONCLUSÕES

A contaminação dos solos por zinco fora capaz de reduzir a capacidade reprodutiva de todos os organismos avaliados. Os efeitos mais marcantes foram registrados para os enquitreídeos, especialmente para a espécie fragmentadora *E. bigeminus*. Além disso, observou-se haver diferença significativa nos efeitos entre os diferentes solos, exceto nas avaliações com as espécies *P. minuta e S. curviseta*. No Argissolo, possivelmente devido às suas características químicas os efeitos deletérios foram mais pronunciados, apesar do menor teor natural de ocorrência do zinco.

A comparação entre as concentrações de efeito aqui obtidas com os resultados oriundos da análise de solos construídos (i.e. solo artificial tropical, ou solo OECD) ou de clima

temperado demonstrou não ser condizente a extrapolação dos dados, dado a influência das características pedológicas na magnitude dos efeitos. Deste modo, a fim de cumprir com as exigências de proteção do solo, ressalta-se a necessidade da execução de ensaios com outros tipos de solo subtropicais além destes aqui avaliados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANDOW, C.; COORS, A.; RÖMBKE, J. *Enchytraeus bigeminus* (Enchytraeidae, Oligochaeta) as a new candidate for ecotoxicological laboratory tests. **Soil Organisms**, v. 85, p. 103–112, 2013.

BANDOW, C. et al. Interactive effects of lambda-cyhalothrin, soil moisture, and temperature on *Folsomia candida* and *Sinella curviseta* (Collembola). **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 33, n. 3, p. 654-661, 2014.

BEYERSMANN, D.; HAASE, H. Functions of zinc in signaling, proliferation and differentiation of mammalian cells. **Biometals**, [S.L.], v. 14, n. 3/4, p. 331-341, 2001.

BONINCONTRO, T. *et al.* From unseen to seen in post-mining polluted territories: (in)visibilisation processes at work in soil contamination management. **Humanities And Social Sciences Communications**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 785, 2024.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 249, 2009.

BUCH, A. C. et al. Ecotoxicity of mercury to *Folsomia candida* and *Proisotoma minuta* (Collembola: isotomidae) in tropical soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 127, p. 22-29, 2016.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E**. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências. Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, v. 115, n. 227, p. 22-23, 2005.

COLEMAN, D. C.; GEISEN, S.; WALL, D. H. Soil fauna: occurrence, biodiversity, and roles in ecosystem function. **Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry**, [S.L.], p. 131-159, 2024.

ECHA. European Chemicals Agency. **Chapter R.10:** characterisation of dose [concentration]-response for environment. In: Guidance on information requirements and chemical safety assessment, 2008.

ENVIRONMENT AGENCY. United Kingdom Environment Agency. **Scientific Report** – **ShARE id 26 (revised)**. Derivation and use of soil screening values for assessing ecological risks, 2022.

ENVIRONMENT CANADA. Guidance Document on Statistical Methods for Environmental Toxicity Tests: Method Development and Applications section. Ottawa: Environmental Technology Centre, 2007, 283 p.

FILIPIAK, Z. M.; BEDNARSKA, A. J. Different effects of Zn nanoparticles and ions on growth and cellular respiration in the earthworm Eisenia andrei after long-term exposure. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 459-469, 2021

FOUNTAIN, M. T.; HOPKIN, S. P. *Folsomia candida* (collembola): a standard soil arthropod. **Annual Review of Entomology**, [S.L.], v. 50, n. 1, p. 201-222, 2005.

GARCÍA-GÓMEZ, C. et al. Study of Zn availability, uptake, and effects on earthworms of zinc oxide nanoparticle versus bulk applied to two agricultural soils: acidic and calcareous. **Chemosphere**, [S.L.], v. 239, p. 124814, 2020.

GBIF. Global Biodiversity Information Facility. **GBIF Blackbone Taxonomy**. Checklist data set, 2023.

GOMES, S. I. L. et al. Molecular mechanisms of zinc toxicity in the potworm *Enchytraeus crypticus*, analysed by high-throughput gene expression profiling. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 825, p. 153975, 2022.

GREENSLADE, P.; VAUGHAN, G. T. A comparison of Collembola species for toxicity testing of Australian soils. **Pedobiologia**, [S.L.], v. 47, n. 2, p. 171-179, 2003.

ISO. International Organization for Standardization. **Guideline 11267**. Soil quality: Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants, 2014.

IMA. Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina. **Instrução Normativa nº 45**: valores orientadores de qualidade dos solos e águas subterrâneas de Santa Catarina. 2021.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soil and Plants**. 4.ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548 p.

KOOL, P. L.; ORTIZ, M. D.; VAN GESTEL, C. A. M. Chronic toxicity of ZnO nanoparticles, non-nano ZnO and ZnCl2 to *Folsomia candida* (Collembola) in relation to bioavailability in soil. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 159, n. 10, p. 2713-2719, 2011.

LEANDRO, L. P. et al. Permissible concentration of Mancozeb in brazilian drinking water elicits oxidative stress and bioenergetic impairments in embryonic zebrafish. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 333, p. 122013, 2023.

MARET, W.; SANDSTEAD, H. H. Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. **Journal Of Trace Elements in Medicine and Biology**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 3-18, 2006.

MARTINS, M. R.; ZANATTA, M. C. K.; PIRES, M. S. G. Sustainable agricultural use of sewage sludge: impacts of high Zn concentration on *Folsomia candida*, *Enchytraeus crypticus*, *Lactuca sativa*, and *Phaseolus vulgaris*. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S.L.], v. 195, n. 3, p. 359, 2023

MYOHARA, M. et al. Fragmenting oligochaete *Enchytraeus japonensis*: a new material for regeneration study. **Development, Growth & Differentiation**, [S.L.], v. 41, n. 5, p. 549-555, 1999.

NATASHA, N. et al. Zinc in soil-plant-human system: a data-analysis review. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 808, p. 152024, 2022.

NURSITA, A. I.; SINGH, B.; LEES, E. The effects of cadmium, copper, lead, and zinc on the growth and reproduction of *Proisotoma minuta* Tullberg (Collembola). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 60, n. 3, p. 306-314, 2005.

OLIVEIRA, D. et al. Fipronil Risk Assessment in Tropical Soils: relevant concentrations cause high risk to the edaphic community. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.L.], v. 235, n. 2, 2024.

OLIVEIRA, D. A. Valores Orientadores de Prevenção para Cobre e Zinco em Solos do Estado de Santa Catarina. 2019. 205 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2019.

OLIVEIRA FILHO, L. C. I.; BARETTA, D. Por que devemos nos importar com os colêmbolos edáficos? **Scientia Agraria**, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 21, 2016.

PESCE, S. et al. The use of copper as plant protection product contributes to environmental contamination and resulting impacts on terrestrial and aquatic biodiversity and ecosystem functions. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], 2024.

POPPER, K. R. A Lógica da Pesquisa Científica. 1 ed. São Paulo: Cultrix, 2013. 454 p.

RENAUD, M. et al. The effects of complex metal oxide mixtures on three soil invertebrates with contrasting biological traits. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 738, p. 139921, 2020.

RITCHIE, E. et al. The ecotoxicity of zinc and zinc-containing substances in soil with consideration of metal-moiety approaches and organometal complexes. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 36, n. 12, p. 3324-3332, 2017.

ROBINSON, J. R.; ISIKHUEMHEN, O. S.; ANIKE, F. N. Fungal–Metal Interactions: a review of toxicity and homeostasis. **Journal of Fungi**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 225, 2021.

SIMÕES, B. F. et al. Ecotoxicity test as an aid in the determination of copper guideline values in soils. **Ciência Rural**, [S.L.], v. 50, n. 6, 2020.

SMIT, C. E.; VAN BEELEN, P.; VAN GESTEL, C. A. M. Development of zinc bioavailability and toxicity for the springtail *Folsomia candida* in an experimentally contaminated field plot. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 98, n. 1, p. 73-80, 1997.

SMITH, C. E.; VAN GESTEL, C. A. M. Effects of soil type, prepercolation, and ageing on bioaccumulation and toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 17, n. 6, p. 1132-1141, 2009.

SPURGEON, D. J.; HOPKIN, S. P. The effects of metal contamination on earthworm populations around a smelting works: quantifying species effects. **Applied Soil Ecology**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 147-160, 1996.

STANTON, C. et al. Zinc in plants: integrating homeostasis and biofortification. **Molecular Plant**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 65-85, 2022.

ŚWIąTEK, Z. M.; VAN GESTEL, C. A. M.; BEDNARSKA, A. J. Toxicokinetics of zinc-oxide nanoparticles and zinc ions in the earthworm *Eisenia andrei*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 143, p. 151-158, 2017.

TOURINHO, P. S. et al. Influence of soil pH on the toxicity of zinc oxide nanoparticles to the terrestrial isopod *Porcellionides pruinosus*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 32, n. 12, p. 2808-2815, 2013.

TU, C. et al. Role of zinc in catalytic activity of carbonic anhydrase IX. **Archives Of Biochemistry and Biophysics**, [S.L.], v. 521, n. 1-2, p. 90-94, 2012.

VAN GESTEL, C. A. M.; DIRVEN-Van BREEMEN, E. M.; BAERSELMAN, R. Accumulation and elimination of cadmium, chromium and zinc and effects on growth and reproduction in *Eisenia andrei* (Oligochaeta, Annelida). **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 134, p. 585-597, 1993.

XU, J. et al. Evaluation of growth and reproduction as indicators of soil metal toxicity to the Collembolan, Sinella curviseta. **Insect Science**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 57-63, 2009.

6 CAPÍTULO IV: VALORES ORIENTADORES DE PREVENÇÃO PARA COBRE E ZINCO EM DOIS SOLOS SUBTROPICAIS BRASILEIROS

RESUMO

A Resolução do CONAMA nº 420/2009 estabelece os valores orientadores de qualidade do solo como ferramentas essenciais para a gestão ambiental. Esses valores servem como norteadores na identificação e no monitoramento de áreas contaminadas. Dentre estes valores, o de prevenção (VP) é o que estabelece as concentrações máximas permissivas de substâncias químicas no solo que, se não ultrapassadas, garantem a proteção da qualidade ambiental e da saúde pública. Entretanto, um problema significativo é que os VP nacionais foram baseados predominantemente em análises de solos do Estado de São Paulo. Considerando que o Brasil possui uma diversidade pedológica vasta, com diferentes tipos de solos distribuídos ao longo de seu território, essa heterogeneidade implica que os VP estabelecidos com base em uma região específica podem não ser adequados a representar os limites máximos permissíveis para todas as regiões do país. Deste modo, os VP podem não ser totalmente protetivos para os organismos do solo em outras áreas, onde as características químicas, biológicas e mineralógicas dos solos diferem substancialmente daquilo que é encontrado em São Paulo. A fauna do solo é um dos grupos biológicos a ser protegido, isto especialmente devido ao seu papel fundamental na provisão dos serviços ambientais fornecidos pelo solo. Organismos como os enquitreídeos e os colêmbolos desempenham importantes funções no ecossistema, como na decomposição da matéria orgânica e na ciclagem de nutrientes. Nesse sentido, é evidente que a proteção das comunidades biológicas é vital para a sustentabilidade dos ecossistemas terrestres e, portanto, a adequação dos VP aos diferentes tipos de solos brasileiros é essencial para garantir a proteção efetiva desses organismos e das suas funções no ecossistema. Dentre os elementostraço de relevância ambiental, o cobre e o zinco destacam-se devido à sua participação em importantes processos metabólicos em animais, plantas e microrganismos. Contudo, quando em altas concentrações no solo podem resultar em um desbalanço na estrutura do ecossistema. Em vista disso, o presente capítulo teve por objetivo determinar VP para o cobre e para o zinco em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico latossólico e em um Latossolo Vermelho Distrófico retrático, representativos de diferentes regiões do Estado de Santa Catarina onde as principais atividades econômicas são potenciais fontes poluidoras. Para tanto, os resultados das avaliações ecotoxicológicas performadas com diferentes bioindicadores da saúde do solo, conforme descrito nos capítulos II e III desta redação, foram utilizados na construção de curvas de sensibilidade de espécies (SSD) e no subsequente cálculo dos VP. A hipótese avaliada foi a de que os VP dispostos na Resolução do CONAMA nº 420/2009 não são suficientemente protetivos aos organismos avaliados. Os dados de CE₂₀ e de CE₅₀ foram agrupados numa SSD onde fora calculada a concentração capaz de pôr em risco 5% das espécies avaliadas (HC₅). Aplicou-se então um fator de incerteza (AF) devido às incertezas envolvidas no processo de extrapolação estatística para que se obtivesse a concentração preditiva sem efeito esperado (PNEC) para cada elemento-traço e solo avaliado. Essa PNEC fora então somada aos valores de referência de qualidade publicados em 2021 pelo Estado de Santa Catarina para que então fossem determinados os VP. Optou-se por propor o valor orientador baseado somente nos dados de CE₅₀, dado que para alguns organismos não foi possível determinar a concentração de efeito não observado (CENO). Ao comparar os resultados com o disposto na Resolução do CONAMA, observou-se a necessidade de se propor um VP para o zinco mais restritivo para ambos os solos avaliados. No entanto, para o cobre o VP adotado em nível nacional mostrouse ser suficientemente protetivo, visto que fora inferior ao aqui calculado. Essas observações reforçam o debate quanto à necessidade de serem avaliados outros solos, de modo que o Estado de Santa Catarina possa publicar VP suficientemente protetivos aos ecossistemas terrestres.

Palavras-chave: CONAMA; Elemento-traço; Fauna do Solo; Ecotoxicologia Terrestre; Curva de Distribuição de Sensibilidade de Espécies.

ABSTRACT

The CONAMA Resolution no 420/2009 establishes soil quality guideline values as essential tools for environmental management. These values serve as benchmarks for identifying and monitoring contaminated areas. Among these values, the prevention value (PV) sets the maximum permissible concentrations of chemical substances in the soil, which, if not exceeded, ensure the protection of environmental quality and public health. However, a significant issue is that the national PV were predominantly based on soil analyses from the State of São Paulo. Considering that Brazil has a vast pedological diversity, with different soil types distributed throughout its territory, this heterogeneity implies that the PV established based on a specific region may not adequately represent the permissible limits for all regions of the country. Thus, the PV may not fully protect soil organisms in other areas where the chemical, biological, and mineralogical characteristics of the soils differ substantially from those found in São Paulo. Moreover, soil fauna is one of the biological groups that needs protection, especially due to their fundamental role in providing ecosystem services. Organisms such as enchytraeids and springtails perform important functions in the ecosystem, such as decomposing organic matter and cycling nutrients. In this context, it is evident that protecting biological communities is vital for the sustainability of terrestrial ecosystems. Therefore, adjusting the PV to different types of Brazilian soils is essential to ensure the effective protection of these organisms and the environmental services they provide. Among the trace elements of environmental relevance, copper and zinc stand out due to their participation in important metabolic processes in animals, plants, and microorganisms. However, when present in high concentrations in the soil, they can cause an imbalance in the ecosystem structure. In view of this, the present chapter aimed to determine the PV for copper and zinc in two Brazilian subtropical representatives of different regions of the State of Santa Catarina, where the main economic activities are potential pollution sources. To this end, the results of ecotoxicological assessments performed with different bioindicators of soil health, as described in Chapters II and III of this document, were used to construct species sensitivity distributions (SSD) and subsequently to estimate the PV. The hypothesis evaluated was that the PV set forth in the CONAMA Resolution are not sufficiently protective. The EC₂₀ and EC₅₀ data were grouped into an SSD where the concentration capable of putting 5% of the evaluated species at risk (HC₅) was calculated. An assessment factor (AF) was then applied to obtain the predicted no effect concentration (PNEC) for each trace element and soil evaluated. This PNEC was added to the quality reference values published in 2021 by the State of Santa Catarina to determine the PV. By comparing the results with the PV set forth in the CONAMA legislation it was observed that a more restrictive PV for zinc should be proposed for both soils evaluated. However, the nationally adopted PV for copper proved to be sufficiently protective, as it was lower than the ones we calculated. These observations reinforce the debate on the need to evaluate other soils so that the State of Santa Catarina can publish sufficiently protective VPs for terrestrial ecosystems.

Key-words: CONAMA; Trace element; Soil Fauna; Soil Ecotoxicology; Species Sensitivity Distribution.

6.1 INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural não-renovável na escala de tempo humana e, por isto, não deveria, em princípio, ser o receptáculo final de resíduos não tratados oriundos das atividades antrópicas (RESENDE et al., 2014). Todavia, devido ao crescimento populacional, à carência de ações para fins de conservação, e à adoção de práticas inadequadas de manejo agrícola, são crescentes as ocorrências de problemas associados ao lançamento indiscriminado de contaminantes no ambiente (ZHANG et al., 2020).

Segundo posto por Kranthi et al. (2018), a contaminação por elementos-traço figura entre os principais fatores motivadores da preocupação quanto da conservação do solo, haja vista a capacidade desses elementos em infligir severos danos à homeostase ecossistêmica; bem como devido ao fato de que são inúmeras as fontes emissoras. Exemplo categórico é a já bem estabelecida aplicação de fertilizantes orgânicos, subprodutos das atividades pecuárias, nas lavouras, com vistas ao aumento da produtividade agrícola, devido ao incremento da matéria orgânica do solo e do aumento na disponibilidade de macro- e micronutrientes às plantas (YAN et al., 2018; ALENGEBAWY et al., 2021).

Elementos como o cobre e o zinco desempenham funções de suma relevância não só no metabolismo vegetal como também nos animais, haja vista a sua participação em inúmeros processos essenciais à sobrevivência, crescimento, capacidade imune e reprodução desses organismos (MAYWALD & RINK, 2015; MYINT et al., 2018). Todavia, embora essenciais em baixas concentrações, quando em excesso no meio, podem ser absorvidos em grandes quantidades, culminando, por vezes, em danos severos aos sistemas biológicos (ARREDONDO et al., 2006; OLIVARES et al., 2012; SCHEIBER; DRINGEN; MERCER, 2013).

Uma vez que os serviços ambientais, isto é, os benefícios que o ambiente presta ao desenvolvimento das atividades humanas, são também produtos das funções dos organismos da fauna do solo, torna-se imprescindível proteger os receptores biológicos da poluição por elementos-traço (HEDěNEC et al., 2022). Destaca-se, nesse sentido, a importância que os oligoquetas, tal como os enquitreídeos, e os artrópodes, como os colêmbolos, têm na estruturação do ecossistema terrestre, isto porque é produto da sua atividade a ciclagem de nutrientes, a mineralização da matéria orgânica, a descompactação do solo, o controle biológico etc.

A legislação brasileira, preconizando a proteção ambiental, estabelece valores orientadores da qualidade do solo e das águas subterrâneas na forma da Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009). Dentre estes valores, o de Prevenção (VP), associa a

qualidade ambiental à multifuncionalidade do solo, com vistas à proteção das funções do ecossistema (CETESB, 2001; OLIVEIRA, 2019). Nesse sentido, é indispensável mencionar que a referida resolução estabelece VP para o cobre e o zinco. Contudo, devido à vasta extensão do território, bem como à alta variabilidade química e mineralógica dos solos brasileiros, há a necessidade de avaliar a eficiência protetiva desses valores orientadores adotados em nível nacional. Esse procedimento só é possível de ser efetuado ao serem aplicados preceitos e metodologias ecotoxicológicas, dadas as definições estabelecidas na referida resolução.

No cenário internacional, como os efeitos tóxicos dos elementos-traço são bem investigados, especialmente em regiões de clima temperado (AMORIM et al., 2005; FOUNTAIN & HOPKIN, 2005; MARALDO et al., 2006; SMITH & VAN GESTEL, 2009; AMORIM & SCOTT-FORDSMAND, 2012; TOURINHO et al., 2013; GARCÍA-GOMEZ et al., 2020; RENAUD et al., 2020), diferentes países puderam avaliar o nível de proteção das suas políticas de controle ambiental, bem como publicar valores orientadores da qualidade do solo (US EPA, 2005; ECHA, 2008; ENVIRONMENT AGENCY, 2022). No Brasil, contudo, o conhecimento dos efeitos da contaminação do solo sobre o constituinte faunístico ainda são limitados.

Nesta perspectiva, o presente capítulo teve por objetivo determinar VP para o cobre e para o zinco em um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico e em um Latossolo Vermelho Distrófico retrático, representativos de diferentes regiões do Estado de Santa Catarina onde as principais atividades econômicas são potenciais fontes emissoras desses elementos-traço. Para tanto, os resultados das avaliações ecotoxicológicas performadas com diferentes bioindicadores da saúde do solo, conforme descrito nos capítulos II e III desta redação, foram utilizados na construção de curvas de sensibilidade de espécies e no subsequente cálculo dos VP. A hipótese avaliada foi a de que os VP dispostos na Resolução do CONAMA nº 420/2009 não são suficientemente protetivos aos organismos avaliados.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Construção das Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies e Determinação dos Valores Orientadores de Prevenção

Em posse dos resultados das avaliações ecotoxicológicas descritas nos capítulos II e III, que tratam dos efeitos da contaminação dos solos por cobre e zinco, respectivamente, as concentrações de efeito (CE₂₀ e CE₅₀) foram agrupadas em uma distribuição log-normal para

que fossem confeccionadas as curvas de distribuição de sensibilidade de espécies (SSD) e a subsequente obtenção das concentrações capazes de pôr em perigo uma parcela das espécies avaliadas (HC_x). Optou-se pela determinação da HC₅ segundo a recomendação da norma da agência ambiental britânica que trata do tema (ENVIRONMENT AGENCY, 2022). A escolha em seguir um protocolo estrangeiro se deu, dentre outros motivos, devido à sua recente publicação que é baseada nas mais atuais práticas e discussões acerca da determinação de valores orientadores da qualidade do solo. Além disso, ao adotar a HC₅ como parâmetro para determinação do VP, assume-se um risco para somente 5% das espécies avaliadas, isto é, um alto nível de proteção à fauna do solo.

Ressalta-se que essas SSD são modelos matemáticos baseados em distribuições estatísticas e que, portanto, a quantidade de dados é uma variável significativa para estabelecer níveis de proteção mais factíveis (MESSIAS; ALVES; CARDOSO, 2023). Por este motivo as concentrações preditivas sem efeito esperado (PNEC) são obtidas a partir de fatores de incerteza (AF) (ver equação 1, tópico 2.3). Segundo recomendação da ECHA (2008), o AF é apropriado quando compreendido num intervalo entre 5 e 1; e sua escolha deve ser fundamentada em parâmetros que representem a confiabilidade dos dados, tal como a diversidade e representatividade dos grupos taxonômicos avaliados.

Deste modo, depois de terem sido determinadas as HC₅ para cada solo em função do elemento-traço, foram calculadas as PNEC para diferentes fatores de incerteza (1, 2, 3, 4 e 5); para, enfim, serem somadas aos valores de referência de qualidade (VRQ) estabelecidos pelo Instituto do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (IMA, 2021), de modo que se obtivessem os VP. Como os solos avaliados nos capítulos anteriores foram coletados em regiões do Estado de Santa Catarina, julgou-se mais pertinente que os VP fossem baseados na atualização feita pelo órgão ambiental estadual dos valores orientadores dispostos na Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009). A equação para determinação dos VP está a seguir descrita (2):

$$VP = VRQ + PNEC \tag{2}$$

Onde VP corresponde ao valor orientador de prevenção do contaminante;

VRQ ao valor de referência de qualidade, isto é, o *background* geoquímico do contaminante – baseado na análise mais recente dos solos do Estado de Santa Catarina (IMA, 2021);

e PNEC à concentração preditiva sem efeito esperado (PNEC = $\frac{HC_5}{AF}$).

6.2.2 Análise dos Dados

As SSD e os valores de HC₅ foram gerados com limite de confiança de 95%. Uma vez que o modelo estatístico assume uma distribuição log-normal dos dados, a log-normalidade fora testada pelos testes de Kolmogorov-Smirnov (p > 0,01) e de Anderson-Darling (p > 0,01), inclusos no pacote do software ETX 2.0 (VAN VLAARDINGEN et al., 2004). A escolha pelo teste de Anderson-Darling fora fundamentada em sua alta sensibilidade para detectar desvios de normalidade, especialmente nas caudas da distribuição (STEPHENS, 1974; D'AGOSTINO & STEPHENS, 1986). Este teste é amplamente recomendado como complemento do teste de Kolmogorov-Smirnov, a fim de garantir maior confiabilidade à análise (ECHA, 2008; CHOUIA & SEDDIK-AMEUR, 2021;).

6.3 RESULTADOS

6.3.1 Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao Cobre

As SSD para o cobre foram geradas com base na análise das CE_{20} e CE_{50} de seis espécies de invertebrados terrestres (ver a Tabela 5, Capítulo II), tanto para o Latossolo quanto para o Argissolo. A distribuição dos dados seguiu um padrão log-normal, conforme confirmado pelos testes de Kolmogorov-Smirnov (p > 0,01) e de Anderson-Darling (p > 0,01). Além das SSD, foram derivadas as HC_5 para cada um dos solos avaliados. Os resultados detalhados estão apresentados nas Figuras 11 e 12.

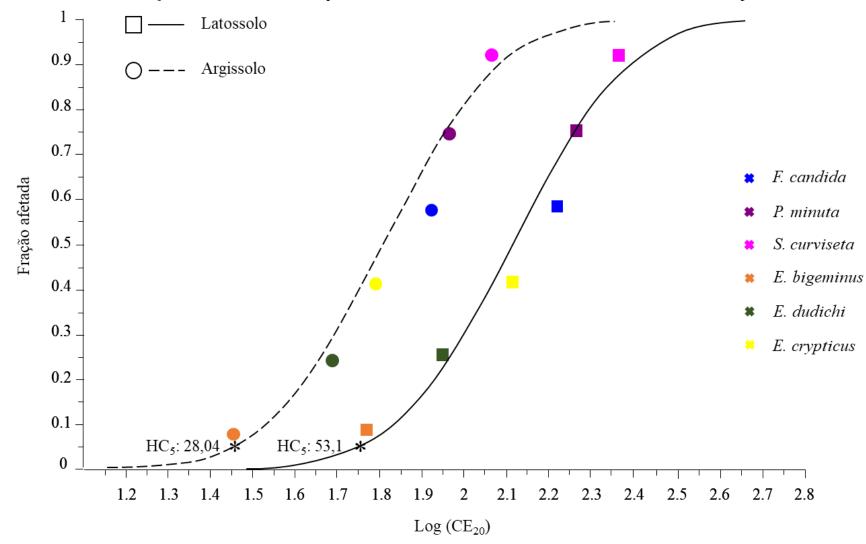


Figura 11 – Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao cobre baseadas em dados de CE₂₀ em dois solos subtropicais.

^{*} representam a concentração de perigo a 5% das espécies. Dados do eixo das abscissas expressos pelo logaritmo na base 10. Elaborado pelo Autor (2024).

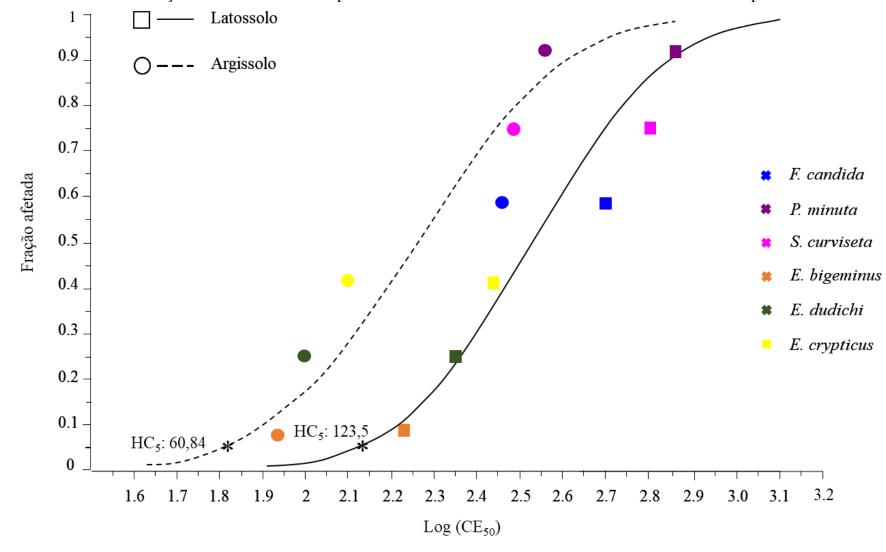


Figura 12 – Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao cobre baseadas em dados de CE₅₀ em dois solos subtropicais.

^{*} representam a concentração de perigo a 5% das espécies. Dados do eixo das abscissas expressos pelo logaritmo na base 10. Elaborado pelo Autor (2024).

6.3.2 Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao Zinco

Da mesma forma como descrito no tópico anterior, as SSD para o zinco foram construídas com base na análise das CE_{20} e CE_{50} das mesmas seis espécies de invertebrados terrestres (ver a Tabela 9, Capítulo III), tanto no Latossolo quanto no Argissolo. A distribuição dos dados também seguiu um padrão log-normal, conforme verificado pelos testes de Kolmogorov-Smirnov (p > 0,01) e de Anderson-Darling (p > 0,01). Além das SSD, foram calculadas as HC_5 para cada solo avaliado. Os resultados estão descritos nas Figuras 13 e 14.

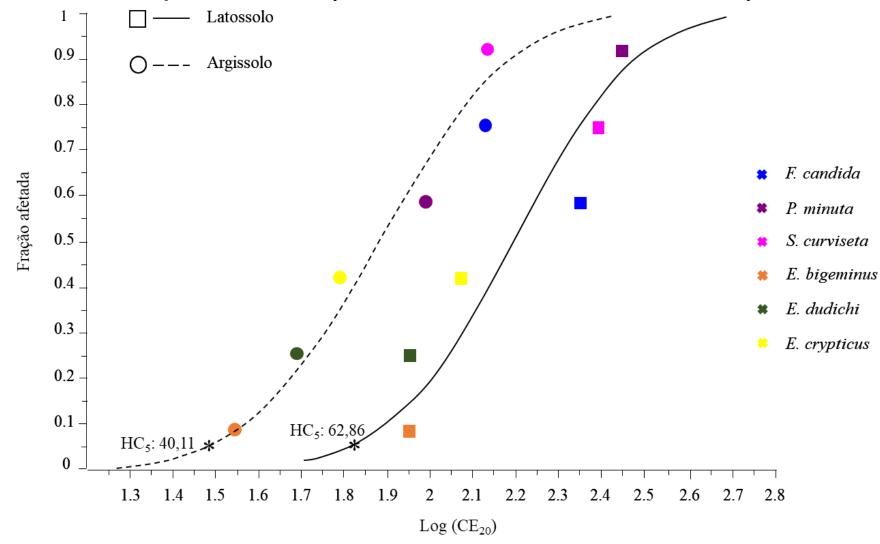
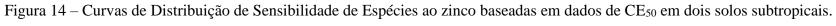
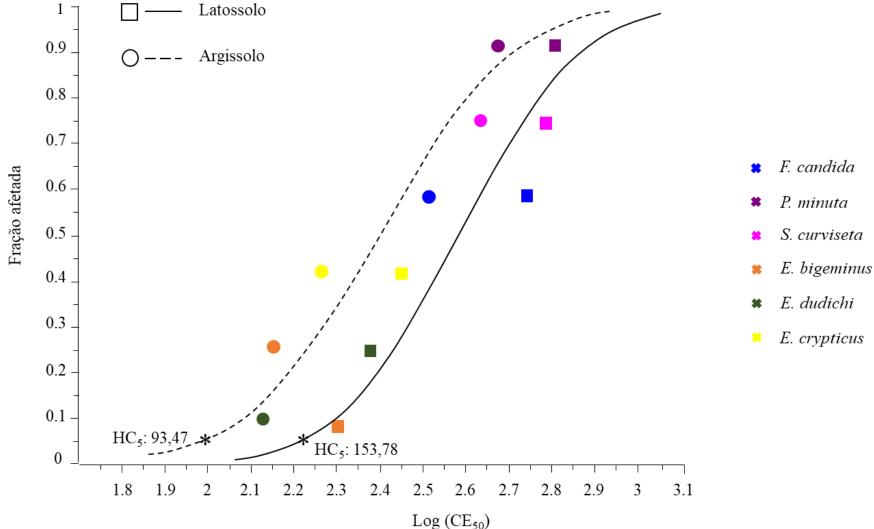


Figura 13 – Curvas de Distribuição de Sensibilidade de Espécies ao zinco baseadas em dados de CE₂₀ em dois solos subtropicais.

^{*} representam a concentração de perigo a 5% das espécies. Dados do eixo das abscissas expressos pelo logaritmo na base 10. Elaborado pelo Autor (2024)





^{*} representam a concentração de perigo a 5% das espécies. Dados do eixo das abscissas expressos pelo logaritmo na base 10. Elaborado pelo Autor (2024).

6.3.3 Valores Orientadores de Prevenção para o Cobre e para o Zinco

Com base nos dados de HC₅, fora possível determinar as PNEC (para diferentes AF) nos dois solos em função da concentração de efeito avaliada (CE₂₀ ou CE₅₀) tanto para o cobre quanto para o zinco. Por conseguinte, foram determinados os VP a partir dos VRQ dispostos na Resolução do Instituto do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina nº 45/2021 (IMA, 2021). Os resultados para o cobre (Tabela 10) e para o zinco (Tabela 11) estão a seguir descritos.

Recomenda-se que sejam adotados para os solos avaliados, considerando as incertezas probabilísticas, os VP calculados a partir das CE₅₀ e produtos de um AF igual a 5.

Tabela 10 – Valor Orientador de Prevenção (VP) e Concentrações Preditivas sem Efeito Esperado (PNEC) em função de um Fator de Incerteza (AF, variando entre 1 e 5 (ECHA, 2008)) e da base de dados (CE₂₀ ou CE₅₀) utilizados na obtenção da concentração de perigo (HC₅) para o cobre em dois solos subtropicais.

Solo	Base dos Dados	AF	PNEC	VP
Latossolo		1	53,10 (19,81 – 82,56)	200,02
		2	26,55 (9,91 – 41,28)	173,47
	$HC_5 = f(CE_{20})$	3	17,7 (6,6 – 27,52)	164,62
		4	13,28 (4,95 – 20,64)	160,2
		5	10,62 (3,96 – 16,51)	157,54
Latossolo		1	123,51 (46,4 – 191,39)	270,43
		2	61,75 (23,2 – 95,69)	208,67
	$HC_5 = f(CE_{50})$	3	41,17 (15,47 – 63,8)	188,09
		4	30,88 (11,6 – 47,85)	177,8
		5	24,7 (9,28 – 38,28)	171,62
Argissolo		1	28,04 (9,64 – 45,21)	121,88
		2	14,02 (4,82 – 22,61)	107,86
	$HC_5 = f(CE_{20})$	3	9,35 (3,22 – 15,07)	103,19
		4	7,01 (2,41 – 11,3)	100,85
		5	5,61 (1,93 – 9,04)	99,45
Argissolo		1	60,85 (16,16 – 110,12)	154,69
		2	30,43 (8,08 – 55,06)	124,27
	$HC_5 = f(CE_{50})$	3	20,28 (5,38 – 36,71)	114,12
		4	15,21 (4,04 – 27,53)	109,05
		5	12,17 (3,23 – 22,02)	106,01

Valor de Referência de Qualidade para o cobre igual a 146,92 mg kg⁻¹ para solos com teor de argila igual ou maior que 59% (como para o Latossolo) e de 93,84 mg kg⁻¹ para solos com teor de argila inferior a 59% (como para o Argissolo) (IMA, 2021). Em parêntesis o limite inferior e superior do intervalo de confiança do valor de PNEC. Destacado em vermelho o VP recomendado.

Elaborado pelo Autor (2024).

Tabela 11 – Valor Orientador de Prevenção (VP) e Concentrações Preditivas sem Efeito Esperado (PNEC) em função de um Fator de Incerteza (AF, variando entre 1 e 5 (ECHA, 2008)) e da base de dados (CE₂₀ ou CE₅₀) utilizados na obtenção da concentração de perigo (HC₅) para o zinco em dois solos subtropicais.

Solo	Base dos Dados	AF	PNEC	VP
Latossolo	$HC_5 = f(CE_{20})$	1	62,86 (22,78 – 99,01)	140,96
		2	31,43 (11,39 – 49,51)	109,53
		3	20,95 (7,59 – 33)	99,05
		4	15,72 (5,7 – 24,76)	93,82
		5	12,57 (4,55 – 19,8)	90,67
Latossolo	$HC_5 = f(CE_{50})$	1	153,78 (56,64 – 240,43)	231,88
		2	76,89 (28,27 – 120,21)	154,99
		3	51,26 (18,85 – 80,14)	129,36
		4	38,45 (14,14 – 60,11)	116,55
		5	30,76 (11,31 – 48,09)	108,86
Argissolo	$HC_5 = f(CE_{20})$	1	40,11 (11,47 – 70,23)	95,71
		2	20,06 (5,74 – 35,12)	75,66
		3	13,37 (3,82 – 23,41)	68,97
		4	10,03 (2,87 – 17,56)	65,63
		5	8,02 (2,29 – 14,05)	63,62
Argissolo	$HC_5 = f(CE_{50})$	1	93,47 (31,58 – 151,89)	149,07
		2	46,74 (15,79 – 75,94)	102,34
		3	31,16 (10,53 – 50,63)	86,76
		4	23,37 (7,89 – 37,97)	78,97
		5	18,69 (6,32 – 30,37)	74,29

Valor de Referência de Qualidade para o zinco igual a 78,1 mg kg⁻¹ para solos com teor de argila igual ou maior que 59% (como para o Latossolo) e de 55,6 mg kg⁻¹ para solos com teor de argila inferior a 59% (como para o Argissolo) (IMA, 2021). Em parêntesis o limite inferior e superior do intervalo de confiança do valor de PNEC. Destacado em vermelho o VP recomendado.

Elaborado pelo Autor (2024).

6.4 DISCUSSÃO

Os valores orientadores da qualidade do solo são instrumentos legais empregados no monitoramento ambiental, na identificação de áreas degradadas e na tomada de decisão quando da necessidade de serem adotadas ações intervencionistas. O VP, definido como sendo a concentração de determinado contaminante abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre a dinâmica do componente biótico do ecossistema, figura como norteador nas políticas de meio ambiente (ENVIRONMENT AGENCY, 2022). Sua determinação, conforme já

discutido nos capítulos anteriores, é possível através da avaliação ecotoxicológica. Contudo, embora os ensaios de exposição permitam a obtenção de métricas para avaliação dos efeitos da contaminação ambiental em diferentes bioindicadores, os VP só podem ser obtidos ao serem considerados aspectos ecológicos e empregados procedimentos de validação e extrapolação estatísticos (ECHA, 2008).

Duas abordagens podem ser empregadas na determinação da PNEC e, subsequentemente, do VP: uma determinística, que considera derivar o valor orientador com base nas concentrações de efeito (CE_x),ou de efeito não observado (CENO) do organismo mais sensível ao contaminante; e uma estocástica, que propõe, ao considerar o conjunto de respostas à contaminação, determinar uma concentração de perigo probabilística, geralmente relativa ao 5º percentil inferior da resposta ecotoxicológica (HC₅) (ECHA, 2008). Dentre os diversos aspectos a se considerar na escolha entre as duas abordagens, a quantidade e a qualidade dos dados é preponderante. Ao se optar pelo viés probabilístico, por exemplo, são requeridos dados para pelo menos seis organismos, embora uma maior robustez seja preferível (POSTHUMA; SUTER II; TRAAS, 2001; ENVIRONMENT CANADA, 2007). Em todo o caso, ambas as abordagens consideram associar a PNEC a um AF, cuja escolha deve considerar, especificamente, a (i) qualidade dos dados e os *endpoints* contemplados, (ii) a diversidade e representatividade dos grupos taxonômicos avaliados; e (iii) a existência de dados de avaliações de campo ou em ecossistemas simulados (ECHA, 2008; ENVIRONMENT AGENCY, 2022).

A escolha pelo AF mais adequado, contudo, não encontra direcionamentos mais específicos que estes acima listados. Todavia, é relevante destacar que na avaliação do risco de elementos-traço, a utilização de um AF maior que 10 geralmente resulta valores que são inferiores ao *background* geoquímico, como por exemplo, reportado por Scott-Fordsmand et al. (1996). Nesse caso, os dados tornam-se sem sentido prático e não podem ser aproveitados para fins legais. Este é um dentre outros motivos pelos quais a Agência Ambiental Canadense sugere que o AF não deve exceder um valor de 5 (ENVIRONMENT CANADA, 2007). Chapman, Fairbrother e Brown (1998) destacam que a aplicação e escolha desses AF são questões de mera política e não propriamente científicas, dado que surgem da necessidade de estabelecer uma margem de segurança, sobretudo, à vida humana.

Por esses motivos, optou-se, conforme ilustram os resultados do presente capítulo, sugerir que sejam adotados VP baseados num AF mais restritivo, embora tenham sido apresentadas possibilidades por escolhas menos conservativas. A justificação para tanto é a de que, apesar de a avaliação ecotoxicológica ter produzido resultados capazes de originar um VP realista, há a necessidade de serem avaliados outros grupos taxonômicos, de diferentes níveis

tróficos, que desempenhem outras funções ecossistêmicas. É relevante que se note que um VP permissivo pode não representar as fragilidades do ecossistema nem subsidiar ações intervencionistas segundo os critérios de enquadramento de solos, estabelecidos nos Artigos 13 e 20 da Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009). Por outro lado, ao que se adote um VP extremamente restritivo, embora protetivo, importantes atividades econômicas podem ser prejudicadas sem que, de fato, sejam causadoras de dano ambiental. A solução é, portanto, não só aumentar a robustez da avaliação ecotoxicológica, como também suscitar o diálogo entre os órgãos reguladores e a sociedade civil.

Ao comparar os VP para o cobre, isto é, de 171,62 mg kg⁻¹ (no Latossolo) e de 106,01 mg kg⁻¹ (no Argissolo), com os dados do trabalho de Oliveira (2019), cujo objetivo foi propor valor orientador para dois solos coletados também no Estado de Santa Catarina, observa-se uma menor tolerância à contaminação nos solos aqui avaliados. Isso porque a autora determinou VP para o cobre de 363,9 mg kg⁻¹ para um Nitossolo Vermelho e de 151,21 mg kg⁻¹ para um Cambissolo Húmico. O mesmo pode ser inferido ao serem comparados os VP para o zinco, uma vez que diferem significativamente entre o que foi obtido nas avaliações no Latossolo (= 108,86 mg kg⁻¹) e no Argissolo (= 74,29 mg kg⁻¹) com o verificado pela autora naquele mesmo Nitossolo Vermelho (= 377,40 mg kg⁻¹) e Cambissolo Húmico (= 214,85 mg kg⁻¹). É relevante destacar, contudo, que os VP propostos no referido trabalho foram baseados nos VRQ contidos na Resolução do CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009) por não ter sido publicada, à época, a atualização do IMA (IMA, 2021). Além de quê, a autora obteve resultados para um único AF (= 1).

Essas diferenças, bem como a pouca quantidade de avaliações com outros tipos de solo, representam impeditivos à determinação de um VP comum para todo o Estado de Santa Catarina, tal como publicado para solos de São Paulo (CETESB, 2021). Não é explícito, contudo, na Decisão de Diretoria da CETESB que regulamenta e atualiza os valores orientadores, quais foram os procedimentos (no que diz respeito aos bioindicadores e funções ecológicas avaliados) e abordagens estatísticas adotados. Por outro lado, no Reino Unido, a atualização da diretriz para Avaliação do Risco Ecológico (ARE) propõe uma HC5 comum para um mesmo elemento-traço independentemente da classe do solo. Nesse caso, o conceito em voga de *risco adicionado* propõe somar a HC5 do contaminante ao seu respectivo *background* geoquímico para que se obtenha o VP (CROMMENTUIJN et al., 2000). Não obstante, a diretriz veda a possibilidade de extrapolar o VP para todo um conjunto de solos, uma vez que o método não considera as influências pedológicas na ecotoxicidade do contaminante (ENVIRONMENT AGENCY, 2022).

Deste modo, argumenta-se não ser possível determinar um único VP que seja comum aos diferentes solos do Estado de Santa Catarina, muito embora seja possível calcular uma HC₅ capaz de elucidar os efeitos deletérios dos elementos-traço avaliados. Esse procedimento requer, no entanto, uma maior robustez estatística, possível de ser alcançada somente em posse de uma substantiva quantidade de dados de toxicidade do contaminante. Nesse sentido, reforçase uma vez mais a contribuição dos resultados dos capítulos II e III à ARE no Brasil. O exemplo britânico elucida essa intricada necessidade por mais avaliações ecotoxicológicas, uma vez que estipula (independentemente do tipo de solo) uma HC₅ para o cobre de 35,1 mg kg⁻¹, a partir da análise de mais de 250 concentrações de efeito para 28 espécies edáficas. Enquanto para o zinco, a partir da avaliação de 214 concentrações de efeito para 25 espécies e processos microbiológicos, a HC₅ estipulada é de 35,6 mg kg⁻¹. Para ambos os casos, como foram considerados efeitos sobre organismos de diferentes reinos biológicos (animais, plantas e microrganismos), os dados são oriundos de um AF mínimo (= 1) (ENVIRONMENT AGENCY, 2022).

Ademais, é necessário frisar que a impossibilidade por gerar um VP comum, ao menos no que diz respeito aos resultados do presente capítulo, também se justifica devido a diferença na textura dos solos avaliados. Isto porque os VRQ recentemente publicados tanto para o cobre quanto para o zinco, para solos do Estado de Santa Catarina, variam em função do teor de argila do solo, dado que esta propriedade está diretamente relacionada com o *background* geoquímico do elemento (KABATA-PENDIAS, 2010). Isto é, adota-se um VRQ quando o teor de argila não for superior a 590 mg kg⁻¹ e outro quando for excedida esta concentração (IMA, 2021). Como o Latossolo apresenta um teor superior ao mencionado, o VP proposto é relativo a um VRQ que não é o mesmo para as avaliações no Argissolo (Tabela 1).

Já no que diz respeito à inevitável comparação entre os resultados do presente capítulo com os VP dispostos na Resolução do CONAMA nº 420/2009, algumas observações são necessárias. Primeiro porque optou-se por não sugerir VP baseado nos dados de CE₂₀ devido à impossibilidade de se calcular a CENO para algumas espécies, conforme ilustram os resultados dos capítulos II e III. Segundo porque a referida Resolução não discorre acerca da empregabilidade do VP adotado, isto é, se deve se somar estes valores aos VRQ estaduais ou o dado apresentado é, de fato, a concentração crítica do elemento-traço. Sendo este último o caso, surgem questionamentos quanto aos métodos estatísticos de validação dos dados. Terceiro que, embora o Artigo 9º enuncie que o VP fora estabelecido com base em ensaios de fitotoxicidade ou na ARE, não são publicizados os dados da avaliação ecotoxicológica, além de que não se discute qual a abordagem e o AF utilizados (BRASIL, 2009), muito embora, por comparação e

em vista das datas de publicação das resoluções, possa-se assumir que os VP nacionais foram baseados na análise apenas de solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2001). Por este motivo as comparações talvez não sejam a melhor das opções, contudo, são uma forma de indicar que estes aspectos devem ser discutidos e apresentados quando certamente for publicada uma revisão dos VP.

Para o cobre, o VP adotado em nível nacional (= 60 mg kg⁻¹) é inferior aos resultados aqui apresentados tanto no Latossolo (= 171,62 mg kg⁻¹) quanto no Argissolo (= 106,01 mg kg⁻¹). Enquanto para o zinco, o VP constante na Resolução do CONAMA (= 300 mg kg⁻¹) é substancialmente superior aos VP obtidos para o Latossolo (= 108,86 mg kg⁻¹) e para o Argissolo (= 74,29 mg kg⁻¹). Deste modo, argumenta-se que a hipótese sobre a qual fora construído este capítulo deve ser parcialmente aceita. Isso porque não fora verificada a necessidade de se atualizar o VP para o cobre em virtude dos resultados da avaliação ecotoxicológica, contudo, um VP de 300 mg kg⁻¹ para o zinco pode não ser capaz de estabelecer um limiar protetivo aos organismos da fauna do solo. Essa mesma conclusão pode ser consultada na atualização dos valores orientadores publicada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, uma vez que a norma mantém o VP do cobre em 60 mg kg⁻¹, enquanto propõe um VP para o zinco de 86 mg kg⁻¹ (BRASIL, 2009; CETESB, 2021). Nessa mesma lógica, destaca-se a necessidade de atualizar o VP para o zinco nos solos do Estado de Santa Catarina, enquanto se propõe que seja admitido o VP do cobre disposto na Resolução do CONAMA que trata do tema (BRASIL, 2009).

Além disso, chama a atenção que nos resultados aqui apresentados o VP do zinco seja inferior ao obtido para o cobre, no entanto, salienta-se que esta diferença ocorreu devido ao VRQ estadual desses elementos-traço (IMA, 2021). Ao que se observem as PNEC (Tabelas 10 e 11) esse comportamento pode ser melhor compreendido, dado que, embora os efeitos do cobre tenham sido mais acentuados, ao admitir o conceito de *risco adicionado* o VRQ assume um grande peso na determinação dos VP. Outras comparações quanto à maior suscetibilidade do Argissolo aos efeitos da contaminação podem ser consultadas nas discussões dos Capítulo II e III.

6.5 CONCLUSÕES

Os dados da avaliação ecotoxicológica com seis diferentes grupos taxonômicos da fauna do solo permitiram a construção das SSD e a subsequente obtenção da HC₅ tanto para o Latossolo quanto para o Argissolo. Contudo, devido à limitação estatística, associada

principalmente às incertezas na extrapolação dos resultados, a aplicação de um AF mais restritivo fora necessária para a obtenção do VP. Por conseguinte, ao comparar os resultados deste capítulo com o disposto na Resolução do CONAMA nº 420/2009, observou-se a necessidade de se propor um VP para o zinco mais restritivo para ambos os solos avaliados. No entanto, para o cobre o VP adotado em nível nacional mostrou-se ser suficientemente protetivo, dado que é inferior ao aqui sugerido.

Finalmente, é necessário destacar que se optou por não sugerir um VP comum para os solos para um único elemento-traço, devido ao fato da Resolução do Instituto do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina que trata da publicação dos VRQ associá-los ao teor de argila dos solos. Como o Latossolo e o Argissolo aqui investigados distinguem-se nesse quesito, segundo os critérios estabelecidos na referida resolução, julgou-se imprudente concatenar os resultados da avaliação ecotoxicológica em torno de uma única SSD. Ademais, avaliações com outros grupos taxonômicos são necessários para reduzir as incertezas estatísticas oriundas da extrapolação dos dados para toda a comunidade ecológica do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENGEBAWY, A. et al. Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: ecological risks and human health implications. **Toxics**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 42, 2021.

AMORIM, M. J. B et al. Effect of soil properties and aging on the toxicity of copper for *Enchytraeus albidus*, *Enchytraeus luxuriosus*, and *Folsomia candida*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 24, n. 8, p. 1875, 2005.

AMORIM, M. J. B.; SCOTT-FORDSMAND, J. J. Toxicity of copper nanoparticles and CuCl2 salt to *Enchytraeus albidus* worms: survival, reproduction and avoidance responses. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 164, p. 164-168, 2012.

ARREDONDO, M. et al. Inhibition of iron and copper uptake by iron, copper and zinc. **Biological Research**, [S.L.], v. 39, n. 1, p. 95-102, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 249, 2009.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria nº 125-2021-E**. Dispõe sobre a aprovação da atualização da Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea. Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, v. 131, n. 240, p. 60, 2021.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 232 p.

CHAPMAN, P. M.; FAIRBROTHER, A.; BROWN, D. A critical evaluation of safety (uncertainty) factors for ecological risk assessment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 99-108, 1998.

CHOUIA, S.; SEDDIK-AMEUR, N. Different EDF goodness-of-fit tests for competing risks models. **Communications In Statistics - Simulation and Computation**, [S.L.], v. 52, n. 8, p. 3491-3501, 2021.

CROMMENTUIJN, T. et al. Evaluation of the Dutch environmental risk limits for metals by application of the added risk approach. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 19, n. 6, p. 1692-1701, 2000.

D'AGOSTINO, R. B.; STEPHENS, M. A. **Goodness-of-Fit Techniques**. New York: Marcel Dekker, 1986.

ECHA. European Chemicals Agency. **Chapter R.10:** characterisation of dose [concentration]-response for environment. In: Guidance on information requirements and chemical safety assessment, 2008.

ENVIRONMENT AGENCY. United Kingdom Environment Agency. **Scientific Report** – **ShARE id 26 (revised)**. Derivation and use of soil screening values for assessing ecological risks, 2022.

ENVIRONMENT CANADA. Guidance Document on Statistical Methods for Environmental Toxicity Tests: Method Development and Applications section. Ottawa: Environmental Technology Centre, 2007, 283 p.

FOUNTAIN, M. T.; HOPKIN, S. P. *Folsomia candida* (collembola): a standard soil arthropod. **Annual Review of Entomology**, [S.L.], v. 50, n. 1, p. 201-222, 2005.

GARCÍA-GÓMEZ, C. et al. Study of Zn availability, uptake, and effects on earthworms of zinc oxide nanoparticle versus bulk applied to two agricultural soils: acidic and calcareous. **Chemosphere**, [S.L.], v. 239, p. 124814, 2020.

HEDěNEC, P. et al. Global distribution of soil fauna functional groups and their estimated litter consumption across biomes. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 17362, 2022.

IMA. Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina. **Instrução Normativa nº 45**: valores orientadores de qualidade dos solos e águas subterrâneas de Santa Catarina. 2021.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soil and Plants**. 4.ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548 p.

KRANTHI, R. K. et al. Advances in exopolysaccharides based bioremediation of heavy metals in soil and water: a critical review. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 199, p. 353-364, 2018.

MARALDO, K. et al. Effects of copper on enchytraeids in the field under differing soil moisture regimes. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 604-612, 2006.

MAYWALD, M.; RINK, L. Zinc homeostasis and immunosenescence. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, [S.L.], v. 29, p. 24-30, 2015.

MESSIAS, T. G.; ALVES, P. R. L.; CARDOSO, E. J. B. N. Are the Brazilian prevention values for copper and zinc in soils suitable for protecting earthworms against metal toxicity? **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], 2023.

MYINT, Z. W. et al. Copper deficiency anemia: review article. **Annals of Hematology**, [S.L.], v. 97, n. 9, p. 1527-1534, 2018.

OLIVEIRA, D. A. Valores Orientadores de Prevenção para Cobre e Zinco em Solos do Estado de Santa Catarina. 2019. 205 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2019.

OLIVARES, M. et al. Acute inhibition of iron bioavailability by zinc: studies in humans. **Biometals**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 657-664, 2012.

POSTHUMA, L.; SUTER II, G. W.; TRAAS, T. P. (Eds.). **Species Sensitivity Distributions** in **Ecotoxicology**. New York: CRC press, 2001. 617 p.

RENAUD, M. et al. The effects of complex metal oxide mixtures on three soil invertebrates with contrasting biological traits. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 738, p. 139921, 2020.

RESENDE, M. et al. **Pedologia:** base para distinção de ambientes. 6. ed. Lavras: UFLA, 2014. 378 p.

SCHEIBER, I.; DRINGEN, R.; MERCER, J. F. B. Copper: effects of deficiency and overload. **Metal Ions in Life Sciences,** [S.L.], p. 359-387, 2013.

SCOTT-FORDSMAND, J. J. et al. Setting a Soil Quality Criterion. **Toxicology & Ecotoxicology News,** [S.L.], v. 3, n.1, p. 20-24, 1996.

SMITH, C. E.; VAN GESTEL, C. A. M. Effects of soil type, prepercolation, and ageing on bioaccumulation and toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 17, n. 6, p. 1132-1141, 2009.

STEPHENS, M. A. EDF Statistics for Goodness of Fit and Some Comparisons. **Journal of the American Statistical Association**, [S.L.], v. 69, n. 347, p. 730-737, 1974.

TOURINHO, P. S. et al. Influence of soil pH on the toxicity of zinc oxide nanoparticles to the terrestrial isopod *Porcellionides pruinosus*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 32, n. 12, p. 2808-2815, 2013.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. **Guidance for Developing Ecological Soil Screening Levels**, 2005.

VAN VLAARDINGEN, P. L. A. et al. A program to calculate hazardous concentrations and fraction affected, based on normally distributed toxicity data. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). **Report no. 601501028/2004**. p. 68, 2004.

YAN, X. et al. How Human Activities Affect Heavy Metal Contamination of Soil and Sediment in a Long-Term Reclaimed Area of the Liaohe River Delta, North China. **Sustainability**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 338, 2018.

ZHANG, Y. et al. Ecotoxicological risk assessment and source apportionment of antibiotics in the waters and sediments of a peri-urban river. **Science of the Total Environment**, [S. L.], v. 731, p. 128-139, 2020.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados dos capítulos desta tese evidenciam a importância da avaliação ecotoxicológica no contexto da determinação de valores orientadores da qualidade do solo e das águas subterrâneas. Contudo, embora a ecotoxicologia seja uma ciência de grande serventia à gestão ambiental seu emprego no Brasil ainda é incipiente. Essa verificação é evidenciada na discussão do capítulo I, cujos resultados apontam para a carência de avaliações com solos inseridos em importantes biomas brasileiros, tal como a Floresta Amazônica.

Nos capítulos II e III, os resultados das avaliações ecotoxicológicas com invertebrados edáficos explicitam o potencial deletério tanto do cobre quanto do zinco em função das características químicas do solo. Nesse sentido, o Argissolo aqui avaliado demonstrou ser mais frágil à contaminação, muito embora o *background* geoquímico de ambos os elementos-traço seja substancialmente superior no Latossolo. Essa aferição reafirma o debate quanto à possibilidade de propor um VP comum para um conjunto de solos que apresentam atributos químicos contrastantes.

Por este motivo, bem como pela diferença na textura e no teor de matéria orgânica do Argissolo e do Latossolo, no Capítulo IV, foram sugeridos valores orientadores distintos conforme o solo avaliado. Como as incertezas estatísticas em torno do processo de extrapolação dos resultados da avaliação ecotoxicológica são muitas, o uso de um AF é indispensável. Assim, é relevante mencionar a necessidade de que sejam conduzidas avaliações com os mesmos solos aqui investigados, mas com outras espécies inseridas em diferentes níveis tróficos, posto que isto aumentaria a robustez estatística do método probabilístico de determinação dos valores orientadores e permitiria, de tal modo, a utilização de um AF menos restritivo.

Dito isso, outra sugestão de pesquisa diz respeito à avaliação com outros solos subtropicais, de forma que isso permitirá a criação de um banco de dados ecotoxicológicos que poderá subsidiar os mecanismos de obtenção e adoção dos valores orientadores de prevenção e de investigação para os solos do Estado de Santa Catarina. Ações nesse sentido são cruciais para o desenvolvimento de políticas ambientais mais eficientes que contribuam com a melhora da vida humana. Garantir a produção de alimentos livres de contaminação e a qualidade de um ar puro são alguns exemplos da contribuição da ecotoxicologia.

Finalmente, é preciso dizer que os resultados e as discussões apresentados ao longo de todo o documento somam-se a outras ações cujo intuito é frear a degradação do solo. No entanto, não pense o leitor que isto é uma forma de autovalorizar a obra, quando o que se tenciona é fomentar um espírito crítico e, sobretudo, de urgência. Pois é da mais nobre

importância a preocupação imediata com a qualidade dos ecossistemas e a urgência já se mostrou indissociável do planejar um futuro menos desigual, mais brando à humanidade e aos demais serem com quem se divide o planeta. Porquanto o controle da natureza é pensamento concebido em espírito de arrogância; é preciso estabelecer o equilíbrio, sem o qual a vida estará fadada à extinção. Assim, a importância dos resultados desta tese reside não apenas na contribuição científica, mas também no potencial impacto sobre políticas públicas e práticas de gestão ambiental. Espera-se que este trabalho inspire novas investigações e auxilie a consolidar a ecotoxicologia como uma ferramenta essencial para a preservação do meio ambiente no Brasil.