

AVALIAÇÃO DE RISCO NA ÁREA CIRCUNDANTE AO COMPLEXO QUÍMICO DE ESTARREJA

Diogo Carvalho Machado

Ciências e Tecnologias do Ambiente

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do
Território
2022

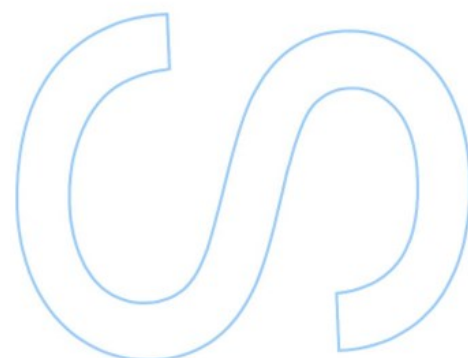
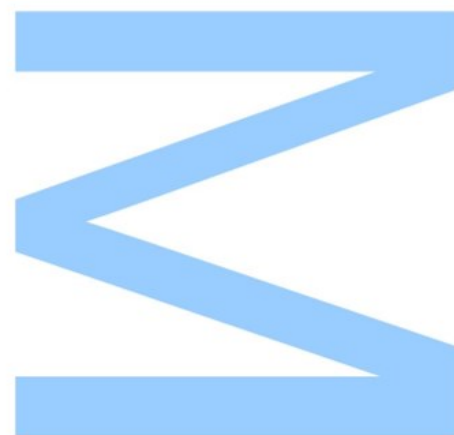
Orientador

Anabela Cachada, Investigador, CIIMAR-UP & Departamento de
Biologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientadores

Ruth Maria de Oliveira Pereira, Professor Auxiliar com
Agregação, GreenUPorto & Departamento de Biologia da Faculdade
de Ciências da Universidade do Porto

Carla Patinha, Professor Auxiliar, Geobiotec & Departamento de
Geociências Da universidade de Aveiro



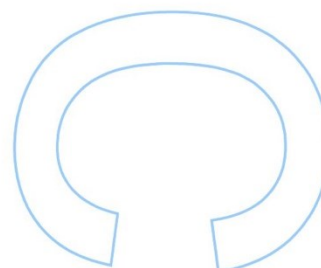
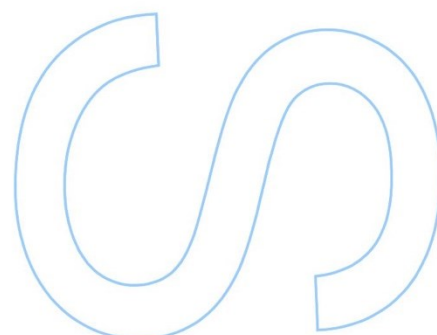
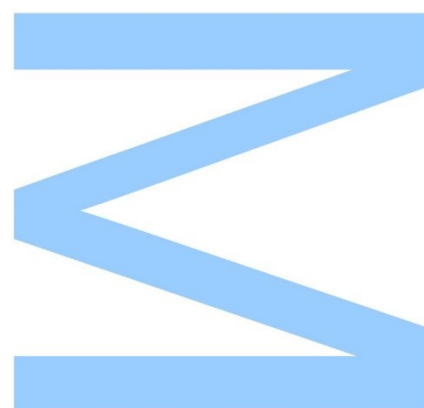


Todas as correções determinadas

pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____ / ____ / ____



Declaração de Honra

Eu, Diogo Carvalho Machado, inscrito no Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U.Porto, que o conteúdo da presente dissertação/relatório de estágio/projeto [indicar o aplicável] reflete as perspetivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar esta dissertação, declaro, ainda, que a mesma é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados na presente dissertação de projeto quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.

Diogo Carvalho Machado

Gostaria de agradecer o apoio financeiro de:

- @10 years - Ten years of OHM: data compilation for a holistic environmental and human health risk assessment, financiado pelo Labex DRIIHM (PIA), através do OHMI Estarreja – Observatório Internacional Hommes-Millieux, do CNRS/INEE – Centro Nacional de Investigação Científica/Instituto de Ecologia e Ambiente.
- Greenuporto através da bolsa de investigação de verão “Verão com Ciência- Conflitos no uso do solo: avaliação de risco na área do Complexo Químico de Estarreja” promovido pela FCT, em colaboração com a Direção Geral do Ensino Superior (DGES).
- FCT/MCTES pelo financiamento ao CIIMAR (UIDB/04423/2020 & UIDP/04423/2020) e GreenUPorto (UIDB/05748/2020 & UIDP/05748/2020)



Cofinanciado por:



Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à Dra. Anabela Cachada, que durante todo o tempo que estive sobre a sua orientação, sempre se mostrou disponível para me auxiliar em tudo o que necessitei, e me ajudou a colmatar as minhas fraquezas, sendo compreensiva, mas ao mesmo tempo exigente comigo e com o meu trabalho, estando atenta aos mais pequenos pormenores, transmitindo os mesmos padrões de rigor e ética de trabalho para mim.

Ainda mais agradeço o grande esforço que fez por mim, no auxílio da escrita desta tese, pois sem ela todo o trabalho aqui apresentado seria impossível.

Quero agradecer também à Dra. Ruth Pereira por ter dedicado uma porção do seu precioso tempo, de dentro de tantas tarefas e responsabilidades para me auxiliar, dando a sua opinião sábia sobre qualquer dúvida e, e claro agradeço por me incluir neste grupo de investigação e nos seus projetos, permitindo-me continuar a fazer o que gosto.

Agradecer ainda à Dra. Carla Patinha que disponibilizou o seu tempo, conhecimento, e experiência com a área de estudo na realização de partes fundamentais deste trabalho.

Agradeço também a todos os membros do LabRisk, nos quais pude sempre contar e confraternizar, tornando muito mais fáceis e agradáveis os meus dias, com um agradecimento especial à Cris e à Beatriz que foram essenciais para a minha formação e integração no grupo de investigação, e cruciais na realização deste trabalho, estando sempre disponíveis para me ajudar e apoiar, sacrificando o tempo delas para tal.

Por último, o agradecimento mais especial, gostaria de agradecer à Catarina e aos meus pais e irmão por todo o apoio incondicional que me deram, todo o carinho e apoio, e por nunca me deixarem ir abaixo ou desistir.

Muito obrigado a todos, seria impossível sem vocês.

Resumo

Sendo uma das mais importantes e maiores zonas industriais do país, localizada em Estarreja, nas proximidades da cidade de Aveiro, vários estudos apontam para contaminação dos solos e das massas de água na área circundante do Complexo Químico de Estarreja. Esta contaminação deve-se maioritariamente a uma deposição indevida dos resíduos sólidos e descargas de efluentes líquidos para canais e valas circundantes, que teve início nos anos 50 e decorreu durante várias décadas. Deste modo, a área circundante ao complexo é considerada um caso de estudo com relevância não só nacional como internacional, tendo este trabalho sido integrado num projeto do Observatório Homem-Ambiente (do Francês: OHM) de Estarreja, financiado pelo CNRS de França. Apesar de terem ocorrido já vários trabalhos de remediação e da realização de vários estudos, ainda há investigação para ser desenvolvida, principalmente no que diz respeito aos riscos potenciais para o meio ambiente e a saúde humana. Sendo assim, o projeto @10Years pretende iniciar o processo de avaliação de risco da área circundante ao Complexo Químico de Estarreja. Em particular, o objetivo deste trabalho foi identificar os melhores métodos para uma Avaliação de Risco Ambiental mais completa. Assim, procedeu-se a uma pesquisa bibliográfica sobre a contaminação dos solos desta área, mapeamento da informação recolhida e cálculo de riscos com base na informação recolhida (Tier 0). Os resultados desta primeira fase mostram que, embora existam vários estudos publicados, estes são na sua maioria focados numa área muito restrita e a informação sobre a localização exata dos locais de amostragem não está disponível. Com base na informação recolhida nesta primeira fase verificou-se a existência de vários pontos em áreas circundantes onde poderão ocorrer efeitos adversos para o meio ambiente, quer devido a um único elemento quer por risco combinado de vários elementos potencialmente tóxicos. Deste modo, procedeu-se à passagem para a Tier seguinte do modelo ARA, com a realização de uma campanha de amostragem e análises químicas e ecotoxicológicas. Este trabalho focou-se na área adjacente à Vala de S. Filipe, que, embora seja mais estudada até a data, não tinha ainda sido realizada avaliação de riscos com base na caracterização da linha de evidência química e ecotoxicológica.

Deste modo, na Tier 1 foram recolhidas vinte e três amostras nas quais foi determinado o teor pseudo-total de contaminantes inorgânicos (Mg, Al, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba e Pb) por ICP-MS, assim como o teor total de cerca de 200 contaminantes orgânicos. Foram também caracterizados os parâmetros gerais do solo (pH, conteúdo em matéria orgânica, condutividade, capacidade de retenção da água). A avaliação química foi suplementada com ensaios ecotoxicológicos, tendo sido

realizados ensaios com organismos terrestres e com organismos aquáticos, utilizando elutriados dos solos. No caso dos organismos terrestre foram realizados ensaio de evitamento com oligoquetas (*Eisenia. fetida*) e de germinação de monocotiledóneas (*Zea mays*) e dicotiledóneas (*Lactuca sativa* e *Brassica oleracea var. capitata*); no caso dos organismos aquáticos realizados os seguintes ensaios: inibição do crescimento com a planta *Lemna minor* e da alga *Raphidocelis subcapitata*; inibição da bioluminescência da bactéria *Allivibrio. fischer*; e imobilização do crustáceo *Daphnia magna*.

Os dados das concentrações de contaminantes inorgânicos foram utilizados para calcular o risco ambiental associado à presença de cada elemento nos solos, e o risco associado ao efeito combinado de todos os elementos presentes, sendo este representante da linha de evidencia do inglês Line of Evidence (LoE) química para a Tier 1. A partir dos resultados dos ensaios ecotoxicológicos foi calculado o risco associado a cada ensaio, e posteriormente o risco associado à LoE ecotoxicológica a partir dos resultados de todos os ensaios. Por último foi possível calcular o Risco integrado da Tier 1 tendo em conta ambas as linhas de evidencia sendo que todas as amostras continham um risco inaceitável ($<0,5$).

Os resultados indicam que a contaminação ainda se mantém neste local, e ainda apresenta um possível risco ambiental, mas que os seus efeitos não são tão severos para com a biota do solo e organismos aquáticos como o expectável quando apenas se considera o risco teórico calculado com base na linha de evidência química. A resposta dos organismos não denota efeitos significativos em vários dos ensaios, no quais apenas dois parecem responder aos níveis totais de contaminantes do solo: o ensaio de Microtox com *A. fischeri* e o ensaio de evitamento com *E. fetida*. Para além disso, o risco da LoE ecológica apenas se encontra inaceitável numa amostra, sendo possível que os contaminantes se encontrem em formas mais estáveis associadas a minerais ou matéria orgânica não estando (bio)disponíveis para interatuar com a biota do solo ou para serem transferidos para o meio aquático. As incoerências observadas entre as duas linhas de evidência indicam que existe uma grande incerteza nos resultados obtidos sendo necessário avançar para a Tier 2.

Palavras-Chave: Solos, Contaminação, Elementos Potencialmente Tóxicos, Distribuição Espacial; SIG; Índices de Risco; Ecotoxicologia

Abstract

As one of the most important and largest industrial areas in the country, located in Estarreja, near the city of Aveiro, several studies point to contamination of soil and water bodies in the area surrounding the Estarreja Chemical Complex. This contamination is mainly due to improper disposal of solid waste and discharge of liquid effluents into the surrounding channels and ditches, which began in the 1950s and lasted for several decades. Thus, the area surrounding the complex is considered a case study with national and international relevance, and this work was integrated in a project of the Observatory Man-Environment (from French: OHM) of Estarreja, funded by the CNRS of France. Although several remediation works have already occurred and several studies have been carried out, there is still work to be done, especially regarding the potential risks to the environment and human health. Thus, the @10Years project intends to begin the process of risk assessment of the area surrounding the Estarreja chemical complex. In particular, the goal of this work was to start identifying the best methods for a more complete Environmental Risk Assessment (ERA). Thus, a bibliographic research on soil contamination of this area was carried out, mapping of the available data and risk calculation based on the collected information (Tier 0). The results of this first phase showed that, although there are several published studies, these are mostly focused on a very restricted area and information about the exact location of the sampling sites is not available. Based on the information collected in this first phase, it was found that there are several sites where adverse effects to the environment may occur, either due to a single element or to the combined risk of several potentially toxic elements. Thus, we proceeded to the next tier of the ERA model, with a sampling campaign followed by chemical and ecotoxicological analyses of the collected soil samples. This work focused on the area adjacent to the Vala de S. Filipe, which, although it is the more studied local area to date, had not yet been conducted any study in which the risk assessment was carried out based on the characterization of the chemical and ecotoxicological line of evidence. The aim of this work was also to evaluate the most appropriate methodologies for risk assessment of a wider area.

Thus, in Tier 1, twenty-three samples were collected from which the pseudo-total content of inorganic contaminants (Mg, Al, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba and Pb) was determined by ICP-MS, as well as the total content of about 200 organic contaminants. General soil parameters (pH, organic matter content, conductivity, water holding capacity) were also characterized. The chemical evaluation was supplemented with ecotoxicological tests, both with terrestrial and aquatic organisms using soil elutriates. For terrestrial organisms it was tested the avoidance behavior of

oligochaetes (*Eisenia fetida*) and germination of monocot (*Zea mays*) and dicot (*Lactuca sativa* or *Brassica oleracea* var. *capitata*); whereas for aquatic organisms the following assays were performed: growth inhibition with the plant *Lemna minor* and the algae *Raphidocelis subcapitata*; inhibition of bioluminescence of the bacterium *Alivibrio fischer*, and immobilization of the crustacean *Daphnia magna*.

Data about inorganic contaminants concentration was used to calculate the environmental risk associated with the presence of each element in the soil, and the risk associated with the combined effect of all the elements present, representing the chemical line of evidence (LoE) for Tier 1. From the results of the ecotoxicological tests, the risk associated with each test was calculated, as well as the risk representative of the ecological LoE from the results of all tests. Finally, it was possible to calculate the integrated risk of Tier 1, taking into account both lines of evidence, with all samples containing an acceptable risk (<0.5).

From these analyses it was possible to conclude that the contamination still remains at this site, and still presents a possible environmental risk, but that its effects are not as severe for the soil and aquatic organisms as expected when compared to the theoretical risk calculated based on the chemical line of evidence. The response of organisms shows no significant effects in several of the tests and the risk of ecological LoE is only unacceptable in one sample. Thus, it is possible that the contaminants are in stable forms associated with minerals or organic matter and are not (bio)available to interact with soil biota or to be mobilized to the aquatic compartment. The inconsistency observed between the two lines of evidence indicates that there is great uncertainty in the results obtained, making it necessary to move to Tier 2.

Keywords: Soils, Contamination, Potentially Toxic Elements, Spatial Distribution; GIS; Risk Index; Ecotoxicology

Índice

Índice

Capítulo 1.	Introdução	1
1.1	Introdução	2
1.2	Contexto Histórico	7
1.2.1	A história do Complexo Químico de Estarreja	7
1.2.2	O impacto ambiental da história do CQE	9
1.3	Avaliação de Risco Ambiental (ARA)	12
1.3.1	Tier 0: Modelo conceptual do local	14
1.3.2	Tier 1: Avaliação de rastreio	14
1.3.3	Tier 2: Avaliação específica do local	16
1.3.4	Tier 3: Medições adicionais para o local	16
Capítulo 2.	Tier 0: Recolha de informação sobre a contaminação dos solos de Estarreja	19
2.1	Introdução	20
2.2	Metodologia	20
2.2.1	Pesquisa bibliográfica sobre a contaminação dos solos da zona envolvente ao CQE	20
2.2.2	Mapeamento dos dados recolhidos e cálculo de risco	22
2.2.3	Cálculo de riscos da contaminação dos solos da zona envolvente ao CQE	26
Capítulo 3.	Tier 1: Avaliação de rastreio dos solos da zona envolvente ao CQE	31
3.1	Introdução	33
3.2	Materiais e métodos	34
3.2.1	Amostragem, recolha e pré-tratamento das amostras	34
3.2.2	Determinação dos parâmetros físico-químicos	38
3.2.3	Ensaio ecotoxicológicos	40
3.2.4	Análise Estatística	45
3.2.5	Cálculo de índices de contaminação e de risco	46
3.3	Resultados e discussão	48
3.3.1	Parâmetros de caracterização geral do solo	48
3.3.2	Linha de evidência química	50

3.3.3	Linha de evidência ecotoxicológica	60
Capítulo 4.	Considerações finais	71

Índice de tabelas

Tabela 1-Trabalhos publicados entre 1998 e 2020, onde se apresentam dados sobre a contaminação de solos na zona envolvente do CQE	21
Tabela 2-Concentrações de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg), localização geográfica (UTM) das amostras recolhidas e, valores de referência para estes elementos e origem dos dados.	23
Tabela 3-Valores do Quociente de Perigo para cada elemento analisado, por local. As células assinaladas a amarelo significam que há risco presente para esse elemento para esse local.....	28
Tabela 4 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos dos solos de Estarreja: pH, Condutividade Elétrica (CE), Matéria orgânica (MO) e Capacidade de retenção da Água (WHC)	49
Tabela 5 - Estatística descritiva da concentração de compostos inorgânicos presentes nas amostras de solo circundante ao CQE, valor de referencia indicado pela APA e valor de background (Back.) para a área.....	51
Tabela 6 - Factor loadings dos elementos analisados, após a extração do Componente Principal e rotação Varimax. Coeficientes superiores a 0,5 estão marcados a negrito. As comunalidades, os valores próprios e a variância cumulativa explicada (VCE em %) pelos fatores são também apresentados	54
Tabela 7 -Índice de risco por geoacumulação Igeo para as amostras da Vala de S .Filipe e respetivo código de cores.	57
Tabela 8- Concentração, quociente de perigo (HQ) corrigido para os elementos inorgânicos nas amostras da zona de estudo. Locais onde existe risco estão marcados a vermelho.....	58
Tabela 9-Concentrações (mg/kg)s dos contaminantes orgânicos detetados nos solos de Estarreja.	60
Tabela 10-Taxa média de germinação (em percentagem) para sementes de milho, aveia, e alface nas amostras de solo de Estarreja. As amostras com diferenças significativas com o solo de referência testado no mesmo ensaio estão marcadas com um asterisco.	65
Tabela 11 Risco da linha de evidencia ecotoxicológica (LoE Ecotox) associado a cada ensaio realizado e combinado de todos os ensaios. Valores superiores a 0,5 implicam risco (laranja).	67

Tabela 12 - Risco associado à linha de evidencia ecotoxicológica e química, e risco integrado das duas linhas de evidência e respetivo desvio padrão. Valores acima do limite de risco ecológico 0,5 assinalados a laranja, e valores de desvio padrão acima do limite de 0,4 assinalados a laranja 68

Índice de figuras

Fig. 1 - Esquema das unidades de produção presentes no CQE e respetivos produtos .	8
Fig. 2-Esquema da avaliação por etapas ARA, adaptado de Jensen e Mesman (2006).	13
Fig. 3-Pontos amostrados em trabalhos anteriores e para os quais existe informação disponível. As linhas a azul representam as valas e a linhas a laranja as condutas. O quadrado amarelo assinala a zona com maior densidade de amostras (junto da vala de S. Filipe) (Gerado no software QGis).	24
Fig. 4-Close up da zona com maior densidade de amostras, junto à vala de S. Filipe (Gerado no software QGis).	25
Fig. 5-Distribuição das concentrações de As (mg/kg) nas imediações do Complexo Químico de Estarreja. Os intervalos correspondem ao valor de referência, quartis e média. (Gerado no software QGis).	25
Fig. 6-Distribuição das concentrações de Pb (mg/kg) nas imediações do Complexo Químico de Estarreja. Os intervalos correspondem ao valor de referência, quartis e média. (Gerado no software QGis).	26
Fig. 7 - Representação do risco combinado por local de amostragem: valores superiores a 0,5 representam risco (assinalados a vermelho); valores menores que 0,5 não representam risco (assinalados a verde). Gerado no software QGis.	29
Fig. 8 - Localização dos pontos de amostragem no âmbito da Tier 1. (Gerado no software QGis).	35
Fig. 9- Close-up dos pontos de amostragem no âmbito da Tier 1, e identificação das zonas de acordo com a densidade de amostras recolhida e distância à vala de S. Filipe. (Gerado no software QGis).	36
Fig. 10 - Local de amostragem de solo de referência (assinalado a roxo). (Gerado no software QGis).	37
Fig. 11- Esquema de placas para a realização de ensaio de inibição de crescimento de microalgas.	41
Fig. 12 - Imagens de um ensaio de evitamento com Eisenia fetida.	43
Fig. 13 - Box-plot com características físico-químicas dos solos de Estarreja: pH (A), condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)(B), percentagem de matéria orgânica (C), e capacidade de retenção de água (D).	50
Fig. 14-Distribuição de concentrações em mg/kg dos contaminantes Ba (A), Zn (B), Cu(C), Pb (D),Hg (E), e As (F), nos solos de Estarreja.	52

Fig. 15-Efeito máximo (em percentagem) sobre a bioluminescência de A. Fisher ao fim de 30 min de ensaio.....	61
Fig. 16-Taxa de inibição de crescimento (em percentagem) de Lemna minor nos solos de Estarreja	62
Fig. 17 - Taxa de inibição de rendimento (massa seca) de Lemna minor, para ensaio com solos de Estarreja	63
Fig. 18 -Percentagem de evitamento de E. fetida para os solos de amostras da área circundante ao CQE e limite para a perda da função de habitat para os solos(70%)..	64

Capítulo 1. Introdução

1.1 Introdução

Dentro de todas as vertentes da área ambiental a avaliação de risco é um dos temas fulcrais, devendo ser considerada em quase todas as atividades de interação Homem-Natureza. É rara a atividade humana isenta de impacto sobre o compartimento ambiental que se encontra próximo, podendo ter consequências adversas, tanto para o ambiente e a biota como para a saúde humana, direta ou indiretamente. A avaliação de risco é assim crucial para avaliar o impacto que atividades humanas ou acontecimentos naturais irão ter ou têm sobre o ambiente e todos os serviços por este prestados (e.g. condições para uma vida humana com saúde ou a produção de recurso), traduzindo os impactos possíveis em riscos, i.e., a probabilidade de ocorrerem efeitos adversos. Ao determinar estes impactos e os riscos associados, a avaliação de risco permite planear a mitigação dos mesmos, sendo assim possível tomar medidas que atenuem ou mitiguem os efeitos adversos gerados pelas atividades humanas ou acontecimentos naturais. A avaliação de risco é aplicável a todos os compartimentos ambientais que possam ser afetados por atividades humanas ou naturais, quer seja o meio aquático (rios, águas subterrâneas, oceanos), atmosférico (qualidade do ar, interior ou exterior), ou terrestre (solos) endereçando assim a ligação entre estes compartimentos.

O solo, apesar de ser considerado como um meio sólido, pois é constituído em grande parte por partículas sólidas (minerais e matéria orgânica), é também composto por fases líquidas e gasosas. Para além destes elementos abióticos, o solo também é constituído por elementos bióticos entre os quais se encontram as plantas, animais, microrganismos (bactérias e fungos). A combinação deste conjunto de elementos confere ao solo uma vasta variabilidade de propriedades físicas, químicas e biológicas, sendo que estas propriedades na generalidade não são estáticas, reagindo a alterações do meio. As interações entre os elementos abióticos e as comunidades de organismos presentes no solo, são responsáveis não só pela formação do solo, mas também pela decomposição de matéria orgânica e ciclo de nutrientes, e até mesmo a degradação de alguns contaminantes, maioritariamente orgânicos. São estes processos que permitem que o solo desempenhe várias funções, contribuindo para os serviços que presta (FAO, 2015). Entre os inúmeros serviços do ecossistema prestados pelo solo, é possível enumerar os seguintes: produção de biomassa; fornecimento de água (qualidade e quantidade); regulação do fluxo de água; controle de erosão; ciclo de nutrientes; sequestro e armazenamento de carbono; regulação climática; conservação da biodiversidade e reciclagem de resíduos (FAO, 2015). Esta visão do solo permite de imediato aferir a importância dos solos como um meio interligado a muitos outros, sendo

que ao sofrer alteração ou contaminação estas podem causar consequências, noutros compartimentos ambientais.

A produção de alimentos é um dos serviços particularmente valorizado, devido à elevada procura pela humanidade, cada vez em maior quantidade, e é também um dos mais comprometidos serviços devido a processos de degradação (contaminação, queima do solo, perda de matéria orgânica, etc.). Juntamente com a produção alimentar, o solo desempenha uma função crucial na regulação do ciclo da água, e, portanto, no fornecimento de água, quer em termos de quantidade como de qualidade. Sendo cada vez mais difícil de arranjar soluções para fornecer água de qualidade (potável) a um número cada vez maior de habitantes do nosso planeta, este serviço prestado pelo solo é por isso de extrema importância. Por último, é também relevante salientar a conservação da biodiversidade, sendo que os solos sustentam mais de 25% da biodiversidade do planeta e esta é a base das cadeias alimentares que por sua vez também sustentam a biodiversidade e a humanidade acima deste (Comissão Europeia, 2021). A conservação da biodiversidade é um serviço que beneficia diretamente a saúde humana, uma vez que diversos medicamentos têm sido desenvolvidos a partir de organismos presentes no solo, e tem vindo a de ser explorada para novas biotecnologias (Brevik & Sauer, 2015; Comissão Europeia, 2021). A biodiversidade dos solos promove também o controle de pragas, e por esta razão, os ecossistemas que apresentam uma alta diversidade de organismos do solo normalmente apresentam um maior potencial de controle natural, pois têm maior probabilidade de hospedar um inimigo natural da praga (FAO, 2015). Os microrganismos presentes no solo têm também um papel muito importante na degradação de poluentes, principalmente de poluentes orgânicos (Comissão Europeia, 2021). A manutenção da qualidade dos solos é, portanto, fulcral para a manutenção a longo prazo da biodiversidade e da sustentabilidade dos ecossistemas terrestres. No entanto, as necessidades exigidas pela sociedade, e a procura de novas soluções para estas, já comprometeu durante séculos a qualidade dos solos com pressões constantes (Comissão Europeia, 2021).

Tendo em conta os factos referidos anteriormente, de forma a Portugal atingir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 das Nações Unidas, da qual faz parte, a manutenção da qualidade dos solos tem de ser colocada num patamar de elevada importância. A qualidade dos solos está diretamente relacionada com os ODS 3, 12 e 15, sendo diretamente citada na descrição destes objetivos, os quais pretendem: assegurar a segurança alimentar e agricultura sustentável; assegurar vidas saudáveis e promover o bem-estar para todos em todas as idades; assegurar padrões de consumo e produção sustentáveis; proteger, restaurar e promover a utilização sustentável dos ecossistemas terrestres; gerir de forma sustentável as

florestas; combater a desertificação; travar e inverter a degradação dos solos; travar a perda de biodiversidade. No entanto, o solo está também indiretamente relacionado com outros dos objetivos restantes (United Nations, 2015).

Um dos problemas que pode por comprometer os serviços prestados pelos solos, e por sua vez a sua capacidade de contribuir para os ODS da Agenda 2030, é a degradação da sua qualidade. Entre as principais ameaças identificadas pela Comissão Europeia (European Commission, 2006a) estão as seguintes: erosão, a diminuição da matéria orgânica, a contaminação local e difusa, a impermeabilização, a compactação, a diminuição da biodiversidade, a salinização, as cheias e os desabamentos de terra. A contaminação ambiental, quer seja pontual ou difusa, tem efeitos adversos sobre os solos e suas funções. Embora os efeitos observados sejam extremamente dependentes dos contaminantes presentes, de uma forma geral, a contaminação dos solos poderá colocar em risco a saúde humana dos habitantes próximos do local contaminado, poderá também resultar em perdas de biodiversidade, na deterioração da qualidade da água superficial e subterrânea, e na perda de produtividade dos solos (Cachada et al., 2017; Comissão Europeia, 2021; FAO, 2015; Swartjes, 2011). Estes efeitos podem manter-se a longo prazo, desvalorizando terrenos e restringindo o uso dos solos nos locais contaminados, podendo ser necessário a reabilitação destas áreas contaminadas, quando não são aptas para habitação ou atividades de produção agrícola, florestal ou recreativas. Assim a contaminação dos solos foi identificada pela Comissão Europeia como a pressão sobre os solos que mais custos anuais implica na comunidade europeia (European Commission, 2006b; Jones et al., 2012). Entre estes locais contaminados os passivos ambientais são dos que mais preocupações e custos podem trazer. Estes são classificados como locais de contaminação e/ou degradação dos solos devido a atividade extrativa, industrial ou urbana do passado, onde ação urgente deve ser realizada (APA & Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2007; European Commission, 2006b). Portugal possui passivos ambientais históricos descritos encontrando-se no "Programa Operacional Temático Valorização do Território. Eixo prioritário III. Recuperação do passivo ambiental" cinco casos prioritários, sendo o Complexo Químico de Estarreja um deles (APA & Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2007).

As atividades do Complexo Químico de Estarreja (CQE), um dos maiores do país, resultaram num dos mais importantes passivos ambientais, tendo o seu impacto sido alvo de muitas descrições e bastante mediatismo, devido à contaminação de solos e massas de água por contaminantes orgânicos e inorgânicos gerados pelas atividades industriais e pelos riscos percecionados para a saúde humana (APA & Ministério do

Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2007; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Miraldo, 2007; Oliveira & Constantino, 2016; PACOPAR, 2017). Os resíduos sólidos foram durante anos mal acondicionados, sendo depositados em parques de lamas em solos ou bacias sem isolamento suficiente para impedir a mobilização dos contaminantes e dispersão destes para as áreas circundantes. No que diz respeito aos efluentes líquidos, estes foram lançados diretamente para a Ria de Aveiro, principalmente através do Esteiro de Estarreja, utilizando um vasto sistema de valas e condutas que resultaram também na contaminação das áreas adjacentes, quer por contacto direto, no caso das valas, quer por fugas, no caso das condutas (Inácio et al., 2013a; Marques et al., 2021; Miraldo, 2007; Oliveira & Constantino, 2016). Nas zonas afetadas por estes sistemas de deposição e transporte de resíduos existem não só relatos de habitantes locais sobre odores e sabores indesejados em águas subterrâneas, assim como publicações científicas que demonstram a presença de elevadas concentrações de contaminantes, na sua maioria metais potencialmente tóxicos (Cabral Pinto et al., 2019; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Marques et al., 2021; Miraldo, 2007; Oliveira & Constantino, 2016; Reis et al., 2009). Foram também realizados vários estudos sobre a contaminação dos solos na zona, tendo sido observados valores elevados de contaminantes, principalmente concentrações de metais potencialmente tóxicos várias ordens de magnitude acima do considerado ideal (Coelho et al., 2018; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Inácio et al., 2013a, 2014a; Marques et al., 2021; Moreira et al., 2011; Reis et al., 2009). Sendo Estarreja uma zona fortemente agrícola, alguns artigos científicos relacionam a contaminação dos solos e o consumo de produtos hortícolas da zonas com a presença de metais potencialmente tóxicos em amostra de cabelo recolhidas na população próxima, assim como com o risco de incidência de cancro na zona (Cabral Pinto et al., 2020; Neves, Inácio, Pinto, Almeida, Pinto, Ferreira da Silva, et al., 2020).

O legado ambiental deixado nestes locais pode apresentar um elevado risco, não só porque os contaminantes estão presentes em concentrações elevadas, mas também porque são particularmente tóxicos e alguns carcinogénicos tendo o potencial de afetar a saúde humana e o ambiente. Para além disso, o efeito destes contaminantes pode ser ainda mais acentuado devido ao efeito de mistura destes sobre organismos, e a sua ação potencialmente sinérgica. Contudo, a (bio)disponibilidade dos contaminantes presentes no solo depende fortemente das propriedades do solo tais como: pH, conteúdo e tipo de argilas, óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica (Bruemmer et al., 1986; Hartley & Lepp, 2008; Jänsch et al., 2007; Jensen & Mesman, 2006a; Kumpiene et al., 2008; Nagajyoti et al., 2010; Rehman et al., 2018; Shuman, 1998; Swartjes, 2011; Wang & Giammar, 2015; Zeng et al., 2011). Ou seja, as concentrações

totais de elementos nos solos podem não ser diretamente relacionáveis com os efeitos adversos para o ambiente. No caso particular de Estarreja, as propriedades do solo podem propiciar uma maior (bio)disponibilidade dos contaminantes tendo em conta os valores baixos de pH, matéria orgânica e a textura arenosa do solo (Cabral-Pinto et al., 2020b; Cachada et al., 2009; Coelho et al., 2018; Inácio et al., 1998; Jensen & Mesman, 2006a; Marques et al., 2021; Swartjes, 2011).

Apesar da zona que circunda o CQE ter sido tema de vários estudos, terem sido publicados numerosos trabalhos científicos e terem sido realizados vários trabalhos de remediação, o mais recente na vala de S. Filipe, todos os estudos e publicações tendem a ter um foco bastante específico, quer em termos do tipo de contaminantes presentes, quer em termos da dimensão espacial da área afetada. Portanto, apesar de todos os estudos realizados, ainda ficam questões por responder acerca do impacto que o legado deixado pelas antigas práticas de gestão de resíduos e efluentes do CQE tem na zona que o circunda. Sendo algumas destas questões as seguintes: a) quais os contaminantes de maior preocupação presentes nos solos e em que concentrações? b) qual a dimensão da área afetada? e, c) quais os recetores e serviços do ecossistema afetados? Tendo em conta a complexidade do problema a aplicação de um esquema de Avaliação de Risco Ambiental (ARA) poderá ser bastante útil, auxiliando na resolução destas questões, uma vez que é uma ferramenta que permite organizar a informação existente e analisar a situação de uma forma sistemática (Weeks et al., 2005). Deste modo avaliação de risco é fulcral para determinar a seriedade da situação, a sua extensão, e esclarecer as suspeitas da comunidade local e científica. Assim, este trabalho, realizado no âmbito de um projeto financiado pelo OHM-Estarreja-CNRS (@10Year- Ten years of OHM: data compilation for a holistic environmental and human health risk assessment), pretende iniciar o processo de ARA para a zona envolvente ao CQE, e foi dividido em duas fases com objetivos distintos:

1. Recolher e integrar dados existentes sobre a contaminação dos solos da zona de Estarreja no âmbito da linha de evidencia (LoE) química, para melhor perceber qual a distribuição espacial, e identificar áreas e contaminantes mais preocupantes. Com base nestes dados, pretendeu-se também identificar lacunas de conhecimento, de modo a planear as etapas seguintes do processo.

2. Implementação de um esquema de ARA para a zona de estudo, na qual serão validadas e otimizadas diferentes metodologias para aplicar na Tier 1 (linha de evidencia química e ecotoxicológica) numa área piloto previamente identificada como preocupante. Estes resultados poderão ser posteriormente utilizados para a implementação de um plano a ser aplicado numa área mais abrangente. Os dados

recolhidos permitirão também à posteriori avaliar o sucesso dos trabalhos de remediação em curso na área circundante à vala de S. Filipe.

1.2 Contexto Histórico

1.2.1 A história do Complexo Químico de Estarreja

Atualmente o CQE é dominado por cinco empresas (Air Liquide, Cires, AQP, Bondalti e Dow Portugal) como representado na Figura 1, mas este contém uma história com mais de 60 anos nos quais existiram múltiplas empresas, fusões e aquisições. O centro industrial de Estarreja começa a sua história de atividade química nos anos 40 com a instalação da SAPEC e depois da UNITECA focando-se na indústria química de cloro e soda cáustica. No entanto, foi apenas nos anos 50, com o aumento da procura dos adubos e a instalação da Amoníaco Português (agora Quimigal, e pertencente ao Grupo Bondalti), que o complexo ganhou as grandes dimensões que hoje apresenta, sendo atualmente um dos maiores complexos químicos do país. Na Amoníaco Português eram produzidos sulfato de amónio para uso na agricultura nacional, a partir de ácido sulfúrico e amoníaco. O primeiro era produzido a partir da ustulação das pirites provenientes das minas no Alentejo, e o segundo por síntese do hidrogénio, obtido por eletrólise da água e do azoto, por fracionamento criogénico do ar. Na década de 60 segue-se a entrada da Cires para o CQE. Esta instala-se a norte da UNITECA e começa a produzir policloreto de vinilo (PVC) a partir de monómeros de cloreto de vinilo (VCM) também produzidos na empresa a partir do acetileno e do ácido clorídrico fornecido pela UNITECA. Primeiramente produzia PVC do tipo suspensão (S-PVC), para, em 1982, iniciar produção de resinas de PVC de tipo emulsão para pastas (E-PVC) (PACOPAR, 2017).

Em 1979 entra em funcionamento no CQE mais uma unidade de produção, desta vez de anilina a partir de benzeno, por parte da Quimigal e em cooperação com o Amoníaco Português. Mas, devido a vários fatores económicos, a produção de anilina não era viável, então no mesmo ano entra no complexo mais uma unidade atraída pela anilina produzida neste, a ISOPOR (Companhia Portuguesa de Isocianatos), a qual irá produzir metil difenil isocianato (MDI) a partir da anilina, de cloro e soda (produzidos pela UNITECA), monóxido de carbono (resultante de um processo de produção do Gás de Síntese da Quimigal) e formaldeído (produzido pela Bresfor, no Porto de Aveiro). Esta linha de produção de MDI foi depois comprada pela Dow em 1983 nome o que a empresa mantém até hoje.

De seguida, em 1989, entra em funcionamento outra grande entidade no CQE, a Oxinorte (subsidiária da Air Liquide, nome que mantém na atualidade), esta localiza-se a norte da Dow e produz monóxido de carbono para os processos de produção de MDI da Dow. A Air Liquide também inicia a produção de hidrogénio para a fábrica de produção de anilina, e ainda gases industriais (oxigénio, azoto, hélio e argón), substituindo com vantagens económicas e operacionais, a unidade de gás de síntese da Quimigal.

Em 1993 aparece a última grande unidade do CQE, a Aliada Química de Portugal (AQP), a qual tem participação de dois grupos industriais: a CUF-Químicos Industriais, S.A. e a Kemira Ibérica, S.A., filial espanhola da companhia Kemira Oyj. A AQP produz sais de alumínio para o tratamento de águas da indústria da produção de papel. Em 1980 a CUF adquire a UNITECA e em 1993 a Quimigal sendo depois em 2018 a CUF adquirida pelo grupo Bondalti.

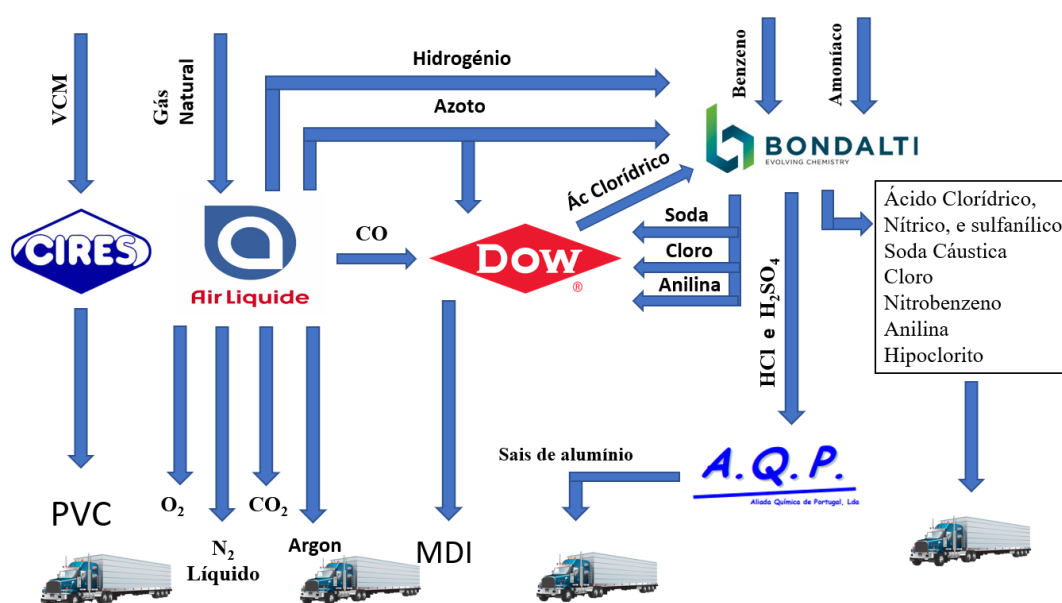


Fig. 1 - Esquema das unidades de produção presentes no CQE e respetivos produtos

1.2.2 O impacto ambiental da Atividade do CQE

Como dito anteriormente o CQE é uma zona industrial repleta de sucessos, mas a sua história resultou num passivo ambiental na área que o rodeia, e uma perceção pública negativa. Este legado deve-se a má gestão dos resíduos produzidos, principalmente a emissão de efluentes líquidos e deposição de lamas sem qualquer tipo de impermeabilização, sendo assim os efluentes líquidos provenientes do CQE foram descarregados durante anos, sem qualquer tratamento, em valas (vala de São Filipe, vala da Breja e vala de Canedo) ou em condutas que os transportavam até ao Esteiro de Estarreja (Costa & Jesus-Rydin, 2001; Inácio et al., 2013b; Oliveira & Constantino, 2016) que acabaria por se ligar à Ria de Aveiro. As lamas produzidas pelas diferentes unidades foram também depositadas diretamente no solo e a céu aberto sem qualquer tipo de acondicionamento ou impermeabilização durante anos.

Durante décadas, a Dow Portugal na sua unidade de produção de MDI a partir de poliuretano, e de ácido clorídrico a partir de anilina, formaldeído, cloro e soda cáustica libertava, diretamente para o Esteiro de Estarreja através de condutas subterrâneas, um efluente rico em monoclorobenzeno, anilina, metanol, hidrocarbonetos, mercúrio, cloretos e sódio (Costa & Jesus-Rydin, 2001; Miraldo, 2007). Atualmente estes efluentes são submetidos a tratamento.

A Cires, na produção de VCM e PVC gerava efluentes líquidos que no passado eram enviados através da vala da Breja para uma lagoa de evaporação (não impermeabilizada) localizada junto à Ria de Aveiro, onde permaneciam até tratamento. Atualmente, os efluentes são enviados para a SIMRIA. As lamas resultantes do antigo processo de fabrico de VCM foram depositadas ao longo dos anos num parque de 5 ha sem impermeabilização, estas lamas contêm hidróxido de cálcio, e em pequenas quantidades impurezas de carboneto e acetileno (Costa & Jesus-Rydin, 2001; Miraldo, 2007)

Por último temos o Grupo Bondalti que, por conter o maior número de processos de produção, foi o que teve maior produção de resíduos. A unidade de produção de cloro e soda cáustica, pertencente originalmente à UNITECA, utilizava células de ânodos de mercúrio e cátodos de titânio para catalisar os produtos sódico e clorados a partir de sal-gema (Costa & Jesus-Rydin, 2001; PACOPAR, 2017). Este processo gerava lamas ricas em mercúrio, cloreto de sódio, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio e ferro, que foram depositadas sem qualquer tipo de impermeabilização, num total 100 000 T (Costa & Jesus-Rydin, 2001; Miraldo, 2007). Os efluentes líquidos, ricos em cloretos, mercúrio e sulfatos, eram enviados através da vala de S. Filipe para o esteiro de Estarreja. Apenas em 2002 estas células foram

substituídas por células de membrana, e atualmente os efluentes, após tratamento físico-químico, são enviados para ao Esteiro de Estarreja através de uma conduta manilhada subterrânea (Miraldo, 2007).

A Quimigal, também pertencente atualmente ao grupo Bondalti, tinha originalmente nome de Amoníaco Português e produzia sulfato de amónio a partir de amónio e ácido sulfúrico, este último obtido através da ustulação de pirites. Posteriormente, já como Quimigal, esta produzia nitrato de amónio, ácido nítrico e anilina a partir de mononitrobenzeno. Estes processos resultaram em vários contaminantes no meio líquido, sendo que a produção de ácido gerava efluentes com um pH ácido e rico em nitratos e arsénio, e a produção de mononitrobenzeno (MNB) gerava nitratos, nitritos, nitrofenóis. O tratamento das pirites pela sua queima e despoeiramento gerava lamas ricas em arsénio, mercúrio, zinco, cobre, vanádio, e ferro, estes resíduos foram depositados sem qualquer impermeabilização, totalizando 150 000T de lamas (Costa & Jesus-Rydin, 2001; Miraldo, 2007).

Atualmente a produção de anilina e desmineralização da água geram resíduos de anilina e sulfatos, tornando também as águas ácidas. Estes efluentes líquidos residuais atualmente são enviados para a SIMRIA (Miraldo, 2007). No entanto, no passado, estes eram enviados juntamente como os efluentes da UNITECA para o Esteiro de Estarreja através da Vala de S. Filipe, a posteriori passaram a ser enviados para o Esteiro, mas através de uma conduta subterrânea após tratamento por leito macrófito.

A produção de resíduos gerada por este complexo, teve um grande impacto na área circundante do mesmo, nomeadamente no que toca à contaminação dos solos e massas de água, sendo que a área circundante ao CQE foi sujeita a vários estudos e que apontam para valores extremos de pH em águas e solos (quer muito ácidos quer muito alcalinos), valores elevados de condutividade e a presença de vários elementos potencialmente tóxicos como As e Hg, entre outros, em concentrações elevadas (Anjum et al., 2015; Coelho et al., 2018; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Inácio et al., 1998, 2014a; Marques et al., 2009; Miraldo, 2007; Oliveira & Constantino, 2016; Pereira et al., 2005, 2009; Reis et al., 2009).

A deposição dos resíduos, assim como o transporte de efluentes anteriormente referidos, contaminaram os solos adjacentes às valas e condutas, muitos destes sendo solos agrícolas, por exemplo devido à inundação das zonas adjacentes ou rutura das condutas, transportando assim os contaminantes para os solos e causando novos focos de poluição (Miraldo, 2007; Oliveira & Constantino, 2016; Pereira et al., 2005; Reis et al., 2009). Esta contaminação pôde por sua vez disseminar-se para outros meios, nomeadamente para as águas superficiais, subterrâneas e mesmo para a atmosfera, pois estes sistemas encontram-se interligados (Oliveira & Constantino, 2016).

No entanto, atualmente os resíduos são acondicionados de forma correta e a deposição dos efluentes líquidos é realizada com a de acordo com a legislação em vigor, ainda mais já ocorreram medidas de mitigação, encontrando-se o depósito de resíduos resultantes da ustulação de pirites atualmente impermeabilizado (Vidal, 2015) e em 2020 foram removidas as camadas superficiais de solos nas proximidades das valas, assim como a impermeabilização das. Estas ações de remediação foram levadas a cabo com o suporte do projeto ERASE estando este definido como preponderante da remediação na área de Estarreja no documento “Recuperação de Passivos Ambientais para orientação sobre os investimentos prioritários” pela APA e existindo como plano de remediação para a zona desde 1998 tendo em 1997 sido validada a proposta para este plano pela WS Atkins Portugal (APA & Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2007; Costa & Jesus-Rydin, 2001).

1.3 Avaliação de Risco Ambiental (ARA)

Segundo a USEPA (United States Environmental Protection Agency), avaliação de risco ambiental (ARA) é definida como um processo que avalia a probabilidade de ocorrerem efeitos ecológicos adversos como resultado da exposição a fatores de stress (Efroymsen et al., 2001; Norton et al., 1992; Weeks et al., 2005). A ARA permite uma gestão mais adequada de locais contaminados e uma proteção dos elementos de valor ecológico presentes nestes, ao fazer uma boa identificação da necessidade de remediação ambiental, no caso do local em análise se este representar riscos elevados. Esta área de investigação integra metodologias muito diversificadas organizadas em esquemas de implementação que apesar de partilharem o mesmo objetivo final e os mesmos conceitos, variam de país para país ou de organização para organização. Assim, neste contexto, os esquemas mais utilizados são os dos EUA e dos Países Baixos.

De um modo simplista podemos traduzir a ARA pela mera comparação da estimativa de exposição dos organismos a um determinado contaminante com os valores de toxicidade, estimados para organismos representativos e para diferentes parâmetros (do inglês: endpoints) (ex.: crescimento, sobrevivência) (Weeks et al., 2005). Esta comparação geralmente é traduzida pela obtenção de um coeficiente de perigo, que consiste na divisão do grau de exposição pelo limiar de toxicidade. Esta abordagem tem as suas limitações, sendo uma delas a normal presença de uma larga mistura de contaminantes (situação bastante comum em solos contaminados), ou quando não há valores de toxicidade ou de exposição disponíveis.

A maioria dos modelos de ARA existentes partilham os mesmos princípios (ex.: Reino Unido, Países Baixos e EUA), e apresentam um sistema de avaliação por etapas (tiers). Este tipo de avaliação baseia-se numa progressão que implica uma melhoria na qualidade e quantidade de informação adquirida, e uma passagem de hipóteses mais conservadoras para hipóteses mais realistas, juntamente com a decisão de avançar para a tier seguinte a cada tier, ou de terminar a avaliação com um resultado, ao qual estará associado um nível de incerteza diferente, dependente da quantidade de informação disponível. Assim, as seguintes instâncias de aquisição de dados serão sequencialmente mais complexas, se a situação o requerer, e dedicadas mais especificamente às áreas onde o risco foi identificado nas etapas iniciais, ou seja, locais

onde uma análise mais aprofundada é necessária, assegurando assim um bom uso dos recursos (Fig. 2).

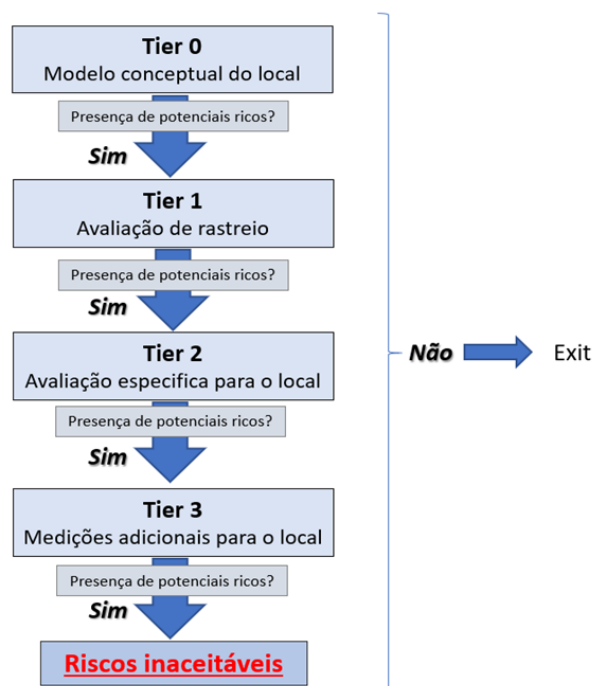


Fig. 2-Esquema da avaliação por etapas ARA, adaptado de Jensen e Mesman (2006).

Para proceder a uma ARA é essencial ter informação sobre a exposição a um determinado contaminante ou grupos de contaminantes e sobre os seus efeitos, para o local em estudo. Para tal, a ARA requer uma abordagem integrada com base em medições e critérios múltiplos, assim, é utilizada a abordagem de TRIAD a qual considera 3 linhas de evidência: química, ecológica e ecotoxicológica. Estas linhas de evidência e métodos associados a estas vão-se encontrar em todas as tiers, sendo que apesar disto a sua importância vai variando.

A avaliação ecológica permite uma perceção do estado das comunidades a níveis de organização complexos, avaliando parâmetros como: a abundância de espécies sensíveis à contaminação presente; biodiversidade quando comparada a um local de referência. Uma avaliação química permite identificar os contaminantes presentes as suas concentrações, e a um nível mais avançado permite também avaliar a sua mobilidade e disponibilidade química, assim como a sua biodisponibilidade. Esta análise suporta os cálculos da avaliação de risco com base nos dados toxicológicos (coeficientes de perigo). Uma avaliação ao nível ecotoxicológico permite avaliar os efeitos adversos para determinadas espécies quando em contacto direto com uma determinada matriz contaminada (solo ou água, no local ou em laboratório). É também

com base numa avaliação ecotoxicológica que se definem limites de tolerância a um determinado contaminante, utilizando ensaios padronizados (ex.: ISO ou OECD). Estes mesmos ensaios são utilizados posteriormente para avaliações de dados de campo.

1.3.1 Tier 0: Modelo conceptual do local

A Tier 0, como primeira etapa da ARA, tem como objetivo determinar se o local de estudo se enquadra na definição de uma área afetada por contaminação. Esta envolve a criação de um modelo conceptual do local, através da recolha da informação disponível até a data sobre o local e a sua possibilidade de contaminação, informação como: o “*background*” histórico do local, possíveis fontes de contaminação, dados geográficos de dispersão dos contaminantes, contaminantes de potencial preocupação presentes, possíveis vias de exposição de recetores ecológicos etc. O nível de detalhe nesta etapa é dependente de múltiplos fatores, mas fatores como a presença e sensibilidade dos recetores ecológicos, a toxicidade dos contaminantes existentes nos locais, o risco de exposição dos recetores aos contaminantes, e a possibilidade dos contaminantes serem bioacumulados ao longo das cadeias tróficas devem ser considerados.

1.3.2 Tier 1: Avaliação de rastreio

Utilizando os dados da Tier 0 para identificar se existem potenciais riscos, na Tier 1 procura-se identificar os locais onde o risco se encontra a níveis inaceitáveis e descartar os locais onde o risco pode ser considerado nulo. Deste modo, é possível obter uma melhor definição espacial do risco, sendo que as decisões na identificação destes locais ainda são feitas numa perspetiva bastante conservadora. Para tal, a densidade de amostragem é normalmente elevada, cobrindo uma área muito mais abrangente em comparação com as tiers seguinte. O objetivo é identificar a existência de *hotspots* sendo que na tiers seguintes o estudo recai sobre estes locais a um nível mais profundo. Esta abordagem visa eliminar o risco de falsos negativos, mas com cuidado suficiente de forma a não aumentar muito os falsos positivos (Swartjes, 2011; Jensen et al., 2006; Weeks et al., 2005).

A Tier 1 tem uma ênfase na avaliação química, através da comparação das concentrações de contaminantes presentes com valores de referência de qualidade dos solos, atendendo ao seu uso atual (ex.: agrícola, industrial, etc.), ou com dados ecotoxicológicos. Os valores de referência geralmente utilizados provêm de bases de dados governamentais e são geralmente obtidos com base em dados ecotoxicológicos ou através de valores de background para determinada região/país. No caso de

Portugal, estes valores de referência foram recentemente publicados pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e foram adaptados de instituições congéneres de outros países, mais particularmente do Canadá (APA, 2019a, 2019b).

Esta abordagem da simples comparação com valores de referência tem como principal problema o facto de em casos específicos de matrizes complexas os valores de referência poderem não representar de forma correta a sua toxicidade pois não tem em conta a interação entre uma vasta mistura de contaminantes. Por outro lado, esta abordagem resulta geralmente num elevado número de falsos positivos pois não se tem em conta a biodisponibilidade dos contaminantes. A mera presença de elevadas concentrações de contaminantes numa área não está obrigatoriamente ligada a riscos elevados. Isto poderá acontecer por duas principais razões: contaminação pode estar restrita a uma área pequena, ou os contaminantes podem estar pouco biodisponíveis e/ou apresentar baixa mobilidade, não gerando um impacto relevante (Jensen & Mesman, 2006a; Swartjes, 2011; Weeks & Comber, 2005).

Na Tier 1, como em todas as Tiers, para além da avaliação química são utilizadas todas as linhas de evidencia da TRIAD. Portanto, apesar da importância da linha de evidência química (em alguns casos suficiente para avançar para a tier seguinte), as linhas de evidencia ecotoxicológica e ecológicas são também muito relevantes. Em caso de maior capacidade de investigação, estas podem suplementar os dados químicos, com dados sobre a distribuição espacial da toxicidade, e ainda mais sugerir a presença de contaminantes tóxicos e/ou efeitos de mistura que podem não ter sido detetados pela avaliação química. Assim esta fase consiste na realização de ensaios ecotoxicológicos relativamente rápidos tais como: inibição da bioluminescência da bactéria *Aliivibrio fischeri* (Microtox®), ensaios de inibição de crescimento de organismos aquáticos como a microalga *Raphidocelis subcapitata* ou da planta aquática *Lemna minor*; imobilização do crustáceo de água doce *Daphnia magna*; ensaios de sobrevivência e/ou evitaento de oligoquetas (ex: *Eisenia Fetida*) ou do colêmbolo *Folsomia candida* (Bessa da Silva et al., 2018; Jensen & Mesman, 2006a; Pereira et al., 2021; Swartjes, 2011; Weeks & Comber, 2005).

Uma vez que não existe um número limite de excedências requeridas para a passagem a Tier 2, é recomendável uma cobertura suficiente do local de estudo, sendo por vezes necessário proceder à recolha de mais amostras. Nos locais em que a amostragem pode por si causar danos ecológicos, qualquer excedência presente pode despontar uma passagem para Tier 2 sem ser necessário proceder a uma nova amostragem.

1.3.3 Tier 2: Avaliação específica do local

O principal objetivo da Tier 2 é a verificar se os recetores se encontram efetivamente em risco. Sendo assim, o foco passa da avaliação química para a avaliação biológica onde a relevância é transferida da concentração total de um contaminante para a sua fração biodisponível utilizando ensaios ecotoxicológicos e avaliações ecológicas. Os ensaios ecotoxicológicos geralmente são realizados utilizando invertebrados do solo tais como oligoquetas e colêmbolos e o *endpoint* avaliado é normalmente a reprodução, mas também podem ser realizados ensaios de medição da atividade enzimática dos microrganismos do solo, ou ensaios de medição do potencial de nitrificação ou de mineralização de azoto (Jensen & Mesman, 2006a; Weeks & Comber, 2005). No entanto, a avaliação química continua a ser relevante, podendo ser efetuados, por exemplo, análises do teor disponível dos contaminantes e ensaios de bioacumulação dos contaminantes presentes na biota do solo. Assim, a avaliação nesta fase deve incluir também as três linhas de evidência (ecológica, ecotoxicológica e química), focando-se normalmente em áreas mais específicas que foram identificadas na tier anterior. Passa-se assim de uma fase de rastreio, que consiste na recolha de um grande número de amostras e análises/testes rápidos, para uma fase de análises/testes mais específicos, demorados e complexos, mas num menor número de amostras. Caso ainda persistam dúvidas após a realização da primeira bateria de ensaios ecotoxicológicos conduzidos na Tier 2, podem ser ainda realizados outros ensaios suplementares, nos quais a avaliação da toxicidade e consequentemente do risco gerado pelos contaminantes presentes pode ser refinada utilizando uma maior diversidade de espécies com sensibilidades diversas e reduzindo assim os falsos positivos (Jensen & Mesman, 2006a; Swartjes, 2011; Weeks & Comber, 2005).

Caso seja detetada a existência de potenciais riscos, nesta fase pode-se contornar a necessidade de avançar na ARA, propondo-se opções de gestão de risco e remediação, mas na maioria dos casos os dados disponíveis não são ainda suficientes para ser assumida a necessidade de remediar. Caso se verifique risco progride-se para a tier 3.

1.3.4 Tier 3: Medições adicionais para o local

Na Tier 3 procede-se a uma avaliação ao nível mais específico do local, dos contaminantes presentes e do seu comportamento, utilizando modelos mais sofisticados e específicos, mas em contrapartida mais trabalhosos, demorados e de maior custo, de forma a gerar uma avaliação mais realista e ecologicamente relevante para o local em estudo. Esta abordagem mais específica pode ter em conta níveis tróficos afetados, o

uso atual e futuro do solo e os efeitos a longo prazo sobre o recetor em relação as outras Tiers. Os testes podem ser novamente químicos, ecotoxicológicos ou incluir metodologias de avaliação in situ da estrutura e das funções das comunidades naturais, e dos processos ecológicos. Sendo que os teste químicos nesta etapa avaliam, por exemplo, o teor de contaminantes presentes na água intersticial (ou seja, o teor que está disponível no imediato) com testes DGT (*diffusive gradients in thin films*), ou o teor potencialmente disponível, através de extrações menos agressivas (ex. EDTA). Estas fração são consideradas mais relevantes em termos ecológicos. Relativamente aos ensaios ecotoxicológicos, estes são focados em “endpoints” crónicos com de estudos a longo prazo como, crescimento e reprodução utilizando por vezes estudos multigeracionais (Jensen & Mesman, 2006a). Se confirmado o risco a Tier 3 através do uso de coeficientes procede se à análise de opções de gestão e remediação para o local (Jensen & Mesman, 2006a; Swartjes, 2011; Weeks & Comber, 2005).

.

Capítulo 2. Tier 0: Recolha de informação sobre a contaminação dos solos de Estarreja

2.1 Introdução

Tal como descrito no capítulo anterior, no âmbito de uma Tier 0 a ser realizada para o complexo químico de Estarreja, a primeira tarefa foi a pesquisa de trabalhos publicados sobre a contaminação de solos na área circundante do CQE, de modo a obter toda a informação científica e histórica existente para o local em estudo, obtida em trabalhos prévios.

2.2 Metodologia

2.2.1 Pesquisa bibliográfica sobre a contaminação dos solos da zona envolvente ao CQE

A pesquisa de informação foi realizada através do motor de busca Scopus e no Repositório Institucional da Universidade de Aveiro (<https://ria.ua.pt>). No caso do motor de busca Scopus, utilizou-se a seguinte combinação de palavras-chave, no campo "Article title, Abstract, Keywords": Soil AND Estarreja AND (Contamin* OR Pollut*). Através desta combinação foram gerados 25 resultados, publicados desde 1989 a 2020, sendo que alguns dos documentos não se encontravam disponíveis e portanto não foram considerados. Para além disso, alguns dos artigos encontrados não tinham como objeto de estudo a contaminação dos solos. Da leitura dos artigos selecionados, foi possível identificar outros que não tinham sido encontrados na pesquisa e que foram considerados importantes para o trabalho. No que diz respeito à pesquisa no Repositório da Universidade de Aveiro, selecionou-se uma tese cujos dados não tinham sido publicados em nenhuma revista científica: "Contaminação de solos agrícolas numa área urbana em Portugal" (Cruz, 2011).

Procedeu-se de seguida à compilação dos resultados encontrados nos diversos artigos/teses de forma a obter uma base de dados que pretende ser o mais completa possível, sobre a contaminação dos solos na área circundante a CQE. Na Tabela 1 é possível encontrar alguns detalhes sobre os artigos considerados relevantes. Tendo em conta todos os dados bibliográficos recolhidos foi possível concluir que a maioria dos trabalhos se focou nos elementos As e Hg, por serem estes os elementos com potencial mais preocupante na área circundante ao CQE, e que podem resultar em problemas ambientais e para a saúde humana (Anjum et al., 2013, 2015; Cabral-Pinto et al., 2019; Cachada et al., 2009, 2012; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Cruz, 2011; Inácio et al., 1998, 2013b, 2014a; Pereira et al., 2005, 2009; Reis et al., 2009).

Encontraram-se também alguns estudos que apresentavam valores de concentrações para de Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, e Ni, no entanto, com a exceção do Pb, os níveis registados para estes elementos não atingiam níveis tão preocupantes (Anjum et al., 2013; Cabral-Pinto et al., 2019; Cachada et al., 2012; Coelho et al., 2018; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Cruz, 2011; Inácio et al., 2013b, 2014a). Relativamente à contaminação orgânica, concluiu-se que existe muito pouca informação, pois apenas um estudo avaliou a concentração de alguns destes contaminantes nos solos tendo-se focado apenas em dois grupos de contaminantes (PAHs e PCBs).

Tabela 1-Trabalhos publicados entre 1998 e 2020, onde se apresentam dados sobre a contaminação de solos na zona envolvente do CQE

Localização	Ano	Uso do solo	nº de locais (profundidade da amostra)	Contaminantes	Referência
Área circundante do CQE (60 km ²)	<1998	Solos Agrícolas	103 (0-5 cm)	Hg	Inácio <i>et al.</i> , 1998
Margens do Esteiro de Estarreja	1995	Solos Agrícolas	12 (10 cm)	Hg	Pereira <i>et al.</i> , 2005
Áreas de deposição de resíduos; valas e Esteiro	1998	Margem de rio & Área de deposição de pirite e Hg	4 (n/a)	As, Hg, Pb, Zn	Costa & Jesus-Rydin, 2001
Esteiro de Estarreja	n/a*	Margem de rio	4 (0-20cm)	As, Pb, Ni	Marques <i>et al.</i> , 2009
Vala de são Filipe e cidade de Estarreja	n/a	Agrícola	15 (0-15cm)	Hg	Reis <i>et al.</i> , 2009
Cidade de Estarreja e Área circundante do CQE (20 km ²)	n/a	Industrial, Agrícola e urbano	26 (0-10cm e 10-20cm)	Hg	Cachada <i>et al.</i> , 2009
Área circundante do CQE	n/a	Margem de rio; periferia do complexo	4 (0-20cm)	Zn	Moreira <i>et al.</i> , 2011
Área circundante do CQE e zona urbana	n/a	Agrícola; Urbano	26 (0-10 cm)	As, Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, Mn, Cr, PAHs, PCBs	Cachada <i>et al.</i> , 2012
Vala de S. Filipe junto ao CQE	n/a	Agrícola	4 (0-10cm e 10-20cm)	As, Cu, Hg, Pb, Zn	Anjum <i>et al.</i> , 2013
Área circundante do CQE (20 km ²)	2011	Agrícola	26 (0-15 cm)	As, Hg, Zn	Inácio <i>et al.</i> , 2014
Área circundante do CQE	n/a	Agrícola, industrial, floresta e prado	4	Cd, Fe, Cu, Ni, Pb, Zn	Coelho <i>et al.</i> , 2018
Área circundante do CQE	n/a	Agrícola	26 (0-15 cm)	(As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	Cabral-Pinto et al., 2020

*n/a -Informação não disponível

Também foi possível verificar que a distribuição geográfica dos trabalhos na área se encontra bastante limitada, sendo que a maioria das amostragens se concentrou nos locais onde a existência de contaminação era esperada principalmente nas proximidades da vala de S. Filipe, Esteiro de Estarreja e nos locais de deposição de resíduos. Apenas três estudos cobrem uma área maior, sendo que um deles é bastante antigo e apenas inclui dados de Hg (Inácio 1998). Os restantes estudos focaram áreas diferentes, tornando assim difícil a comparação de resultados. Deste modo, com os dados disponíveis não foi possível compreender a evolução temporal da contaminação dos solos pois, em alguns casos não existe uma sobreposição espacial dos pontos de amostragem, naqueles em que existe os elementos potencialmente tóxicos estudados foram diferentes. Alguns trabalhos contêm dados muito antigos o que diminui a sua relevância para a apreciação da situação atual do local. Existe também uma falta de trabalhos que contenham informação sobre a presença e concentração de compostos orgânicos. Por último, poucos trabalhos avaliam os efeitos adversos para o ambiente, sendo que, os poucos estudos existentes avaliam apenas a bioacumulação de elementos potencialmente tóxicos em plantas e oligoquetas (Anjum et al., 2013, 2015; Coelho et al., 2018), não sendo por isso avaliado o efeito que a mistura de contaminantes presentes na área tem na qualidade do solo. Relativamente à questão da mobilidade destes contaminantes e eventual transferência para o meio aquático, apenas foi avaliada a disponibilidade química de As, Hg e Zn utilizando extrações com acetato de amónia (Inácio et al, 2014), nunca tendo sido avaliada a potencial mobilidade e o efeito dos contaminantes quando lixiviados para o meio aquático.

2.2.2 Mapeamento dos dados recolhidos e cálculo de risco

Após a análise dos artigos referidos, procedeu-se à compilação dos dados existentes, tendo sido o principal critério para a seleção dos mesmos a existência de informação da localização das amostras para posterior georreferenciação. Assim, uma vez recolhida esta informação a mesma foi transposta para o software de gestão de informação geográfica QGIS. Apesar do número de trabalhos publicados (12), no final apenas foram selecionados cinco. No entanto, foi possível aceder a dados não publicados, recolhidos no âmbito de dois projetos de investigação financiados pela rede OHMI-Estarreja: SOILgenoMIC (OHM-Estarreja/2016/Proj.2) e NAMELESS (OHM-Estarreja/2017/Proj.3). Na Tabela 2 apresenta-se a compilação de dados

recolhidos, incluindo as coordenadas geográficas, os teores de elementos potencialmente tóxicos e a origem dos dados.

Tabela 2-Concentrações de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg), localização geográfica (UTM) das amostras recolhidas e, valores de referência para estes elementos e origem dos dados.

Local	m	p	As	Cu	Hg	Pb	Zn	Ni	Cd	Cr	Fonte
1	533827.73	4512364.91	6.0	9.21	-	14.9	38.4	4.30	0.128	6.60	SoilGenomic
2	534004.91	4512549.14	5.7	5.12	-	11.4	24.8	3.17	0.079	5.07	SoilGenomic
3	535166.00	4512917.00	63	13.9	0.9	22.0	55.3	5.2	0.100	7.10	SoilGenomic
4	535198.48	4512983.43	1376	202	110	490	310	8.48	0.812	12.0	Nameless
5	535150.80	4512804.36	271	38.0	24.5	92.5	115	7.04	0.241	10.6	Nameless
6	535079.42	4512778.73	612	108	280	260	330	25.4	0.990	13.3	Nameless
7	535151.00	4513072.00	4540	1344	112	1321	1081	-	-	-	Anjum et al., 2013
8	534937.00	4513024.00	127	51.5	0.3	55.5	178	-	-	-	Anjum et al., 2013
9	535613.00	4510955.00	1586	-	-	730	99.8	-	-	-	Marques et al., 2009
10	535084.00	4512566.00	-	25.6	-	14.6	50.0	3.4	-	-	Coelho, et al., 2018
11	535497.00	4514393.00	-	13.9	-	9.9	14.0	1.4	-	-	Coelho, et al., 2018
12	534114.00	4513198.00	-	8.10	-	19.6	37.0	5.5	-	-	Coelho, et al., 2018
13	535054.00	4513770.00	-	5.50	-	15.5	37.0	1.8	-	-	Coelho et al., 2018
14	535153.672	4513083.159	6746	692	-	1285	1485	48.3	2.9	36.0	Cruz, 2011
15	535155.142	4513075.729	2334	466	-	1320	679	17.7	2.7	22.3	Cruz, 2011
16	534954.331	4513010.061	215	34.7	-	62.3	195	11.3	0.7	13.3	Cruz, 2011
17	534952.896	4513010.054	40.0	24.3	-	48.7	161	13.0	0.6	16.7	Cruz, 2011
18	535181.833	4513107.270	3194	286	-	836	391	16.0	1.3	18.7	Cruz, 2011
19	535236.603	4513107.531	2449	192	-	747	368	15.0	0.9	20.3	Cruz, 2011
20	535308.225	4513131.961	1391	126	-	224	251	18.7	0.9	19.0	Cruz, 2011
21	535375.626	4513156.372	1454	140	-	200	259	24.3	1.0	19.3	Cruz, 2011
22	535450.032	4513180.705	112	47.3	-	80.0	164	20.7	0.7	16.0	Cruz, 2011
23	535515.998	4513205.110	63.0	50.3	-	72.3	139	21.0	0.5	22.7	Cruz, 2011
24	535510.419	4513206.970	220	78.0	-	177	218	55.0	0.3	26.0	Cruz, 2011
25	534941.707	4513002.563	44.0	28.3	-	51.7	154	14.3	0.6	17.3	Cruz, 2011
26	535091.520	4513143.919	39.0	31.0	-	53.7	136	11.3	0.4	16.7	Cruz, 2011
27	536437.177	4513896.860	-	84.9	0.20	40.4	130	14.13	1.27	22.6	Cachada et al., 2012
28	536262.347	4513256.239	-	111	0.45	52.6	194	16.27	1.73	30.6	Cachada et al., 2012
29	535986.208	4513303.780	-	73.4	1.47	49.1	256	8.13	0.20	20.0	Cachada et al., 2012
30	536453.752	4512861.401		22.0	0.20	23.7	68.9	7.71	0.41	6.65	Cachada et al., 2012
31	536831.017	4513359.830		9.26	0.12	19.3	30.0	2.14	0.46	7.31	Cachada et al., 2012
32	535995.200	4512886.144		11.5	0.21	29.0	34.3	8.35	0.13	6.65	Cachada et al., 2012
33	535075.063	4513182.938		14.7	0.21	18.4	51.3	6.42	0.13	5.32	Cachada et al., 2012
34	535151.581	4512615.029		30.65	2.04	34.21	122.16	7.28	0.13	9.31	Cachada et al., 2012
35	535637.884	4510971.629		54.28	4.53	64.04	168.55	16.70	0.61	27.93	Cachada et al., 2012
Valor Referência			11	180	1.80	45	340	130	1.00	160	APA, 2019

Após esta compilação, os pontos de amostragem foram projetados num mapa, para melhor perceção da distribuição espacial dos mesmos (Fig.3). Algo a apontar através da análise dos mapas é que os estudos incidem sobretudo na área próxima da vala de São Filipe (Fig.4), uma das principais valas usadas no passado para enviar os efluentes para a Ria de Aveiro. Esta zona tem sido bastante estudada, principalmente devido ao facto de ser conhecido que os solos nessa zona se encontram contaminados. A título exemplificativo apresentam-se os mapas de distribuição espacial para o As (Fig. 5) e para o Pb (Fig. 6). Tal como se pode observar os níveis mais elevados encontram-se junto à vala de S. Filipe, nas imediações do CQE e junto ao Esteiro. Estes resultados são mais evidentes no caso do Pb, pois existem mais dados da sua distribuição espacial.

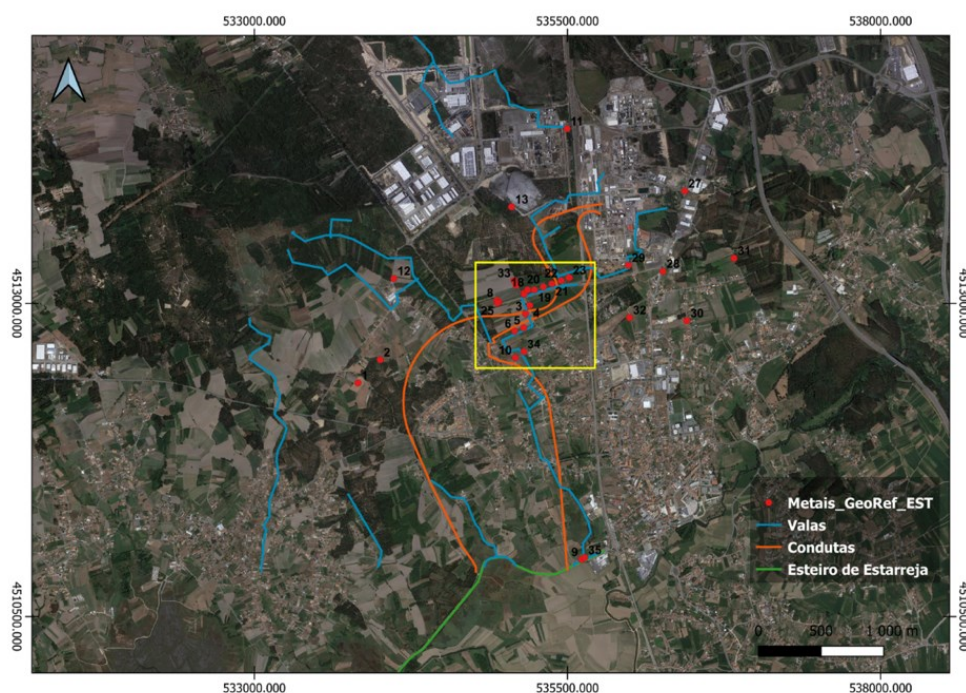


Fig. 3-Pontos amostrados em trabalhos anteriores e para os quais existe informação disponível. As linhas a azul representam as valas e a linhas a laranja as condutas. O quadrado amarelo assinala a zona com maior densidade de amostras (junto da vala de S. Filipe) (Gerado no software QGIS).



Fig. 4-Close up da zona com maior densidade de amostras, junto à vala de S. Filipe (Gerado no software QGis).



Fig. 5-Distribuição das concentrações de As (mg/kg) nas imediações do Complexo Químico de Estarreja. Os intervalos correspondem ao valor de referência, quartis e média. (Gerado no software QGis).

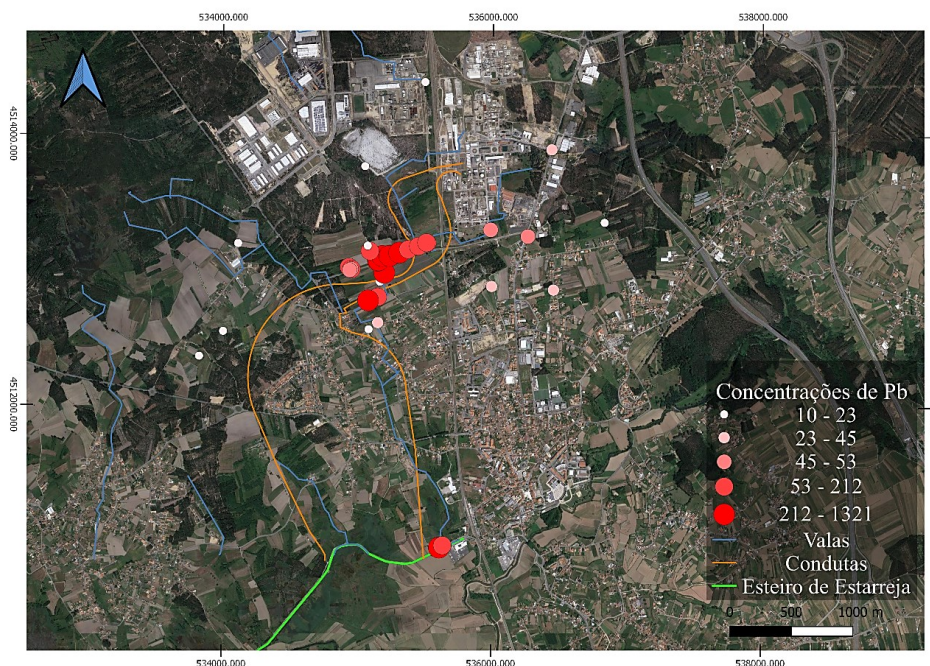


Fig. 6-Distribuição das concentrações de Pb (mg/kg) nas imediações do Complexo Químico de Estarreja. Os intervalos correspondem ao valor de referência, quartis e média. (Gerado no software QGis).

2.2.3 Cálculo de riscos da contaminação dos solos da zona envolvente ao CQE

Com a informação geográfica dos pontos de amostragem e as concentrações presentes nestes, o passo seguinte foi utilizar estes dados, para calcular o risco para a linha de evidência química para cada local. Para estes cálculos foi necessário selecionar valores de referencia (valores guia de qualidade dos solos), sendo utilizados neste caso valores disponibilizados pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) nos seus guias técnicos para análise de risco de solos contaminados (APA, 2019a, 2019b). Estes valores estão descritos como sendo os valores limite a partir dos quais pode haver risco inaceitável para o ambiente e/ou saúde humana. Estes valores foram selecionados consoante o uso do solo e as suas características. Após análise do guia identificou-se a Tabela C como a Tabela com os valores indicados para o presente trabalho, pois estes são solos pouco profundo e que não se encontram a 30 m de uma massa de água superficial (APA, 2019b). Dentro dos valores apresentados na Tabela C foram selecionados os valores de referencia sugeridos tendo em consideração o uso do solo (agrícola) e a sua textura (média). Os valores de referência são de elevada importância pois é com base nestes que se calcula o quociente de perigo (do inglês, HQ) (equação 1), o qual consiste no rácio entre a concentração de um determinado contaminante numa dada amostra e o valor

de referencia (VR) (Jensen & Mesman, 2006a). Os resultados desta equação podem ser analisados segundo o *standard* que locais com valores finais acima de 1 são locais onde efetivamente há a possibilidade da ocorrência de risco. Na Tabela 3, apresentam-se os resultados do cálculo dos HQs para cada amostra e para cada elemento.

$$HQ = \frac{C_{solo}}{VR} \quad (\text{equação 1})$$

A partir destes cálculos foi possível verificar que seis elementos (As, Cu, Hg, Pb, Zn, Cd) apresentam Quocientes de Perigo acima de 1 em alguns locais (Tabela 3). Entre estes, os mais notáveis são os valores de As, que para além de os HQ calculados serem superiores a 1 em quase todas as amostras estudadas, com exceção do local 1 e 2, os valores obtidos foram os mais elevado de todos os elementos, tendo sido observado por exemplo um HQ de 613 no local 14. Esta amostra com o valor mais elevado encontra-se, juntamente com outros locais onde se observaram valores de HQ elevados (local 7, 14, 15, 18, 19, 20), nas proximidades da vala de S. Filipe. O As apresenta-se de facto como um dos elementos presentes neste local mais preocupantes do ponto de vista ambiental, dado o número de amostras com valores de HQ superiores a 1 e magnitude elevada dos valores. No entanto, o risco irá depender também das circunstâncias de dispersão e biodisponibilidade do contaminante, assim como da forma em que se encontra presente (orgânica ou inorgânica). No que diz respeito a esta questão, a forma inorgânica do As é mais perigosa, enquanto no caso do Hg a forma orgânica é a que impõem maior preocupação, mas nestes estudos não há a distinção entre estas sendo que os valores utilizados são valores de elementos totais.

Com o primeiro cálculo efetuado, procedeu-se à normalização dos dados do risco (HQ_Norm), a partir dos valores de HQ calculados anteriormente, utilizando a equação 2 (Jensen & Mesman, 2006a, p. 46).

$$HQ_{Norm} = (1 - (1 \div (1 + HQ))) \quad (\text{equação 2})$$

A normalização coloca os dados num espectro de 0 a 1, sendo 1 o valor máximo, e 0 o valor mínimo de risco para um elemento, sendo este passo fundamental para relacionar os riscos para vários elementos de forma a se obter um risco combinado de todos os elementos. Os valores de risco normalizados foram de seguida corrigidos para o valor de *background* do local. O local selecionado como referencia foi o 2, analisado no âmbito de um dos projetos OHM Estarreja e que foi considerado de referência, pois é uma área não afetada diretamente por atividades humanas que se

encontra distante dos locais de influência das valas, condutas e aterros. Considerou-se, portanto, que os valores registados para este local podem ser utilizados como uma correção do *background* geológico. Para elementos que não tenham sido analisados neste local foi escolhido o local 32, também por se considerar que não era diretamente afetado por fontes de poluição. Com esta correção obtém-se o valor HQ_Corr através da equação 3, que inclui o valor normalizado para o local e o valor normalizado para o local de referência (HQ_Norm(ref)).

$$HQ_{Corr} = (HQ_{Norm} - HQ_{norm(ref)}) / \left(\frac{1}{HQ_{Norm(ref)}} \right) \quad (\text{equação 3})$$

Tabela 3-Valores do Quociente de Perigo para cada elemento analisado, por local. As células assinaladas a amarelo significam que há risco presente para esse elemento para esse local.

Local	HQ_As	HQ_Cu	HQ_Hg	HQ_Pb	HQ_Zn	HQ_Ni	HQ_Cd	HQ_Cr
1	0,55	0,05	-	0,33	0,11	0,03	0,13	0,04
2	0,52	0,03	-	0,25	0,07	0,02	0,08	0,03
3	5,7	0,08	0,51	0,49	0,16	0,04	0,13	0,04
4	125	1,1	61	11	0,91	0,07	0,81	0,08
5	25	0,21	14	2,1	0,34	0,05	0,24	0,07
6	6	0,60	155	5,8	0,97	0,20	0,99	0,08
7	412	7,5	62	29	3,2	-	-	-
8	12	0,29	0,17	1,2	0,52	-	-	-
9	144	-	-	16	0,29	-	-	-
10	-	0,14	-	0,32	0,15	0,03	-	-
11	-	0,08	-	0,22	0,04	0,01	-	-
12	-	0,05	-	0,44	0,11	0,04	-	-
13	-	0,03	-	0,34	0,11	0,01	-	-
14	613	3,8	-	29	4,4	0,37	2,9	0,23
15	212	2,6	-	29	2,0	0,14	2,7	0,14
16	20	0,19	-	1,4	0,57	0,09	0,67	0,08
17	3,6	0,14	-	1,1	0,47	0,10	0,60	0,10
18	290	1,6	-	18	1,2	0,12	1,3	0,12
19	222	1,1	-	17	1,1	0,12	0,93	0,13
20	126	0,70	-	5,0	0,74	0,14	0,87	0,12
21	132	0,78	-	4,4	0,76	0,19	1,00	0,12
22	10	0,26	-	1,8	0,48	0,16	0,67	0,10
23	5,7	0,28	-	1,6	0,41	0,16	0,50	0,14
24	20	0,43	-	3,9	0,64	0,42	0,30	0,16
25	4,0	0,16	-	1,2	0,45	0,11	0,60	0,11
26	3,5	0,17	-	1,2	0,40	0,09	0,37	0,10
27	-	0,47	0,11	0,90	0,38	0,11	1,3	0,14
28	-	0,62	0,25	1,2	0,57	0,13	1,7	0,19
29	-	0,41	0,82	1,1	0,75	0,06	0,20	0,12
30	-	0,12	0,11	0,53	0,20	0,06	0,41	0,04
31	-	0,05	0,07	0,43	0,09	0,02	0,46	0,05
32	-	0,06	0,12	0,64	0,10	0,06	0,13	0,04
33	-	0,08	0,11	0,41	0,15	0,05	0,13	0,03
34	-	0,17	1,1	0,76	0,36	0,06	0,13	0,06
35	-	0,30	2,5	1,4	0,50	0,13	0,61	0,17

Tendo efetuados estes passos foi possível proceder para o cálculo do risco combinado. Este irá traduzir o risco para um local, integrando os valores de todos os contaminantes presentes, já corrigidos e normalizados, de forma que o resultado corresponda ao risco combinado da mistura (HQ_Comb) que é traduzido pela equação 4. Os valores de risco combinado variam entre 0 e o valor máximo de 1.

$$HQ_{Comb} = 1 - \left((1 - HQ_{Corr1}) * (1 - HQ_{Corr2}) * (1 - HQ_{Corr(n)}) \right) \text{ (equação 4)}$$

Os resultados destes cálculos encontram-se na Figura 7, onde se pode verificar o elevado número de locais com valores de risco combinado superior a 0,5 (assinalados a vermelho), ou seja, que poderão apresentar risco inaceitável para o ambiente e/ou saúde humana. Na Tabela 1 do anexo são apresentados os valores de HQ corrigido por elemento e o resultado do cálculo do risco combinado para cada local.

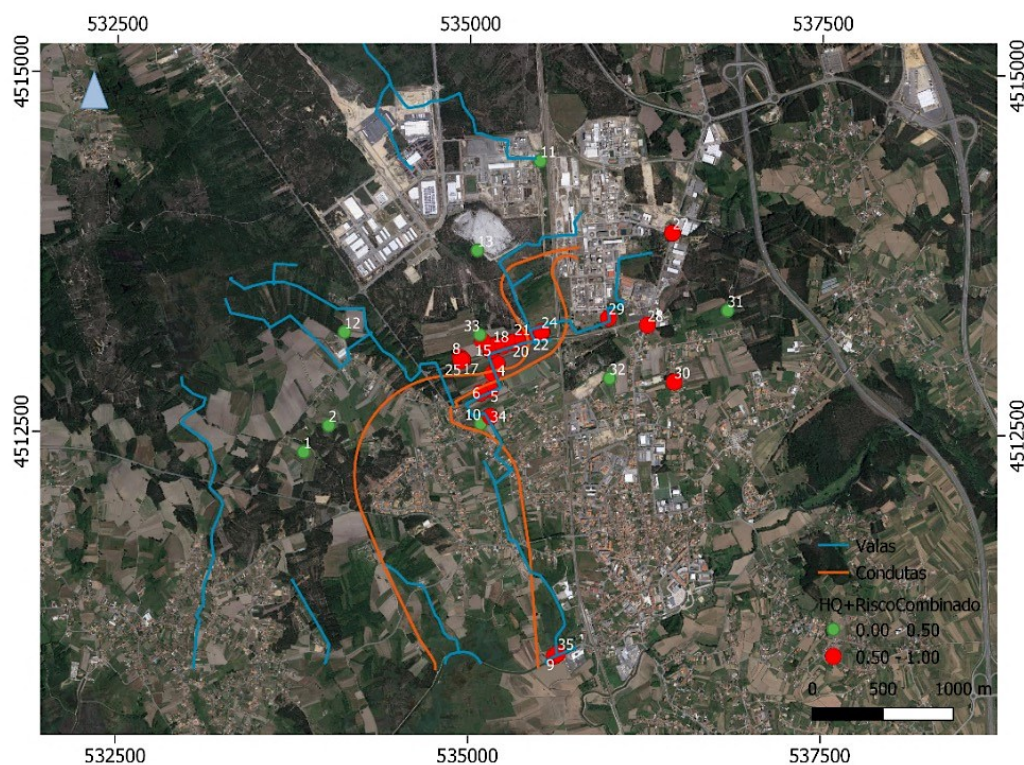


Fig. 7 - Representação do risco combinado por local de amostragem: valores superiores a 0,5 representam risco (assinalados a vermelho); valores menores que 0,5 não representam risco (assinalados a verde). Gerado no software QGis.

Capítulo 3. Tier 1: Avaliação de rastreio dos solos da zona envolvente ao CQE

3.1 Introdução

Após a análise dos dados obtidos na Tier 0, ficou clara a presença de contaminantes e do risco associado, principalmente quando temos em conta o efeito combinado de todos os contaminantes presentes no local. Concluiu-se também que os dados existentes focam-se principalmente na linha de evidência química e estão localizados numa área bastante reduzida em relação ao que seria necessário para se aferir de forma robusta o nível de dispersão da contaminação na área próxima do CQE. Apesar disso, os dados recolhidos, embora localizados perto dos pontos de maior interesse (focos conhecidos de contaminação), permitem concluir que os pontos amostrados que se encontram a uma distância maior das valas, condutas ou locais de deposição, tendem a não apresentar valores de concentração ou risco combinado preocupantes, o que nos pode indicar que a contaminação se encontra bastante localizada nestes focos bastante restritos. No entanto, isto só poderá ser verificado após realização de uma avaliação da contaminação numa área mais abrangente. Assim, tendo em conta os objetivos a longo prazo do projeto no qual esta tese se integra (@10 Years), que pretende numa segunda fase fazer uma análise de risco completa em toda a área envolvente ao CQE, foi necessário recolher informação prévia que permitirá posteriormente fazer o correto planeamento da avaliação de risco numa área mais abrangente. Deste modo, foi decidido avançar para a Tier 1 da ARA tendo como área de estudo uma zona da vala de S. Filipe que ainda não tinha sido intervencionada na altura.

Sendo o objetivo principal da Tier 1 aprimorar os dados da Tier 0, utilizando maioritariamente dados físico-químicos, mas também dados ecotoxicológicos para comparar os valores observados no local com valores de referência (ou valores guia). É, no entanto, necessário ter em conta que a presença de concentrações acima dos valores de referência pode não significar a existência de risco, sendo o principal motivo o facto de estes valores de referência não terem em conta as características geológicas do local. Assim, a comparação com os valores do *background* geológico é também de extrema importância nesta fase. Ainda assim também podem e devem ser utilizados todas as linhas de evidência da TRIAD com a aplicação de ensaios ecotoxicológicos para serem obtidas conclusões mais robustas. Os ensaios ecotoxicológicos irão suportar com mais certeza a situação de potenciais riscos para a área. Assim, a integração da linha de evidência ecotoxicológica irá permitir identificar hotspots, integrando os níveis de contaminantes com a resposta da fração viva do solo, podendo assim ser aferida a sua biodisponibilidade para os organismos e ambiente. No entanto, nesta fase ainda existe uma grande incerteza nos resultados obtidos. Os ensaios ecotoxicológicos realizados nesta fase são ensaios de rastreio, relativamente rápidos,

tais como: ensaios de inibição de bioluminescência da bactéria *Aliivibrio fischeri* (Microtox®); evitamento de organismos terrestres (ex: com a oligoqueta *Eisenia Fetida*), ensaios de germinação de sementes(ex: milho *Zea mays*, aveia *Avena sativa*, alface *Lactuca sativa*); inibição de crescimento de organismos aquáticos (ex: microalga *Raphidocelis subcapitata* ou a planta *Lemna minor*); e imobilização de organismos aquáticos (ex: crustáceo de água doce *Daphnia magna*).

Com a recolha de dados da linha de evidência química pretende-se também comparar os dados atuais com os históricos, uma vez que existe uma sobreposição espacial dos mesmos. Para além disso, estes dados irão permitir colmatar algumas lacunas identificadas na Tier 0, relativamente a esta linha de evidência: a falta de informação relativamente aos contaminantes orgânicos e a falta de sistematização de recolha de dados sobre contaminantes inorgânicos.

Uma vez que maioria dos trabalhos anteriores apenas representam a problemática do local em termos de níveis de contaminantes ou de potenciais riscos para a saúde humana, existem também lacunas de conhecimento no que diz respeito ao risco para o ambiente. Assim, nesta segunda fase do presente trabalho a recolha de dados da linha de evidência ecotoxicológica, irá permitir avaliar a toxicidade dos contaminantes presentes para organismos terrestres e aquáticos, avaliando assim também a mobilidade dos contaminantes.

Espera-se que os resultados obtidos permitam não só identificar de forma inequívoca os contaminantes mais preocupantes com origem na contaminação proveniente da vala de S. Filipe, mas também identificar os métodos mais sensíveis para uma avaliação de risco ambiental a uma escala geográfica maior, a longo prazo. É ainda importante referir que, uma vez que a vala e os solos da zona adjacente foram submetidos a uma ação de remediação, os solos amostrados irão permitir não só avaliar o progresso da contaminação ao longo do tempo, mas também no futuro avaliar a eficácia da remediação no local.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Amostragem, recolha e pré-tratamento das amostras

Tendo em conta a informação recolhida e analisada na fase anterior do trabalho, juntamente com os resultados do cálculo do risco ambiental para a zona de estudo, foi considerado proceder-se a uma avaliação de risco, tendo em conta a linha de evidência

química e a ecotoxicológica, na zona junto à vala de São Filipe numa área onde ainda não tinham começado os trabalhos de remediação.

Assim, 23 amostras compostas (Fig. 9) foram recolhidas na área selecionada. A área foi dividida em várias zonas de acordo com a densidade de amostragem e distância à vala (Fig. 9): zona 1 (Z1) onde se recolheram amostras ao longo da vala de S. Filipe, em 4 transeptos distanciados por 50 metros entre si, e em cada transepto foram recolhidas 3 amostras a 5,10 e 15 m de distância da vala; na zona 2 (Z2) foram selecionados 3 transeptos a cada 50 m, e em cada um recolhidas 2 amostras a 5 e 10 m da vala; na zona 3 (Z3) foram 4 pontos mais distantes da vala de forma a compreender a dispersão dos contaminantes; foi recolhida a amostra 9, fora da zona de influência da vala também com o objetivo de avaliar a dispersão dos contaminantes na áreas mais distantes da vala. Cada amostra composta foi constituída por 3 subamostras de forma a serem mais representativas, e foram recolhidas na camada superficial do solo (0-10cm).



Fig. 8 - Localização dos pontos de amostragem no âmbito da Tier 1. (Gerado no software QGis).

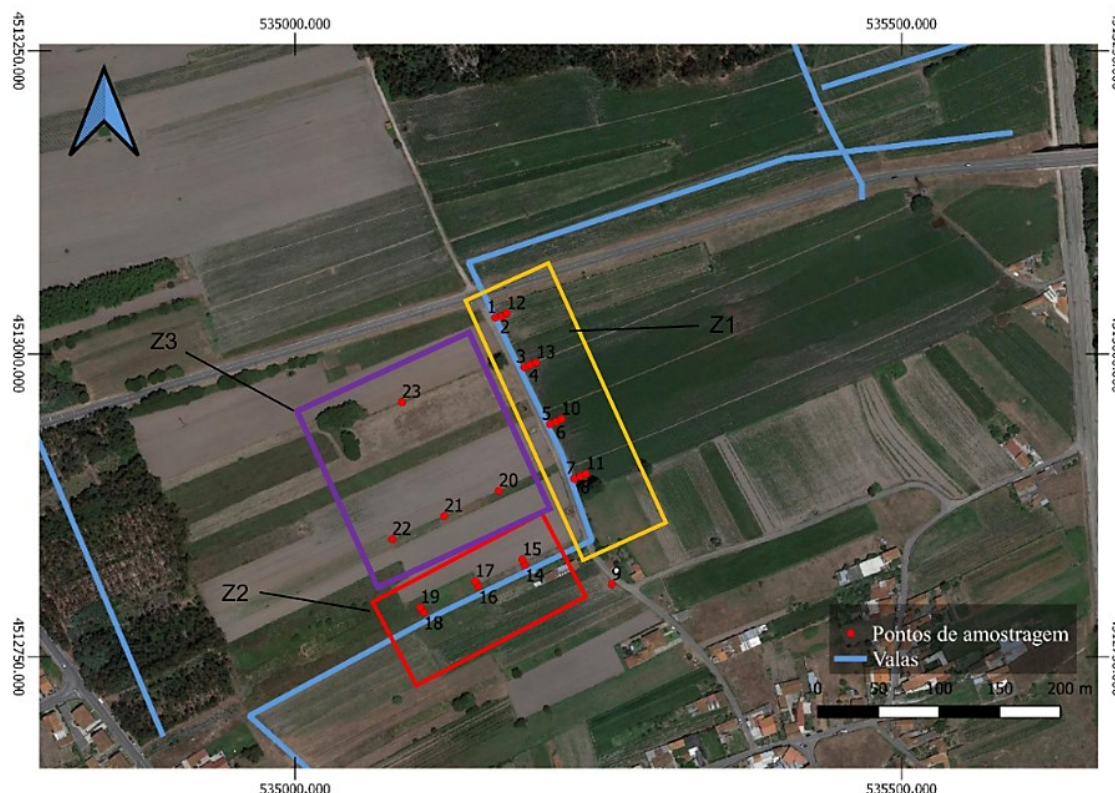


Fig. 9- Close-up dos pontos de amostragem no âmbito da Tier 1, e identificação das zonas de acordo com a densidade de amostras recolhida e distância à vala de S. Filipe. (Gerado no software QGis).

Em todos os locais amostrados foram recolhidos aproximadamente 1kg de solo de cada ponto de amostragem para caracterização de parâmetros físico químicos, e cerca de 6 kg de solo para ensaios ecotoxicológicos, ambos recolhidos para sacos de plástico. Por último foram recolhidas amostras para a análise de elementos (TerrAttesT®) e análise de anilinas. As amostras para TerrAttesT® foram recolhidas para recipientes fornecidos pela empresa (Eurofins), tendo sido acondicionadas em arcas refrigeradas após a recolha, até ao envio para análise. As amostras para análise de anilinas foram recolhidas para frascos de vidro escuro de 500 ml, e foram também devidamente acondicionadas em arcas refrigeradas até envio para análise.

Além destas amostras também foi recolhida uma amostra composta (cerca de 20 kg de solo) numa área previamente identificada na Tier 0 como não estando contaminada (Fig.10) e que será utilizada como referência nos ensaios ecotoxicológicos e para determinar o *background* geológico.

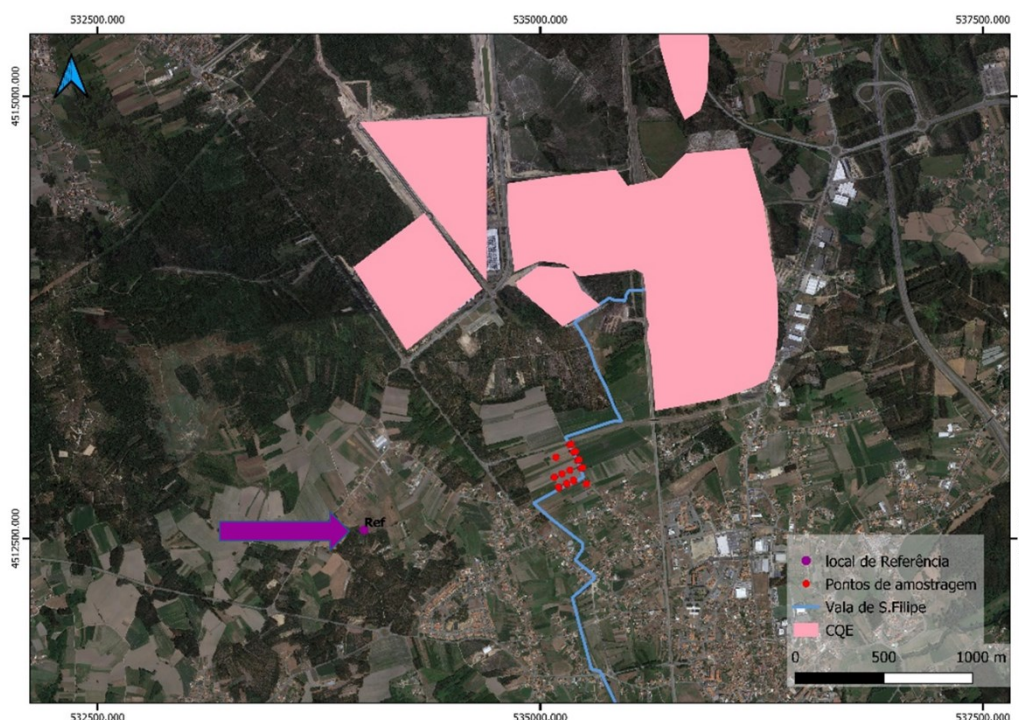


Fig. 10 - Local de amostragem de solo de referência (assinalado a roxo). (Gerado no software QGis).

As amostras para análises ecotoxicológicas foram crivadas a 4 mm e consequentemente congeladas o mais rápido possível e guardadas na ausência de luz devido a possível presença de compostos orgânicos não voláteis, e semi-voláteis, sendo apenas retiradas para serem utilizadas em ensaios.

As amostras para análises físico-químicas foram secas ao ar durante um período de 2 semanas, sendo posteriormente crivadas manualmente (fração <2 mm) e armazenadas em sacos plásticos à temperatura ambiente até à realização das respetivas análises. Para a análise de elementos inorgânicos, cerca de 60g de solo previamente crivado a 2 mm foram moídas num moinho de ágata até obtido um pó fino e homogéneo, sendo a amostra depois armazenada em contentores plásticos à temperatura ambiente até a sua utilização.

O solo de referência foi seco ao ar durante duas semanas, e crivado a 4 mm sendo depois armazenado em sacos plásticos até a sua utilização até a sua utilização em ensaio ecotoxicológicos, o solo de referência para analises físico-químicas-químicas foi seco ao ar durante duas semana e crivado a 2 mm sendo depois armazenado em sacos plásticos até a sua utilização.

3.2.2 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Determinação do pH

O pH foi determinado em suspensões água-solo e KCl-solo em proporções de 1:5 (v/v) conforme o protocolo ISO 10390:2021. Para cada amostra 7,5 ml de solo foram agitados mecanicamente durante uma hora em tubos de centrifuga de 50 ml juntamente com 37,5 ml de água desionizada ou 37,5 ml de solução KCl (1M). Após um período de repouso de duas horas, as amostras foram agitadas manualmente e o pH medido na suspensão com um medidor previamente calibrado (Edge®, Hanna Instruments). A condutividade elétrica foi medida na suspensão solo água utilizada para medição de pH, após esta ter sido deixada a repousar durante uma noite, utilizando um condutivímetro previamente calibrado (Edge®, Hanna Instruments).

Determinação da matéria orgânica

A percentagem de matéria orgânica (MO) do solo foi determinada através do método da perda ao rubro (*loss-on-ignition*) o qual determina a perda de peso de uma amostra de solo previamente seca a 105°C, quando exposta a uma temperatura de 450°C durante 8 horas. Após o período de queima os cadinhos são deixados a arrefecer no forno até atingirem uma temperatura manobrável, sendo nesse momento colocados no exsiccador até a temperatura estabilizar. Após estabilização da temperatura os cadinhos são pesados, sendo registado o peso do solo após a queima. Assim, utilizando os pesos do solo seco a 105°C (P.solo 105) e o peso do solo após a queima a 450°C (P.solo450) é possível determinar a percentagem de matéria orgânica através da equação 5.

$$\%MO = \frac{P.solo105 - P.solo450}{P.solo105} * 100 \text{ (equação 5)}$$

Capacidade de retenção da água

A capacidade de retenção de água (CRA) dos solos analisados foi determinada seguindo a norma ISO11268-2.2. Para tal foram utilizados frascos de plástico de 50 ml, os quais previamente tinham sido cortados na base, que foi substituída por papel de filtro. O frasco juntamente com a tampa e o papel de filtro foram pesados (P1), sendo depois cheios com solo seco sem comprimir o solo. Por último, os copos foram fechados com as suas tampas e pesados (P2). Seguidamente os frascos foram colocados durante 3h num tabuleiro com água, estando apenas submergidos alguns cm dos frascos nos minutos iniciais, sendo depois o tabuleiro cheio até o nível da água chegar a tampa dos frascos. Após este período os frascos foram removidos do tabuleiro e colocados sobre

papel absorvente durante duas horas, mantidos com a tampa para cima, e o papel absorvente foi substituído durante estas duas horas sempre que se encontrou no seu limite de absorção. No final deste período os frascos foram pesados ao 1mg mais próximo com o solo e tampa (P3). Após a pesagem os frascos foram levados a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24h, no final deste período os frascos foram novamente pesados ao 1mg mais próximo (P4) sendo finalmente calculada a capacidade de retenção do nosso solo utilizando a equação 6.

$$\text{Capacidade de retenção(\%)} = \left(\frac{P_6 - P_5}{P_5} \right) \times 100 \text{ (equação 6)}$$

onde,

P_5 (massa de solo seco a 105°) = $P_4 - P_1$

P_6 (massa de solo saturado) = $P_3 - P_1$

Análise de contaminantes inorgânicos e orgânicos

As concentrações pseudo-totais de elementos inorgânicos presentes no solo foram determinadas por espectrometria de massa acoplada a plasma (ICP-MS) (Agilent7700), após a digestão das amostras com uma mistura de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (3:1) numa placa de digestão (DigiPREP MS, SCP Science). O programa de digestão consistiu em dois ciclos com a seguinte rampa de temperaturas: aumento desde a temperatura ambiente até 95°C ao longo de 55min, sendo mantida a 95° durante 20 min e depois respetivo arrefecimento. De forma a avaliar a precisão e a exatidão do método foram incluídas a análise de brancos e materiais de referência certificados (Till-1). Os resultados dos brancos encontraram-se sempre abaixo do limite de deteção e as recuperações dos materiais de referência certificados foram de 71 a 102%. Foram analisados 33 elementos, (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba W, Ti, Pb, Bi, Th, U).

Os compostos orgânicos e o Hg foram determinados por um laboratório externo (Eurofins) sendo contratado o pacote de análises TerrAttesT®. Foram analisados cerca de 200 compostos (Tabela 2, 3, 4 e 5 do Anexo), dos quais são de salientar compostos orgânicos voláteis, fenóis, PAHs (hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), PCBs (Policloro Bifenilos), pesticidas, TPH (hidrocarbonetos totais). Foi feita também a quantificação de anilina e seus derivados pelo mesmo laboratório. O Hg foi determinado através de Espectrometria de Emissões Atómicas por Plasma Acoplado Indutivo (ICP-AES), os compostos orgânicos foram determinados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa utilizando Injeção de Grandes Volumes (LVI-GC-MS), e os

TPH foram determinados por Cromatografia Gasosa e Detecção de Ionização de Chama (GC-FID) (Eurofins)¹.

3.2.3 Ensaios ecotoxicológicos

3.2.3.1 Exposição indireta de organismos aquáticos aos solos de Estarreja

Preparação de elutriados

Para a realização de ensaios ecotoxicológicos com organismos aquáticos foram preparados elutriados, seguindo uma versão adaptada do protocolo ISO 21268. Os elutriados foram preparados numa proporção 1:4 (m:v) de solo crivado a 4 mm e solução de CaCl_2 (0,001M). Após agitação mecânica durante $24 \pm 0,5$ h a 120 rpm, o elutriado é deixado a repousar durante 15 minutos e de seguida centrifugado durante 10 min a 3900 rpm. Antes de serem utilizados para a realização de ensaios ecotoxicológicos, os elutriados foram filtrados utilizando filtros de nylon para seringa de $0,45 \mu\text{m}$.

Microtox

Foi realizado um ensaio de bioluminescência (Microtox®) com *Aliivibrio fischeri* utilizando o equipamento Microtox 500 Analyzer e aplicando o protocolo fornecido pelo fabricante do mesmo (AZUR Environmental, 1998). Dentro dos métodos compatíveis com o equipamento foi escolhido o Teste básico de 81,9%. Após início do teste foram feitas leituras aos 5, 15 e 30 min de exposição da bactéria aos elutriados do solo. Neste ensaio o EC_{20} e EC_{50} (concentração na qual ocorre uma inibição de bioluminescência de 20% e 50% respetivamente) foram estimados com um intervalo de confiança de 95%, contudo em casos no qual não é possível a medição destes valores foram utilizados os Highest Effect (HE) ao fim de 30 min de exposição.

Teste de inibição de crescimento de microalgas em placa

Neste trabalho foi também realizado o teste de inibição de crescimento de microalgas aplicando o protocolo OCDE (OECD, 2011) utilizando a *Raphidocelis subcapitata* como espécie de teste.

A cultura de microalga foi inoculada em meio Woods Hole MBL enriquecido com vitaminas, e mantida num ambiente com constante exposição a luz artificial e temperatura controlada a 24°C , durante 3-4 dias. Após este período de crescimento as

¹ <https://www.eurofins.com/environment-testing/lab-services/soil-testing/terratext/>

células são contadas numa câmara de Neubauer de forma a determinar a sua concentração. Após a determinação da concentração do inóculo esta é ajustada por diluição para o valor a ser utilizado no ensaio (1×10^4 células mL^{-1}).

Este teste foi adaptado a partir do protocolo original de forma a serem utilizadas placas esterilizadas de 24 poços (Fig. 11). A primeira linha (A1-5) foi preenchida com 2ml de água em cada poço de forma a manter a humidade nas placas durante o decorrer do ensaio. Os poços 1B, 1C e 1D foram utilizados como controlo, contendo 900µl de MBL e 100µl da solução diluída de *R. subcapitata*. Os restantes poços foram preenchidos com 900 µl de elutriado das amostras e 100 µl da solução diluída de inóculo. As placas foram então mantidas em agitação durante 72 horas, em condições controladas de temperatura (25°C) e luminosidade, tendo sido mantido um fotoperíodo contínuo. Após este período a concentração de algas em cada controlo e amostra foi determinada por contagem à semelhança do inóculo, e a partir destes valores foram calculadas as taxas de inibição de crescimento (%IR) utilizando a equação 7.

$$\%IR = \frac{\mu_c - \mu_t}{\mu_c} \times 100 \text{ (equação 7)}$$

sendo,

μ_c - valor médio da taxa de crescimento específico do controlo

μ_t - taxa média de crescimento específico da amostra

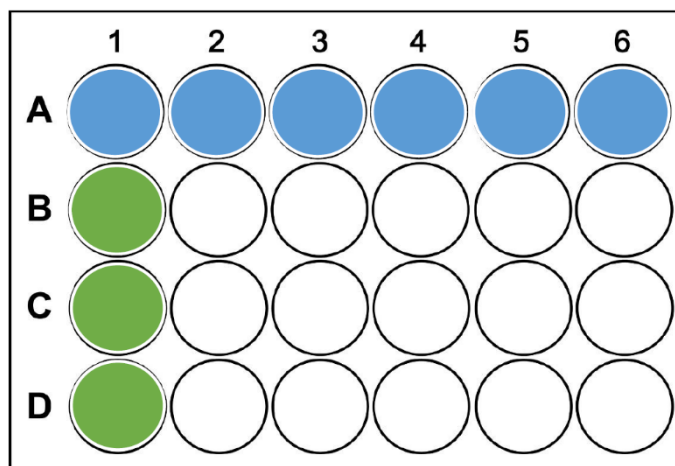


Fig. 11- Esquema de placas para a realização de ensaio de inibição de crescimento de microalgas.

Teste de inibição de crescimento de *Lemna minor*

Foi também realizado um ensaio de inibição de crescimento de *Lemna minor* seguindo as diretrizes do protocolo OCDE 221(OECD, 2006b). A cultura de *Lemna minor* foi mantida em meio de Stainberg numa câmara climática, em condições de exposição a luz de 16h e 8h de escuridão e a uma temperatura de 24°C. Para a realização do ensaio foram utilizadas placas de 6 poços, em que se colocaram 12 ml de meio Steinberg em

3 poços, que irão funcionar como controlo para a placa, e 12 ml de elutriados de amostra nos outros 3 poços. Em cada poço foram colocadas 3 plantas com 3 frondes visíveis, e em paralelo 3 conjuntos de 3 plantas da mesma cultura foram separadas e secas a 60°C até ser obtido uma massa constante. Após 7 dias de exposição as frondes são contadas e as plantas secas a 60°C até ser obtida massa constante. A taxa de inibição de crescimento (%IR) foi calculada utilizando a equação 8 e o rendimento (%Iy) usando a equação 9.

$$\%IR = \frac{\mu_c - \mu_t}{\mu_c} \times 100 \text{ (equação 8)}$$

sendo,

μ_c - valor médio da taxa de crescimento (nº de frondes) específico no grupo de controlo

μ_t - taxa média de crescimento (nº de frondes) específico na amostra

$$\%Iy = \frac{bc - bt}{bc} \times 100 \text{ (equação 9)}$$

Sendo,

bc - massa final menos a massa inicial do grupo de controlo

bt - massa final menos a massa inicial da amostra

Teste de imobilização aguda com *Daphnia magna*

Foram também realizados ensaios de imobilização com *D. magna*, segundo o protocolo OCDE 202 (OECD, 2004). As dáfrias são mantidas em culturas em meio ASTM numa câmara com luminosidade e temperatura controladas sendo expostas a 16 horas de luz e a uma temperatura de 20°C. As culturas são mantidas em frascos contendo 800ml de meio ASTM no qual são colocados entre 20 e 30 dáfrias. Para os ensaios são utilizadas a terceira e quarta geração de dáfrias de cada cultura, no máximo 24 horas após a nascença destas. No ensaio são colocados 15 ml meio ASTM em frascos de 50 ml e 5 juvenis de dáfria, o mesmo processo é repetido para as amostras, sendo o meio ASTM substituído por elutriados do solo. Após a colocação dos juvenis nos respetivos meios, estes são mantidos nas mesmas condições luminosidade e temperatura que as culturas durante 48 horas, sendo registado as 24 e 48 horas o número de indivíduos imoveis. Estes valores serão utilizados para o cálculo da taxa de imobilização utilizando a equação 9.

$$\%imobilização = \frac{I}{5} \times 100 \text{ (equação 10)}$$

sendo,

I - número de juvenis imoveis

3.2.3.2 Exposição direta de organismos terrestres aos solos de Estarreja

Para os ensaios terrestres foi necessário preparar um solo artificial seguindo o protocolo 207 da OCDE, constituído por 70% (m/m) de areia, 20% (m/m) caulino e 10% (m/m) turfa. O pH deste solo foi ajustado entre 5,50 e 6,50 através da adição de carbonato de cálcio (CaCO_3).

Ensaio de evitamento com *Eisenia fetida*

Os ensaios de evitamento foram realizados utilizando a oligoqueta *Eisenia fetida* proveniente de culturas mantidas em laboratório. Em culturas de laboratório os oligoquetas são mantidas em caixas de plástico (10-50 L) contendo um substrato composto por turfa seca e desfaunada (através 2 ciclos de congelamento-descongelamento de 48h a -20°C seguidas por 48h a 65°C), estrume de cavalo esterilizado, água desionizada, e CaCO_3 para ajustar o pH ($6,0 \pm 0,5$).

O ensaio foi realizado seguido o protocolo ISO 17512-1:2008 no qual 500g de solo da amostra a testar, mais 500g do solo de referência foram colocados em caixas de plástico com uma divisória de cartão entre estes de forma que não se misturem (Fig.12). De seguida foi removida a divisória entre os solos e colocaram-se 10 organismos com pesos entre 0,30 e 0,60 g no local onde originalmente se encontrava a divisória (Fig.12).



Fig. 12 - Imagens de um ensaio de evitamento com *Eisenia fetida*

A humidade dos solos utilizados foi previamente ajustada a 50% da sua capacidade de retenção. Foram também realizados testes de controlo nas mesmas condições, utilizando solo OCDE em ambas as parcelas, e também solo OCDE com solo de

referência de forma a determinar se a distribuição das minhocas seria aleatória quando não se encontram perante solos contaminados. Para cada amostra e controlos foram realizadas cinco réplicas.

O ensaio teve uma duração de 48h sendo mantido num local de temperatura controlada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) e um fotoperíodo de 16h de luz e 8 horas de escuridão. Após as 48h a divisória de cartão é reinserida na caixa separando sendo contadas as minhocas em cada parte. As minhocas que fiquem colocadas debaixo da divisória são contadas como estando no solo ao qual se dirigiam, já as minhocas que não sejam encontradas nos solos são dadas como mortas e não são contabilizadas. A percentagem de evitamento foi determinada de acordo com a equação 11.

$$\%evitamento = \frac{C-T}{C} \times 100 \text{ (equação 11)}$$

sendo,

C- Número de minhocas esperadas no solo controlo

T- Média de minhocas no solo teste

Ensaios de germinação e crescimento de plantas

Também foram realizados ensaios germinação e crescimento com plantas seguindo o protocolo OCDE número 208 (OECD, 2006a), utilizando duas espécies de dicotiledóneas, o milho (*Zea mays*) e a aveia (*Avena sativa*), e uma monocotiledónea, a alface (*Lactuca sativa*).

Para o ensaio foram colocados 200g de solo, humedecido a 50% da sua capacidade de retenção máxima, em vasos de plástico. No fundo de cada vaso foi previamente feito um furo de forma a ser inserida neste uma corda de algodão. Durante o ensaio esta corda comunica com um copo de água desionizada que foi colocado debaixo do vaso do ensaio, permitindo assim a subida da água por capilaridade, e consequentemente a manutenção da humidade do solo. O número de sementes adicionado a cada pote dependeu da espécie a testar: 20 sementes no caso da alface ou aveia e 10 sementes no caso do milho. De forma a assegurar a existência de nutrientes no início do ensaio os solos são adubados com solução comercial (COMPO, NPK 7-5-6-microelementos).

Foram feitas 5 réplicas para cada amostra, solo de referência e controlo. Os ensaios tiveram uma duração de 21 dias, após germinação de 50% das sementes. Após germinação apenas 10 plantas foram mantidas nos potes para o caso da aveia e da alface e 5 no caso do milho, de forma a evitar competição. No final dos 21 dias as plantas foram recolhidas e avaliados os seguintes parâmetros biométricos foram registados: peso fresco da parte aérea, peso fresco da raiz, e respetivos pesos secos (após

secagem a 60°C até massa constante). O ensaio foi mantido em condições controladas de temperatura (21°C) e fotoperíodo (16h de luz e 8h de escuridão).

3.2.4 Análise Estatística

A análise estatística foi realizada com o auxílio dos softwares IBM SPSS Statistics 26 e GraphPad Prism 8. Métodos de estatística univariada foram inicialmente realizados para verificar a variabilidade dos dados e a presença de anomalias. A normalidade foi testada (teste de Shapiro-Wilk) e os boxplots foram obtidos. Como alguns parâmetros não seguiram uma distribuição normal, as correlações de Spearman foram usadas para testar as relações entre as variáveis.

A análise fatorial foi utilizada para obter os fatores subjacentes que descrevem a covariância entre as variáveis. Os fatores extraídos resultaram em grupos com características comuns, interpretando-se assim os dados de acordo com sua origem hipotética (natural, antrópica ou mista). Os testes “Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy test” e “Bartlett test of Sphericity” foram realizados para avaliar se a distribuição dos resultados era adequada para a realização do teste. O método de extração foi a análise de componentes principais (PCA) e o método de rotação foi o Varimax com normalização Kaiser. Apenas se incluiu na análise os elementos em que menos de 5% dos valores foram detetados, e estes foram considerados iguais à metade do limite de deteção.

Em ensaios de evitamento, de forma a testar a hipótese de não existir evitamento significativo entre controlos duplos, e controlo-referência, foram realizados Two-tailed t-test. Não tendo sido registadas diferenças significativas, foram realizados one-tailed Fisher Exact Test's para testar a hipótese nula de não existir evitamento significativo entre o solo de referência e as amostras.

Para os restantes ensaios ecotoxicológicos, de forma a testar a hipótese nula de não existir inibição de crescimento ou de germinação significativa, entre o solo de controlo e as amostras, foi realizada a Análise de Variância de uma via (one-way ANOVA) quando a normalidade da distribuição dos dados se verificou. Nos casos em que não se verificou a normalidade da distribuição dos dados, recorreu-se ao teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Tendo sido detetadas diferenças significativas foi realizado posteriormente um testes de comparações múltiplas de Dunnett ou de Dunn's (post- Hoc), para dados paramétricos e não paramétricos, respetivamente. Diferenças significativas foram consideradas quando $p \leq 0,05$. Para todos os testes os dados foram representados pelo valor médio e pelo seu desvio padrão (SD).

3.2.5 Cálculo de índices de contaminação e de risco

Foi utilizado o índice de Contaminação/geoacumulação, Igeo (Marrugo-Negrete et al., 2017; Müller, 1981; Nuran Ercal et al., 2005), que indica o grau de contaminação comparativamente ao background geológico de cada elemento no solos, como descrito na equação 12. Este índice consiste em 7 classes, sendo: classe 0 (não contaminado), $I_{geo} \leq 0$; classe 1 (de não contaminado a moderadamente contaminado), $0 < I_{geo} < 1$; classe 2 (moderadamente contaminado), $1 < I_{geo} < 2$; classe 3 (de moderadamente contaminado a fortemente contaminado), $2 < I_{geo} < 3$; classe 4 (fortemente contaminado), $3 < I_{geo} < 4$; classe 5 (de fortemente a extremamente contaminado), $4 < I_{geo} < 5$; classe 6 (extremamente contaminado), $5 < I_{geo}$ (Muller1981).

$$I_{Geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5B_n} \quad (\text{Equação 12})$$

Sendo,

Cn- Concentração em mg/kg de um metal na amostra

Bn- Concentração de background geológico para metais em mg/kg

O cálculo de risco ecotoxicológico utilizando a linha de evidência química foi realizado à semelhança da avaliação feita para as amostras de trabalhos anteriores realizados em Estarreja seguindo o mesmo modelo sugerido na secção 4 deste documento, no qual utilizam os índices de risco sugeridos em (Jensen & Mesman, 2006a) sendo estes mais adequados para a avaliação do risco ambiental.

Sendo assim, o risco é calculado usando o quociente de perigo (HQ) aplicando equação 13 aos valores das análises químicas realizadas nas amostras e solo de referência ou background (C_{solo}) e os valores de referencia da APA (VR) (APA, 2019b)

$$HQ = \frac{C_{solo}}{VR} \quad (\text{equação 13})$$

Tendo sido determinado o valor HQ para cada amostra este foi de seguida normalizado (HQ_{Norm}) utilizando a equação 14, colocando os valores de risco entre 0 e 1 sendo qualquer valor superior a 0,5 um valor que implica risco.

$$HQ_{Norm} = (1 - (1 \div (1 + HQ))) \quad (\text{equação 14})$$

Por último, os valores de risco foram corrigidos (HQ_{Corr}) para com os valores de background geogénico da zona aferido com o solo de referência ($HQ_{norm(ref)}$), tendo sido aplicados os valores sobre a equação 15.

$$HQ_{Corr} = (HQ_{Norm} - HQ_{norm(ref)}) / \left(\frac{1}{HQ_{Norm(ref)}} \right) \quad (\text{equação 15})$$

Tendo sido realizados os passos anteriores foi possível calcular o risco ecológico causado pelo efeito combinado de todos os contaminantes (HQ_{Comb}), utilizando os valores obtidos anteriormente e aplicando estes a equação 16.

$$HQ_{Comb} = 1 - \left((1 - HQ_{Corr1}) * (1 - HQ_{Corr2}) * (1 - HQ_{Corr(n)}) \right) \quad (\text{equação 16})$$

O risco ecotoxicológico foi calculado utilizando os resultados de ensaios ecotoxicológicos e aplicando estes a um índice de risco (Jensen & Mesman, 2006a). Os resultados dos ensaios de inibição, evitamento e mortalidade, expressos em percentagem, foram transformados em valores numéricos dividindo estes por 100. No caso dos ensaios de germinação, os resultados foram convertidos em inibições de germinação e divididos por 100. Após transformação dos dados, o risco é corrigido utilizando o resultado dos ensaios ecotoxicológicos obtidos para o solo de referência, utilizando a equação 17. Sendo R1 o valor individual de risco de uma amostra num ensaio.

$$R1 = (Amostra - SoloRef) / (1 - SoloRef) \quad (\text{equação 17})$$

Seguidamente, de forma a analisar os ensaios ecotoxicológicos em conjunto, os dados de R1 foram transformados utilizando a equação 18, sendo obtido o R1Log. O R2 será a média dos R1Log de todos os ensaios ecotoxicológicos (equação 19).

$$R1Log = \text{Log}(1 - R1) \quad (\text{equação 18})$$

$$R2 = \text{Average}(R1log_1 \dots R1log_n) \quad (\text{equação 19})$$

De seguida, a média dos riscos na forma logarítmica é transformada no valor final de risco (R3) para a linha de evidência ecotoxicológica (LoE ecotoxicologica), utilizando a equação 20.

$$R3 = 1 - (10^{R2}) \quad (\text{equação 20})$$

Foi calculado o Risco Integrado da Tier 1 através dos índices de risco da linha de evidencia ecotoxicológica e química utilizando os valores de R3 para a LoE ecotoxicológica e HQ_{Comb} para a LoE química, estes foram transformados na forma logarítmica utilizando a equação 18 e foi calculada a média destes com a equação 19.

Por último, sobre a média destes é aplicada a equação 20 para se obter o risco integrado de ambas as linhas de evidencia.

A categoria de risco associado ao valor de risco integrado foi determinada consoante o valor deste e consoante o desvio padrão entre as linhas de evidência tendo este sido calculado. Sendo assim, como proposto na bibliografia (Jensen & Mesman, 2006b), a avaliação foi realizada de forma diferente consoante o desvio padrão obtido. Para desvios abaixo de 0,4, o risco aceitável quando o risco integrado se encontra entre: 0 e 0,25 para usos do solo Natural(N); entre 0 e 0,5 para usos Agrícola (A) e Residencial (R); entre 0 e 0,75 para uso Industrial (I) e R (quando não há usos "verdes" como hortas); e entre 0 e 1 para I com solos selados. Quando o valor de desvio padrão entre linhas de evidencia foi superior a 0,4, o risco integrado encontra-se automaticamente inaceitável para solos N independentemente do valor de risco integrado. Os valores de risco são aceitáveis para A e R quando se encontram entre 0 e 0,25, para I e R (com restrições para usos verdes como hortas) quando se encontra entre 0,26 e 0,50, e para I(com solos selados) quando encontra acima de 0,51.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Parâmetros de caracterização geral do solo

Os resultados das análises para o pH (Tabela 4 e Fig. 13) apresentam um intervalo de valores que aponta para uma classe de solos moderadamente ($5,6 < \text{pH} < 6$) ou fortemente ($5,1 < \text{pH} < 5,5$) ácidos, sendo o valor médio de pH em água de 5,93, ligeiramente mais elevado que o valor do solo de referência (5,20). No entanto, apesar da maioria dos resultados se enquadrar nesta classe, observaram-se valores mais extremos que se enquadram na classe de solos ligeiramente alcalinos (USDA, 1998). Estes valores extremos foram observados nas amostras 21 e 22 (Tabela 5 do Anexo), sendo estes pontos localizados no mesmo campo agrícola (Fig. 10). Por outro lado, o valor mais baixo de pH (4,93) foi observado num campo agrícola adjacente (amostra 23), podendo as diferenças observadas na área de estudo estar relacionado com o tipo de práticas agrícolas utilizadas (ex.: uso de fertilizantes à base de azoto ou de origem animal; drenagem de zonas naturalmente inundadas).

A condutividade dos solos (Tabela 4 e Fig. 13) apresenta um intervalo de valores que se enquadra em solos não salinos ($< 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$), estando mesmo os valores mais extremos compreendidos nesta classe (USDA, 2011). No entanto, a variabilidade dos valores obtidos é bastante elevada (coeficiente de variação de 57,4%), sendo o intervalo

compreendido entre 66,1 e 620 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De um modo geral, verificou-se que os valores mais elevados (Tabela 5 do Anexo) se encontram junto à vala de S. Filipe (Zona 1 da Fig. 10), o que poderá estar relacionado com a contaminação presente nesta zona.

Tabela 4 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos dos solos de Estarreja: pH, Condutividade Elétrica (CE), Matéria orgânica (MO) e Capacidade de retenção da Água (WHC)

	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	MO (%)	WHC (%)
<i>Mínimo</i>	4,93	66,1	2,72	19,8
<i>Máximo</i>	7,84	620	6,10	38,3
<i>Mediana</i>	5,67	238	3,87	27,4
<i>Média</i>	5,93	261	3,89	27,8
<i>Percentil 10%</i>	5,01	77,1	2,9	25,1
<i>Percentil 90%</i>	7,02	483	4,92	32,4
<i>Desvio Padrão</i>	0,749	150	0,769	3,46
<i>Coef. Var (%)</i>	12,6	57,4	19,8	12,4
<i>Solo de Ref</i>	5,20	30,70	1,75	19,8

Os valores de médios para a matéria orgânica (Tabela 4 e Fig. 13) apontam para uma classe de solos pobre em matéria orgânica (ISO, 2018). Mesmo nos valores mais extremos observados (máximo de 6,10%) classificam-se como moderados em termos de conteúdo de matéria orgânica. No entanto, estes valores são superiores ao observado no solo de referência (1,75%), indicando que na área adjacente à vala de S. Filipe os solos são ligeiramente enriquecidos em matéria orgânica podendo estar relacionado com as práticas agrícolas utilizadas atualmente ou com a incorporação de lamas das valas no passado.

Relativamente à Capacidade de Retenção da Água (WHC, Tabela 4 e Fig. 13), verificou-se que estes são superiores ao observado no solo de referência, seguindo, tal como esperado, uma tendência semelhante ao conteúdo em matéria orgânica. Os *outliers* detetados (Fig. 13) correspondem às amostras onde se observaram os valores máximos e mínimos de matéria orgânica (Tabela 5 do Anexo).

De uma maneira geral, as propriedades gerais dos solos na zona estudada tendem a ter baixa variabilidade sendo que a média e a mediana estão bastante próximas em todos os casos, com exceção da condutividade que é o parâmetro onde se observou mais variabilidade e onde um os valores de concentração mais elevados são encontrados na proximidade da vala. As propriedades físico químicas destes solos, que se caracterizam como sendo solos ácidos e com teor baixo em matéria orgânica (Tabela 4 e Fig.13), podendo assim concluir-se que para este conjunto de solos estes valores encontram-se longe do ideal, este facto torna-se ainda mais preocupante sabendo que são solos possivelmente contaminados (Kovacevic et al., 2018).

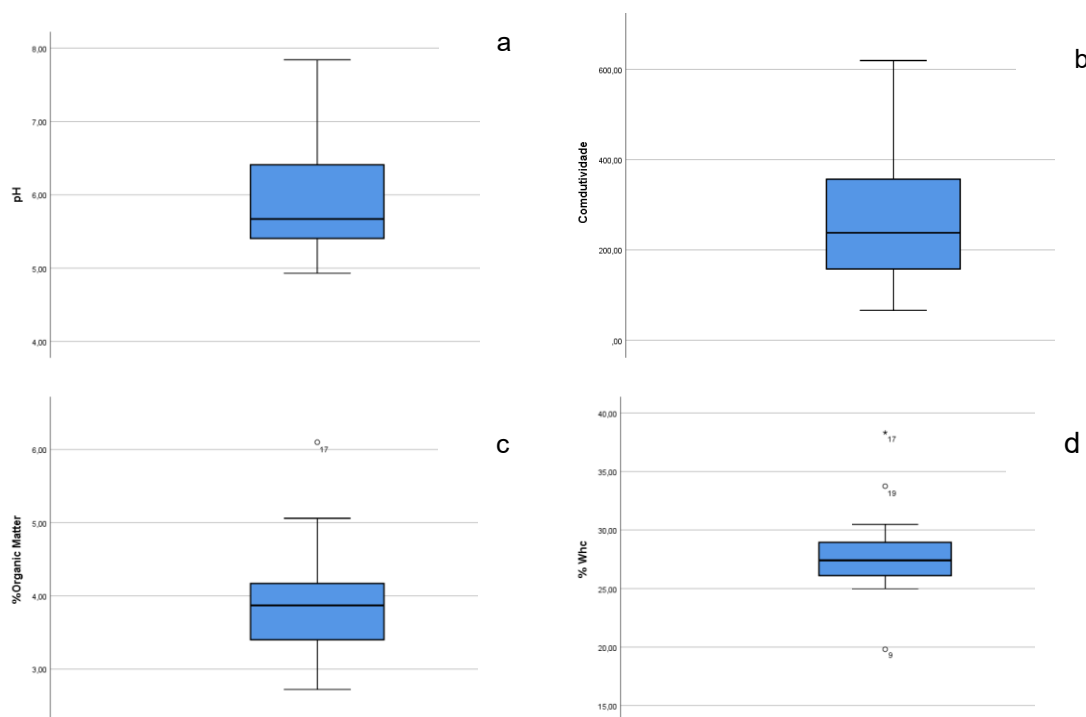


Fig. 13 - Box-plot com características físico-químicas dos solos de Estarreja: pH (A), condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)(B), percentagem de matéria orgânica (C), e capacidade de retenção de água (D).

3.3.2 Linha de evidência química

Observando os resultados da análise elementos inorgânicos presentes na zona de estudo (Tabela 5) podemos identificar que, para alguns elementos, existe uma grande variabilidade de valores, apresentando coeficientes de variação superiores a 40% e existindo uma grande disparidade entre o valor máximo e o valor mínimo observado, o que poderá ser uma indicação de contaminação. De entre estes elementos destacam-se: Ca, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb, Hg, e Bi. Todos destes elementos com elevada variabilidade de concentrações também excedem largamente os valores de *background* para o local (Tabela 5). Alguns destes elementos (Zn, As, Cd, Pb, Hg) tendem também a exceder o limite de concentração no solo sugerido pela APA (APA, 2019b) quando este valor é fornecido. Para os restantes elementos, não existe valor limite sugerido pela APA ou então este é superior ao valor máximo observado. No entanto, todos elementos referidos tendem a ter o mesmo padrão de distribuição espacial, em que as concentrações diminuem com a distância à vala (Figura 15 e Tabela 7 do Anexo).

Tabela 5 - Estatística descritiva da concentração de compostos inorgânicos presentes nas amostras de solo circundante ao CQE, valor de referencia indicado pela APA e valor de background (Back.) para a área.

	Min.	Máx.	Mediana	Média	Percentil 10	Percentil 90	Desv. Pad.	Cof.Var (%)	APA	Back.
<i>Li</i>	6,5	14,87	10,23	10,49	8,252	14,08	2,08	19,8	-	7,55
<i>Mg</i>	480	1143	801	826,6	645,2	1093	169	20,4	-	604
<i>Al</i>	3046	6533	4424	4592	3903	5632	685	14,9	-	2738
<i>P</i>	190	679	497	465,2	285,6	645	129	27,8	-	238
<i>K</i>	486	1168	655	695,3	589	851	133	19,1	-	556
<i>Ca</i>	406	6255	1426	1682	719,2	2945	1181	70,3	-	356
<i>V</i>	4,7	8,79	7,1	7,017	5,46	8,28	0,981	14,0	86	4,09
<i>Cr</i>	4,95	8,42	6,88	6,776	4,984	8,05	0,949	14,0	160	3,62
<i>Mn</i>	34,8	144,7	75	81	51,72	132	26,6	32,8	-	50,8
<i>Fe</i>	4687	8943	7075	6899	5082	8521	1184	17,2	-	3836
<i>Co</i>	1,1	2,7	2,1	1,991	1,3	2,58	0,444	22,3	22	1,0
<i>Ni</i>	3,4	6,6	5,1	4,957	3,86	5,66	0,747	15,1	130	2,4
<i>Cu</i>	10	175	107	81,13	13,8	156	59,6	73,5	180	6
<i>Zn</i>	40,3	352,2	214,9	185	49,06	316	108	58,4	340	24,7
<i>As</i>	12,4	1104	406,9	374,8	37,24	987	338	90,1	11	7,4
<i>Se*</i>	<1,25	8,57	4,15	3,715	0,625	8,38	3,00	80,6	-	<1,25
<i>Rb</i>	7,48	13,91	10,97	10,89	9,268	13,5	1,489	13,7	-	9,29
<i>Sr</i>	2,69	14,2	6,65	6,588	4,094	8,50	2,22	33,7	-	2,85
<i>Mo</i>	0,25	0,51	0,37	0,38	0,264	0,5	0,0823	21,7	6,9	0,24
<i>Ag*</i>	<0,10	0,41	0,21	0,183	0,05	0,376	0,127	69,3	-	<0,10
<i>Cd*</i>	<0,20	3,16	0,69	0,677	0,1	1,04	0,627	92,6	1,0	<0,20
<i>Sn</i>	0,72	3,56	1,92	1,864	0,87	3,40	0,914	49,0		0,49
<i>Sb</i>	0,13	4,13	1,88	1,567	0,144	3,29	1,24	79,2	7,5	<0,1
<i>Ba</i>	13,3	332	102	114,3	19,4	258	89,2	78,0	390	10,1
<i>Tl</i>	<0,125	0,8	0,49	0,4152	0,154	0,704	0,216	52,0	-	<0,125
<i>Pb</i>	22	469,4	228,5	200,8	23,94	424	154	76,8	45	11,8
<i>Bi*</i>	<0,5	8,75	3,6	3,398	0,25	8,01	2,84	83,6	-	<0,5
<i>U</i>	0,7	1,22	0,99	0,9804	0,784	1,16	0,132	13,5	23	0,69
<i>Hg</i>	0,35	59	28	23,21	0,442	55,9	20,0	86,0	1,8	0,1

*Para estes elementos mais de 5% das amostras apresentavam concentrações abaixo do limite de deteção

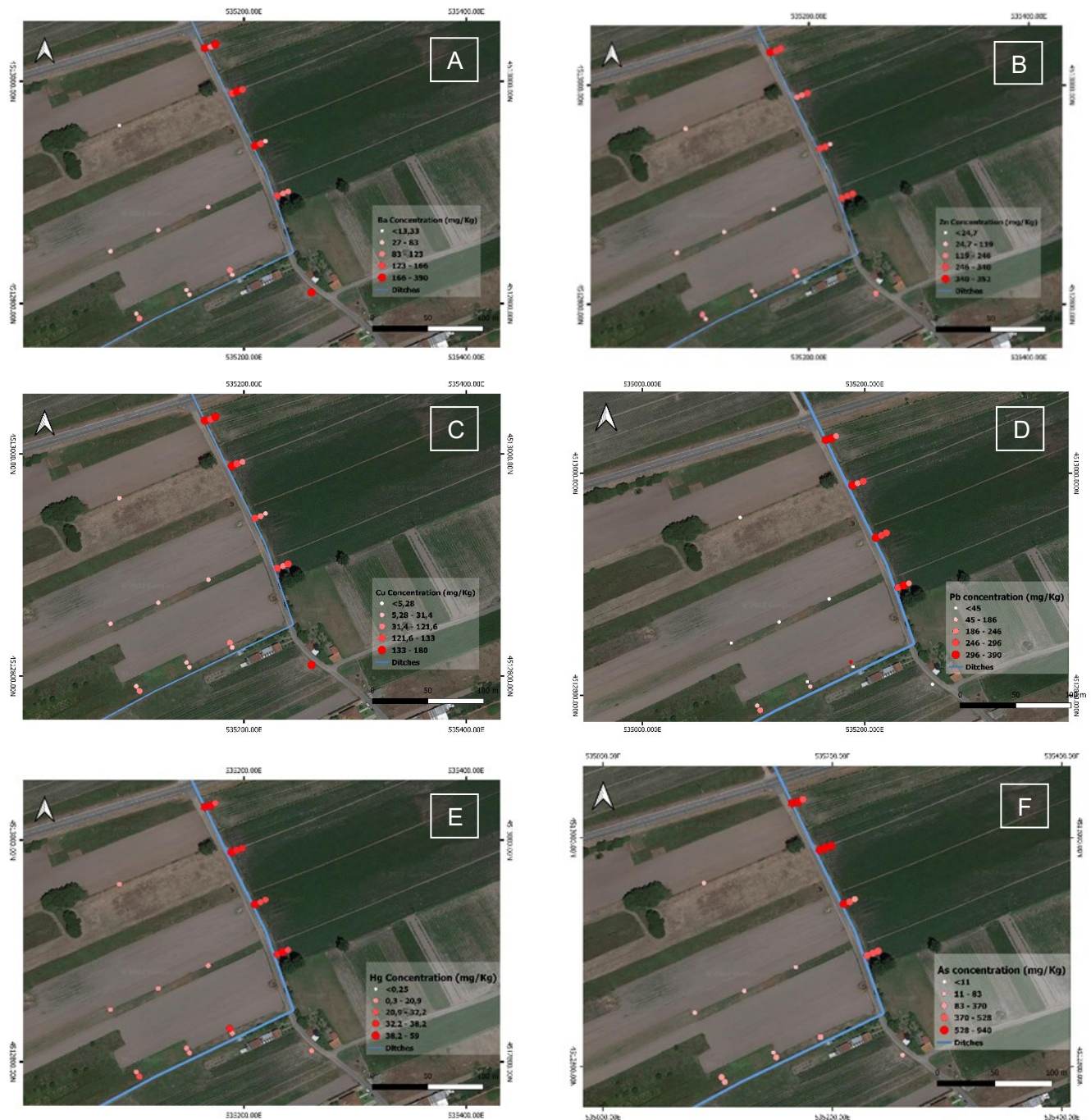


Fig. 14-Distribuição de concentrações em mg/kg dos contaminantes Ba (A), Zn (B), Cu(C), Pb (D),Hg (E), e As (F), nos solos de Estarreja.

De modo a melhor se perceber a relação entre os diferentes elementos analisados, foi realizada uma Análise de Fatores que nos permite agrupar as variáveis fortemente correlacionadas. Assim, esta análise permitiu identificar quatro grupos de elementos (Tabela 6), que podem ser distinguidos pela sua origem e distribuição espacial. O primeiro grupo (Fator 1) inclui os elementos identificados inicialmente como tendo uma variabilidade de concentrações bastante elevada, com exceção do Ca. Esta associação encontrada está relacionada com a contaminação proveniente da vala, uma

vez que inclui os elementos previamente identificados no Capítulo 2. Ainda mais, elementos como Cu, Zn, As, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb e Hg tendem a correlacionar-se com a condutividade dos solo como demonstrado na Tabela 6 dos anexos. Relativamente ao Se, Ag, Cd e Bi, estes não foram incluídos na análise de fatores devido ao elevado número de amostras com concentrações abaixo do limite de deteção. No entanto, observando a Tabela 7 do Anexo e a Figura 10, é possível verificar que os valores mais elevados destes elementos se encontram na Z1, isto é, na zona de maior influência da vala de S. Filipe. A exceção é o Cd, onde, apesar de seguir esta tendência, observou-se um hotspot na amostra 20.

Os elementos presentes nas amostras da zona de estudo que se podem classificar como contaminantes (por se encontrarem em níveis superiores ao background ou do valor de referência proposto pela APA), ou que têm interesse de estudo (por se encontrarem associados à contaminação do local), tendem a coincidir com os dados históricos. A maioria dos elementos detetados no presente estudo e associados ao legado ambiental do CQE, já foi descrita como presente no local em vários trabalhos anteriores (principalmente o Hg, As, Zn e Pb, mas também, Cd, Cr, Cu, Ni, e Al); por outro lado, foram detetados outros elementos que nunca tinham sido retratados na literatura como relacionados diretamente com as atividades do CQE, (Ba, Tl, Sb, Se, Ag, Bi) (Anjum et al., 2013; Batista et al., 2002; Cabral-Pinto et al., 2020a; Cachada et al., 2012; Coelho et al., 2018; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Inácio et al., 1998, 2013a, 2014b; Marques et al., 2009; Moreira et al., 2011; Neves, Inácio, Pinto, Almeida, Pinto, da Silva, et al., 2020; Pereira et al., 2005).

Ainda mais, a presença destes elementos não só é corroborada com trabalhos na zona de Estarreja, mas também com a situação semelhante em Espanha onde no séc. XX também ocorreu a ustulação de arsenopirites, sendo que dados da zona apresentam a presença de Al, Mn, Ba, As, Cu, Zn, e Pb em concentrações semelhantes ou até superiores os presentes na zona (Bunzl et al., 2001; Ciurli et al., 2014; López-Arce et al., 2019). Uma justificação possível para a presença de Cd, Co, e Mn na área será o seu uso em atividades agrícolas como plantações de arroz e milho fortemente presentes na região de Estarreja, estando muitos destes elementos historicamente associados a adubos ou pesticidas utilizados neste tipo de culturas (Epstein & Bassein, 2001; Fan et al., 2016; Gimeno-Garcia et al., 1995, 1996)

Tabela 6 - Factor loadings dos elementos analisados, após a extração do Componente Principal e rotação Varimax. Coeficientes superiores a 0,5 estão marcados a negrito. As comunalidades, os valores próprios e a variância cumulativa explicada (VCE em %) pelos fatores são também apresentados

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Comunalidade
Li	-,503	,826	,145	,047	0.959
Mg	-,406	,743	,437	,199	0.947
Al	-,239	,893	-,043	,227	0.907
P	,660	,023	,119	,636	0.855
K	-,146	,414	,084	,808	0.853
Ca	-,063	,184	,944	-,062	0.934
V	,074	,980	,100	,057	0.980
Cr	,499	,689	,246	,213	0.830
Mn	-,534	,578	,419	,272	0.869
Fe	,615	,731	,011	,144	0.933
Co	,322	,882	,022	,061	0.885
Ni	,053	,881	,330	,030	0.889
Cu	,959	,089	-,068	,025	0.933
Zn	,888	,218	-,049	,033	0.840
As	,971	-,038	-,019	-,038	0.947
Rb	-,456	,794	,074	,247	0.905
Sr	,091	,266	,935	,102	0.964
Mo	,463	,385	-,211	,497	0.654
Sn	,987	-,038	,040	,069	0.982
Sb	,935	-,143	-,026	,033	0.897
Ba	,954	-,037	,071	,086	0.924
Tl	,978	,109	-,053	-,027	0.971
Pb	,978	-,034	-,020	,036	0.959
U	,425	,779	,156	,027	0.813
Hg	,965	-,068	-,041	-,034	0.938
Valores Próprios	10,9	8,6	1,9	1,2	
VCE (%)	43,5	78,0	85,6	90,2	-

Os valores de concentração de contaminantes (Tabela 5) tendem a ser bastante semelhantes com valores de trabalhos mais recentes (Neves, Inácio, Pinto, Almeida, Pinto, da Silva, et al., 2020). Quando comparados com trabalhos anteriores, verifica-se que os valores de contaminação tem vindo a decrescer, o que é expectável tendo em

conta que muitos destes trabalhos foram realizados há 10 ou mais anos, e durante este período muitos destes elementos terão sido mobilizados do solo para outros compartimentos ambientais. Esta mobilização é expectável nestes solos devido à sua granulometria (solos arenosos, de acordo com dados de trabalhos anteriores não publicados), baixo teor de matéria orgânica e pH (Tabela 4). No caso do Hg, sendo este um elemento volátil, este pode ter volatilizado e emitido para a atmosfera dependendo da forma em que se encontra presente no solo.

Tal como referido anteriormente, elementos como o Cr, Al e o Ni, foram associados em alguns trabalhos anteriores à atividade do CQE (Cabral Pinto et al., 2020), mas de acordo com os resultados do presente estudo não aparentam estar associados a esta atividade, pois são estatisticamente diferentes na sua distribuição em relação a contaminantes com origem no legado do CQE (Zn, As, Hg, e Pb). Estes elementos aparecem associados ao Fator 2 (Tabela 6), que inclui elementos tipicamente geogénicos (Li, Mg, V, Mn, Fe, Co, Rb, e U) e portanto a sua presença deverá ter uma origem geogénica sendo que esta possibilidade também é pressuposta na literatura como a origem de alguns destes elementos no local (Cachada et al., 2009, 2012).

O Fator 3 da Tabela 6 contendo Ca e Sr, implica que estes elementos tenham uma origem distinta dos restantes e, tendo já sido abordado o CQE e a origem geológica, uma das possíveis origens para o Ca seria um parque de lamas que recebeu cerca de 300000 t resíduos contendo hidróxido de cálcio proveniente da CIRES, no entanto esta relação é difícil de se provar pois não se observa nenhuma tendência espacial. Outra justificação seria esta também uma origem geogénica, mas esta associada a solos cálcicos o cambisolos de Estarreja o qual segundo o "Atlas geoquímico de Portugal" pode desenvolver anomalias de Ca e Sr. (Inácio et al., 2008). Para finalizar estes elementos podem estar associados ao mesmo fator pois ambos tendem a relacionar-se com propriedades do solo (Tabela 7 dos anexos): o Ca com o pH (Spearman $\rho=0,829$) e o Sr com a matéria orgânica (Spearman $\rho=0,522$). Esta correlação forte não foi observada para outros elementos, podendo por isso terem sido agrupados no Fator 3.

Por último, os elementos P e K que estão fortemente associados ao Fator 4, tendo este agrupamento provavelmente sido devido ao comum uso destes em fertilizantes. Portanto, estes elementos terão sido agrupados devido à sua origem, tal como os elementos do Fator 1 e 2 (Bindraban et al., 2015; He et al., 2007; White & Brown, 2010), embora seja difícil verificar uma tendência na sua distribuição espacial.

Tendo em conta os resultados anteriores foi decidido fazer uma análise mais detalhada para os elementos Hg, Pb, As, Zn, Cd, Cr, Sb, Ni, Sn, Ba, e Cu pois estes ou estão em concentrações excedentes aos limites da APA ou seguem o mesmo padrão de concentrações descendentes ao longo da vala, que os contaminantes que excedem os limites da APA, o que pode ser indicatório de uma origem semelhante.

Quando analisado o índice Igeo (Tabela 7), que é um indicador do nível de contaminação ou de geoacumulação, verifica-se que existem outros elementos além do Pb, As e Hg com valores nas duas classes mais elevadas, o Cu e o Sb. Todos os elementos selecionados para este cálculo apresentam valores correspondentes das classes (1 a 6) que correspondem a indícios de contaminação. No entanto, o Ni e o Cr, encontram-se no máximo na classe 1, o que está de acordo com os resultados da Análise de Fatores, indicando que a sua origem será geogénica. A presença de risco no índice Igeo pode ser indicativo de risco geológico para a zona, mas em alternativa este pode estar a ser inflacionado pelos valores de background utilizados, uma vez que apenas foi obtido com base num local. É provável que como o solo utilizado para o cálculo dos valores de background seja mais pobre nestes elementos, o que gera automaticamente um risco, mesmo que este não esteja verdadeiramente presente devido a uma possível baixa representatividade da área pelo valor de background utilizado. Neste sentido, os valores de HQ serão mais fiáveis pois utilizam não só os valores de background mas também os valores limite da APA, sendo estes limites em alguns casos, bastante superiores aos valores de background da zona.

Apesar do referido acima, resultados do Igeo permitem identificar a tendência referida ao longo deste documento onde, à medida que no distanciamos da vala, ou vamos aumentando o número da amostra, é possível observar um padrão de diminuição do risco bastante evidente devido ao sistema de cores presente nas classes do Igeo. É também possível ver este padrão nos valores do quociente de perigo (HQ, Tabela 8), apesar de ser mais difícil devido à normalização do risco representado neste índice.

Após o cálculo dos índices de risco para as 23 amostras, corrigido com os valores de background (Tabela 8) torna-se evidente que os elementos mais preocupantes se mantêm o As, Pb, e Hg pois para estes 3 elementos constam valores acima de 0,5 que é o limite para o solo ser considerado em risco ecológico. A magnitude dos valores é principalmente evidente quando falamos do índice HQ (Tabela 8 dos anexos), calculado com base nos valores de referência propostos pela APA.

Tabela 7 -Índice de risco por geoacumulação Igeo para as amostras da Vala de S .Filipe e respetivo código de cores.

Amostra	Igeo Hg	Igeo Ni	Igeo Cu	Igeo Zn	Igeo As	Igeo Cd	Igeo Sn	Igeo Sb	Igeo Ba	Igeo Pb	Igeo Cr
1	8,6	0,6	4,5	3,2	6,9	3,2	2,8	6,0	3,6	4,8	0,3
2	8,0	0,4	4,1	2,8	5,9	2,7	1,9	5,0	2,5	3,9	-0,1
3	8,4	0,4	4,4	2,9	6,9	2,8	2,8	6,3	4,0	4,6	0,1
4	7,8	0,5	4,1	2,7	6,0	2,6	2,2	5,6	2,8	3,9	0,1
5	8,6	0,3	4,0	2,7	6,5	2,5	2,6	6,0	3,6	4,5	0,0
6	7,7	0,4	3,9	2,8	5,7	2,6	2,3	5,7	2,8	4,3	-0,1
7	7,8	0,5	4,1	3,0	6,1	3,0	2,7	6,5	3,5	4,6	0,0
8	8,1	0,6	3,9	3,1	5,5	3,0	2,1	5,5	2,8	4,0	-0,1
9	1,2	0,0	0,7	0,2	0,4		0,8	1,5	-0,3	0,4	-0,5
10	7,5	0,6	4,0	3,0	5,7	2,9	2,2	5,5	2,7	4,4	0,0
11	7,3	0,6	3,7	3,0	4,7	2,9	2,0	5,4	2,3	3,7	-0,1
12	7,5	0,5	4,1	2,9	5,8	2,8	1,9	5,5	2,2	3,7	-0,1
13	7,9	0,5	4,1	2,5	6,0	2,5	2,3	5,7	3,1	4,0	0,2
14	4,3	0,2	1,4	0,8	3,3		1,0	2,6	0,6	1,0	-0,1
15		0,2	1,4	0,6	3,1		0,8	2,3	0,8	0,9	0,1
16	5,8	0,2	2,1	1,7	3,8	1,5	1,6	4,9	2,1	3,3	-0,3
17	4,2	0,6	1,3	1,6	2,5	1,6	1,1	3,0	1,6	1,6	0,0
18	7,6	-0,1	3,0	1,5	5,7	1,6	2,0	5,8	2,4	3,7	-0,5
19	4,0	0,9	1,7	1,7	3,3	1,7	1,1	2,9	1,3	1,8	0,1
20	2,1	0,5	1,0	1,0	2,1	4,7	0,8	1,8	0,2	0,7	0,0
21	1,6	0,6	0,9	1,0	2,1	1,4	0,8	1,7	0,1	0,6	0,1
22	2,9	0,6	1,0	0,9	1,9	1,1	0,9	1,6	0,2	0,5	-0,1
23	1,5	0,2	0,3	0,1	2,3		0,5	2,4	-0,6	0,4	-0,5
Legenda	Classe 0	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6				

Tabela 8- Concentração, quociente de perigo (HQ) corrigido para os elementos inorgânicos nas amostras da zona de estudo. Locais onde existe risco estão marcados a vermelho.

Amostra	As	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Ba	Pb
1	0,985	1,00	0,0220	0,02	0,48	0,47	0,49	0,28	0,38	0,89
2	0,970	1,00	0,0106	0,02	0,41	0,40	0,39	0,16	0,21	0,81
3	0,984	1,00	0,0170	0,02	0,47	0,42	0,41	0,32	0,44	0,88
4	0,971	0,995	0,0172	0,02	0,42	0,37	0,37	0,23	0,25	0,81
5	0,980	1,00	0,0130	0,02	0,39	0,37	0,35	0,28	0,38	0,87
6	0,966	0,993	0,0117	0,02	0,38	0,39	0,38	0,23	0,24	0,85
7	0,974	0,995	0,0141	0,02	0,41	0,43	0,45	0,35	0,35	0,88
8	0,959	1,005	0,0116	0,02	0,38	0,45	0,44	0,21	0,24	0,83
9	0,267	0,122	0,0019	0,01	0,04	0,05	-	0,01	0,01	0,16
10	0,964	0,986	0,0142	0,02	0,40	0,43	0,43	0,21	0,23	0,86
11	0,931	0,975	0,0105	0,02	0,35	0,44	0,43	0,20	0,18	0,80
12	0,967	0,986	0,0116	0,02	0,41	0,41	0,40	0,21	0,17	0,79
13	0,971	1,00	0,0217	0,02	0,41	0,34	0,36	0,24	0,29	0,82
14	0,831	0,636	0,0108	0,01	0,07	0,10	-	0,03	0,04	0,28
15	0,805		0,0169	0,01	0,08	0,08	-	0,03	0,05	0,27
16	0,879	0,855	0,0052	0,01	0,13	0,21	0,19	0,16	0,15	0,73
17	0,727	0,618	0,0148	0,02	0,07	0,19	0,21	0,04	0,11	0,41
18	0,965	0,988	0,0015	0,01	0,23	0,18	0,21	0,25	0,20	0,79
19	0,836	0,576	0,0164	0,03	0,10	0,21	0,23	0,04	0,08	0,47
20	0,665	0,240	0,0130	0,02	0,05	0,12	0,74	0,02	0,02	0,24
21	0,664	0,172	0,0160	0,02	0,05	0,12	0,18	0,02	0,02	0,21
22	0,630	0,363	0,0111	0,02	0,05	0,11	0,14	0,01	0,02	0,19
23	0,698	0,156	0,0015	0,01	0,02	0,04	-	0,03	0,00	0,18

Do vasto número de elementos orgânicos número analisados no pacote TerrAttesT® apenas 7 compostos ou grupo de compostos foram detetados (Tabela 9) em concentrações acima do limite de deteção. No caso de grupos como os policlorobifenilos (PCB's) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's), apesar de alguns dos compostos não terem sido detetados, apresenta-se a soma dos compostos detetados em cada grupo. Dentro destes 7 grupos ou compostos nenhum foi detetado em todas as amostras e apenas 5 destes contaminantes detetados constam nos valores de referência da APA para a contaminação do solo, sendo estes: o hexaclorobenzeno, os PCB's, os hidrocarbonetos de petróleo extraíveis (EPH's), e o pentaclorofenol, PAH's (a nível individual e não como grupo).

Dos elementos detetados, sabe-se que os PCB's estão relacionados com a indústria do CQE e o seu efluente, originando neste como subproduto de reações químicas que decorrem no complexo (Cachada et al., 2012). Os níveis de PCBs observados neste trabalho são, de um modo geral, baixos, tendo sido detetados apenas em seis amostras, todas elas localizadas na Z1 (Fig 9). Nas amostras onde estes compostos foram detetados, a sua soma encontra-se abaixo do limite proposto pela APA, com exceção da amostra 3 a qual ultrapassa marginalmente este limite. Apesar desta excedência os valores observados estão bastante distantes do que foi registado noutros trabalhos para esta região e regiões com pressão da indústria de cloro-álcalis dentro e fora de Portugal: 0,586 mg/kg de valor máximo detetado na China (Ma et al., 2007); 0,567 mg/kg e 0,480 mg/kg de valores máximos nos Estados Unidos (Kannan et al., 1997, 1998); e sendo estes valores semelhantes aos apresentados num trabalho anterior para Estarreja (Cachada et al., 2012) no qual o máximo registado foi de 0,055 mg/kg, com exceção da amostra 3.

Também o hexaclorobenzeno, detetado em cinco amostras maioritariamente localizadas na Z1 (Figura 9), está relacionado com as descargas de efluentes provenientes do CQE (Grilo et al., 2013). No entanto, os níveis detetados são bastante inferiores aos valores de referência propostos pela APA (Tabela 9). Ainda com possíveis ligações ao CQE aparece o nitrobenzeno, sendo ele um precursor da anilina nos processos de produção da mesma os quais sabemos que ocorrem no CQE (Ooth et al., 1988). O pentaclorofenol possivelmente estará associado a atividade do complexo sendo um daqueles elementos que tende a seguir a mesma distribuição que outros contaminante relacionados com o complexo, mas só seria possível aferir com mais informação.

A terbutilazina é um pesticida bastante utilizado em culturas de milho como as que existem nas proximidades da vala de S. Filipe, e, portanto, a sua presença está relacionada com as práticas agrícolas, tal como se pode ver pela distribuição espacial dos resultados (Tabela 9 e Figura 9). Os PAH's foram apenas detetados em uma amostra, mas os EPH's estão presentes em várias amostras e aparentam seguir uma distribuição semelhante aos contaminantes provenientes do CQE sendo este uma fonte possível. No entanto os EPH's também têm como possível origem o tráfego proveniente das estradas que se encontram bastante próximas da Vala de S. Filipe, sendo estes componentes diretos de combustíveis ou produtos da queima destes. Deste modo, poden estar presente um efeito cumulativo de ambas as fontes (ATSDR, 1999; Cachada et al., 2012; Marchand et al., 2004; Ortega et al., 2018; Ravindra et al., 2008).

Tabela 9-Concentrações (mg/kg)s dos contaminantes orgânicos detetados nos solos de Estarreja.

Amostra	PAH Σ16	Hexacloro benzeno	PCB Σ7	EPH C10-C40	Terbutila zina	Pentaclo rofenol	Nitroben zeno
1	0,18	0,003	0,039	90	<0.02	0,003	0,1
2	<0,6	<0.002	<0.020	<38	<0.02	0,002	<0,1
3	<0,16	0,003	0,41	50	0,06	0,005	<0,1
4	<0,16	<0.002	0,026	40	0,12	0,002	<0,1
5	<0,16	0,012	0,043	66	0,06	0,006	<0,1
6	<0,16	<0.002	0,022	47	0,25	0,004	<0,1
7	<0,16	0,003	0,028	43	0,06	0,005	<0,1
8	<0,16	0,002	<0,020	62	0,15	0,003	<0,1
9	<0,16	<0.002	--	<38	0,41	<0.001	<0,1
10	--	<0.002	<0,020	43	0,07	0,005	<0,1
11	<0,16	<0.002	<0,020	<38	<0.02	0,002	<0,1
12	<0,16	<0.002	<0,020	<38	0,02	0,001	<0,1
13	<0,16	<0.002	<0,020	<38	0,19	0,002	<0,1
14	<0,16	<0.002	--	<38	<0.02	<0.001	<0,1
16	<0,16	<0.002	--	<38	<0.02	<0.001	<0,1
17	<0,6	<0.002	--	<38	<0.02	<0.001	<0,1
18	<0,16	0,003	<0,020	<38	0,1	0,002	<0,1
19	--	<0.002	--	<38	<0.02	<0.001	<0,1
20	--	<0.002	--	<38	0,17	<0.001	<0,1
21	--	<0.002	--	47	0,41	<0.001	<0,1
22	--	<0.002	--	<38	0,08	<0.001	<0,1
23	--	<0.002	--	<38	0,73	<0.001	<0,1
APA	-	0,52	0,35	55*	-	0,1	-

*Valor para C10-C40

3.3.3 Linha de evidência ecotoxicológica

No que diz respeito à linha de evidência ecotoxicológica, foram realizados ensaios com organismos aquáticos, utilizando elutriados dos solos. Os resultados dos ensaios de inibição da bioluminescência com *Aliivibrio fischeri* (Fig.18) apresentam grande variabilidade entre si sendo possível denotar amostras com um máximo efeito (mais de 50 % de inibição aos 30 minutos), nomeadamente a amostra 12, com um efeito superior a 90%, e as amostras 7 e 8. Estas a amostras apresentam valores bastante elevados

de contaminantes inorgânicos, no entanto não é possível estabelecer uma relação entre os níveis de contaminação e os resultados para a inibição da bioluminescência da bactéria *Aliivibrio fischeri*. O máximo efeito observado em amostras localizadas junto à vala, e que apresentam níveis elevados de contaminantes, é bastante variável e em alguns casos o efeito é inferior a 20% (ex.: amostra 1, 4 e 5) algumas destas amostras chegam a estar próximas do efeito apresentado no solo de referência, que teve um efeito de 9,63%. Esta semelhança de valores entre solos da zona próxima do CQE e o solo de referencia pode dever-se a uma baixa disponibilidade dos contaminantes. Foi também possível observar que nas amostras de campos agrícolas (21 a 23) o efeito ou foi diminuto ou foi negativo, simbolizando um benefício para bactéria tendo estimulado a sua bioluminescência.

Por ultimo, também é possível salientar que os baixos valores de resposta de *A. fischeri* em amostras que contêm elevados valores de metais e metaloides, podem ser justificáveis pela resistência desta espécie a estes, podendo parecer inadequado este ensaio a este tipo de aplicação, mas este faz parte da bateria de ensaios recomendados na Tier 1 e, sendo realizado em conjunto com outros ensaios, evita que se obtenham falsos negativos (Pereira et al., 2021; Teodorovic et al., 2009).

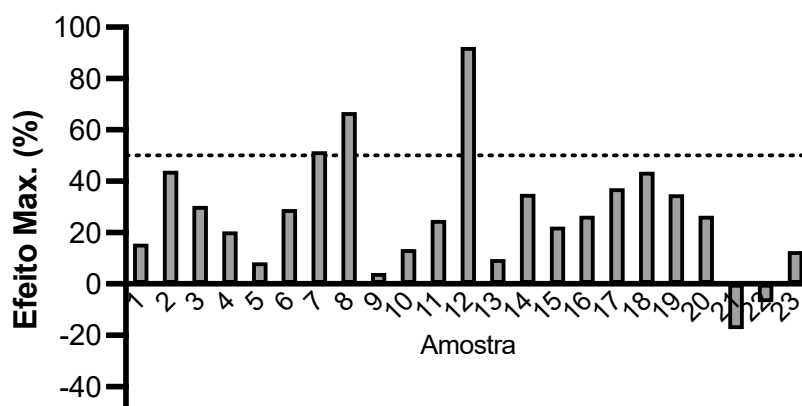


Fig. 15-Efeito máximo (em percentagem) sobre a bioluminescência de *A. fischeri* ao fim de 30 min de ensaio.

Os resultados dos ensaios de inibição de crescimento com a microalga *R. subcapitata* em placa foram inconclusivos, tendo todas as amostras, incluindo o solo de referência não contaminado, apresentado uma taxa de crescimento negativa, ou seja no final do ensaio a concentração de algas presentes diminuiu em relação a sua quantidade inicial utilizada para inocular o meio. Estes resultados poderão estar relacionados com a falta de nutrientes do solo uma vez que estes solos são pobres em matéria orgânica e os elutriados foram preparados com uma solução de CaCl_2 .

Os resultados dos ensaios com *Lemna Minor* (Fig. 16) apresentam taxas de inibição de crescimento (nº de frondes) substanciais em todas as amostras, sendo estas diferenças significativas comparando com o controlo. Entre as amostras com resultados mais preocupantes encontram-se a amostra 9 e 15, superando os 70% de inibição. Resultados semelhantes foram observados para o rendimento de *Lemna Minor* (Fig. 17), medido através do seu peso seco no final do ensaio, tendo-se observado diferenças significativas para com o controlo em todas as amostras. Também neste caso as amostras 9 e 15, agora juntamente com a amostra 7, foram as que apresentaram taxas de inibição mais elevadas. As amostras 9 e 15 não se localizam na zona onde seria de esperar mais efeitos, sendo que as concentrações mais elevadas tendem a ser na zona Z1 (Fig. 9). Também a amostra 23, que apresenta taxas de inibição também bastante elevadas, apresenta níveis de contaminantes inorgânicos baixos. Esta amostra apresenta, no entanto, a concentração mais elevada do herbicida terbutilazina observada na área estudada.

Também no caso de *L. minor*, a elevada taxa de inibição observada pode estar relacionada com falta de nutrientes presentes nos elutriados de solo utilizados no ensaio e com diferenças na biodisponibilidade dos contaminantes. Assim, a inibição pode ser um resultado combinado da falta de nutrientes e presença de contaminação.

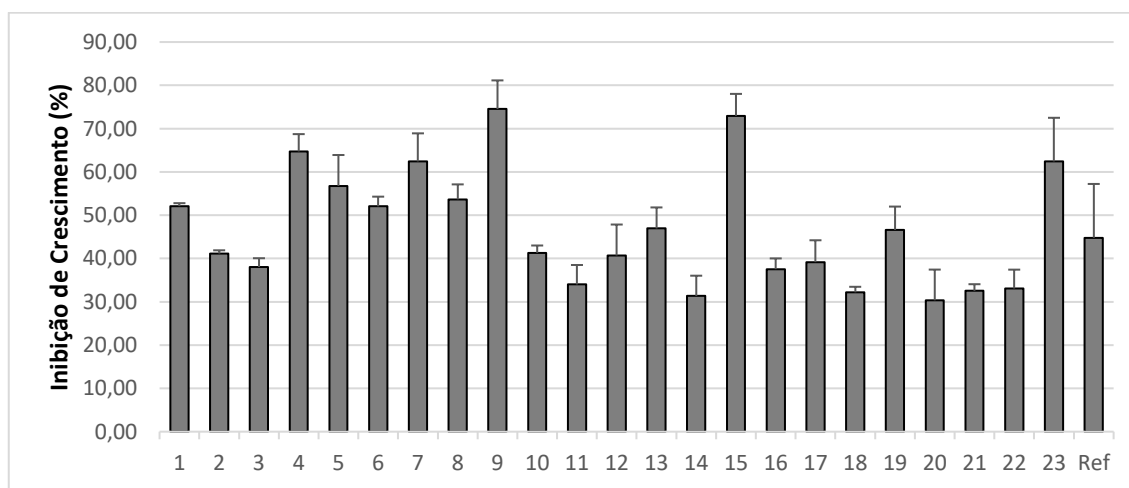


Fig. 16-Taxa de inibição de crescimento (em percentagem) de *Lemna minor* nos solos de Estarreja

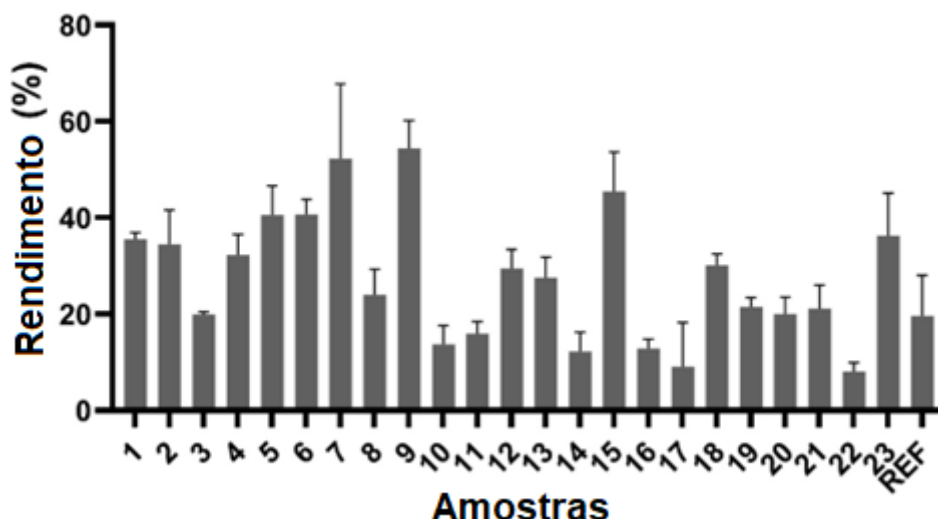


Fig. 17 - Taxa de inibição de rendimento (massa seca) de *Lemna minor*, para ensaio com solos de Estarreja

Para os ensaios com *Daphnia magna* os resultados sugerem um baixo efeito da contaminação dos nossos solos sobre estes organismos, sendo que o efeito mais elevado sobre a mobilidade destas foi de apenas de 10% (amostra 7) e apenas se registaram efeitos noutra amostra (amostras 12 com 5% de imobilização). Em nenhum dos dois casos se observaram diferenças significativas para com o controlo. Estes resultados podem estar relacionados com a baixa translocação dos contaminantes para os elutriados do solo, ou seja, baixa mobilidade dos contaminantes. No entanto isto parece ser implausível pois temos respostas noutros organismos aquáticos, embora a relação entre níveis de contaminação e efeitos não seja clara em nenhum dos casos anteriores. Esta diferença de resultados pode estar relacionada com a sensibilidade dos organismos aos contaminantes presentes nos elutriados ou a sensibilidade do próprio ensaio a este tipo de contaminação.

Sabendo que os ensaios aquáticos de *L. minor* e *R. subcapitata* são sensíveis à presença de nutrientes no meio, enquanto que a *Daphnia* não aparenta ter esta sensibilidade, é possível teorizar que os contaminantes no solo não se encontram disponíveis ao ponto de se transferirem em quantidades substanciais para o meio aquático. Tendo em conta a resposta de todos os organismos, as amostras 7 e 12 são as amostras que tendem a dar mais resposta nos ensaios, sendo possível que a *Daphnia* apenas seja mais resistente do que o esperado à contaminação presente nos elutriados.

A partir dos dados expostos na Fig. 18, contendo os resultados do ensaio de evitamento com *Eisenia fetida*, é possível verificar que em 3 dos solos os níveis de

evitamento registados representam níveis nos quais podemos considerar que os solos perderam a sua função de habitat (superiores a 70%). Além deste facto, podemos ainda verificar que existe uma grande variabilidade de resultados entre amostras, mesmo para locais que encontram muito próximos. Apesar disso é possível observar uma tendência para de maior evitamento nos locais da zona Z1 (amostra, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, e 13), com a exceção da amostra 4 e 8. Estes resultados vão de encontro ao esperado, sendo que os contaminantes se encontram em concentrações mais preocupantes nesta zona. Também interessante foi verificar que algumas amostras, apesar de apresentarem níveis de contaminantes acima dos recomendados pela APA, foram preferidos pelas oligoquetas quando comparado com o solo de referência. Este comportamento verificou-se em vários solos (4, 14, 17, 18 e 20), tendo sido mais evidente para o solo 18, que chega a apresentar diferenças significativas em relação ao solo de referência. Esta variação é coerente com os resultados obtidos com organismos aquáticos, poderá ser devida a grande variabilidade de concentrações de contaminantes nestes solos, mas também a variabilidade na suas características físico-químicas. Em particular, as diferenças observadas podem ser devidas à percentagem de matéria orgânica, uma vez que o solo de referência apresenta teores muito mais baixos quando comparado com os solos das amostras testadas.

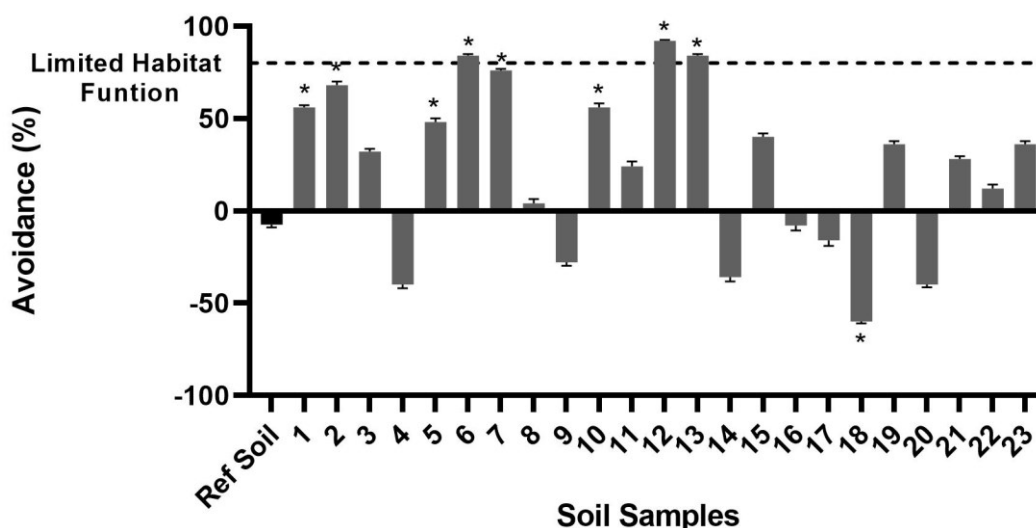


Fig. 18 -Percentagem de evitamento de *E. fetida* para os solos de amostras da área circundante ao CQE e limite para a perda da função de habitat para os solos(70%).

Tendo em conta os dados de germinação presentes na Tabela 10, é possível verificar que espécies como o milho não foram muito afetadas pela contaminação presente nos solos amostrados, sendo que apenas na amostra 13 se observaram diferenças significativas quando comparadas com o solo de referência. Novamente, isto pode ser

devido a uma baixa mobilidade dos contaminantes presentes nos solos, mas também será possível devido a uma maior resistência do milho a estes contaminantes quando comparado com outras espécies.

Tabela 10-Taxa média de germinação (em percentagem) para sementes de milho, aveia, e alface nas amostras de solo de Estarreja. As amostras com diferenças significativas com o solo de referência testado no mesmo ensaio estão marcadas com um asterisco.

Amostra	Milho	Aveia	Alface
<i>Ref Soil</i>	94±7,37	62±15,2	76±23
1	90±17,0	72±10,3	71±15
2	96±8,94	63±11,5	94±7
3	94±8,94	60±16,2	89±4
4	-	71±11,4	75±15
5	92±8,37	71±7,4	77±14
6	74±15,2	75±10,6	75±11
7	88±4,47	65±7	69±11
8	92±11,0	64±6,5	81±5
9	94±5,00	65±7,1	28±25
10	88±8,00	63±4,4	63±5
11	96±5,48	60±11,2	82±13
12	82±13,0	74±15,5	63 *±14
13	82 *±4,47	77±5,7	76±11
14	88±13,0	62±9,8	88±8
15	76±18,2	71±12,5	71±12
16	94±8,94	78±14,4	66 *±15
17	86±16,7	73±10,4	85±6
18	92±11,0	65±10	86±8
19	92±8,37	66±8,9	83±14
20	94±5,48	66±15,2	84±4
21	68±23,9	80 *±12,7	79±8
22	86±13,4	62±5,7	89±7
23	96±5,48	71±5,4	83±7

Tal como no milho foi possível verificar que os contaminantes presentes nos solos amostrados tiveram pouco ou nenhum efeito na germinação de aveia (Tabela 10), sendo que apenas para o solo 21 se observaram diferenças significativas quando comparado com o solo de referência. Estas diferenças no caso da aveia são positivas, isto é, na maioria dos solos testados a germinação foi superior ou igual ao solo de referência. Novamente estes factos podem apontar, à semelhança do milho, para uma mobilidade

reduzida dos contaminantes presentes no solo, não estando estes disponíveis para sementes, mas também existe sempre a possibilidade de as espécies em questão serem resistentes aos contaminantes presentes, tendo estas espécies em comum o facto de serem monocotiledóneas.

A alface, espécie representativa do grupo dicotiledóneas, apresentou uma maior variação na germinação quando comparada com o milho, existindo amostras (ex.: 12 e 16) com diferenças significativas (e negativas) quando comparadas com o solo de referência. Estes resultados podem dever-se ao facto das plantas dicotiledóneas terem uma maior tendência de acumular contaminantes inorgânicos como metais e metalóides (Chen et al., 2004), principalmente em condições de pH mais reduzido tal como alguns dos nossos solos amostra apresentam.

Finalmente, a partir dos dados gerados na para a linha de evidência ecotoxicológica foi possível calcular o índice de risco sendo obtidos os resultados apresentados na Tabela 11, onde valores superiores a 0,5 implicam a existência de risco ecológico. A partir da Tabela 11 é possível verificar que, segundo o índice de risco calculado, apenas se verifica a existência de risco para a linha de evidência ecotoxicológica nas amostras quando corrigidas com o valor obtido no solo de referência, em 3 dos ensaios (Microtox, evitamento com *E. fetida*, e inibição de crescimento de *L. minor*), e incidindo risco nas amostras, 1, 2, 6, 7, 8, 10, 12 e 13. Estes resultados são inesperados, sendo que apesar de corroborarem a tendência da maioria dos efeitos registados nos ensaios serem sobre amostras da zona Z1, o risco aqui assinalado não supera o limite de risco ecológico de 0,5 para os ensaios em que se obtiveram diferenças significativas para com o valor do solo de referência, como é o caso dos ensaios de germinação. Isto pode ser devido à diferença para com o solo de referência nestes ensaios ser grande o suficiente para ter diferenças significativas, mas pequena o suficiente para neste índice não apresentar risco. No entanto, os valores mais elevados de risco nos ensaios de germinação foram os que tiveram diferenças significativas para com o controlo.

A partir do risco da linha de evidência ecotoxicológica é possível calcular o risco integrado, tendo em conta esta linha de evidência e a linha de evidência química (risco combinado de vários elementos, Tabela 8 do anexo), que irá traduzir o efeito associado às duas linhas, como é possível observar na Tabela 12

Tabela 11 Risco da linha de evidencia ecotoxicológica (LoE Ecotox) associado a cada ensaio realizado e combinado de todos os ensaios. Valores superiores a 0,5 implicam risco (laranja).

Amostra	Microtox	Evitamento (<i>E.fetida</i>)	Imobilização (<i>D.magna</i>)	Inibição De crescimento (<i>L.minor</i>)	Germinação (<i>Aveia</i>)	Germinação (<i>Milho</i>)	Germinação (<i>Alface</i>)	LoE Ecotox
1	0,07	0,56	0,00	0,20	0,05	0,04	0,00	0,16
2	0,38	0,68	0,00	0,19	0,07	0,00	0,00	0,24
3	0,23	0,32	0,00	0,00	0,11	0,00	0,04	0,11
4	0,12	0,00	0,00	0,16	0,01	0,00	0,00	0,04
5	0,00	0,48	0,00	0,26	0,07	0,02	0,16	0,16
6	0,22	0,84	0,00	0,26	0,00	0,21	0,00	0,31
7	0,47	0,76	0,10	0,41	0,10	0,06	0,25	0,36
8	0,63	0,04	0,00	0,06	0,11	0,02	0,12	0,18
9	0,00	0,00	0,00	0,43	0,14	0,00	0,30	0,14
10	0,04	0,56	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,12
11	0,17	0,24	0,00	0,00	0,17	0,00	0,11	0,10
12	0,91	0,92	0,05	0,12	0,00	0,13	0,32	0,56
13	0,00	0,84	0,00	0,10	0,00	0,13	0,17	0,28
14	0,28	0,00	0,00	0,00	0,08	0,06	0,00	0,07
15	0,14	0,40	0,00	0,32	0,00	0,19	0,00	0,17
16	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,07
17	0,31	0,00	0,00	0,00	0,04	0,09	0,00	0,07
18	0,38	0,00	0,00	0,13	0,14	0,02	0,08	0,12
19	0,28	0,36	0,00	0,02	0,02	0,02	0,11	0,13
20	0,19	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,10	0,05
21	0,00	0,28	0,00	0,02	0,00	0,28	0,00	0,09
22	0,00	0,28		0,00	0,28	0,00	0,00	0,05
23	0,00	0,12		0,00	0,09	0,04	0,00	0,10

Tabela 12 - Risco associado à linha de evidencia ecotoxicológica e química, e risco integrado das duas linhas de evidência e respetivo desvio padrão. Valores acima do limite de risco ecológico 0,5 assinalados a laranja, e valores de desvio padrão acima do limite de 0,4 assinalados a laranja

Amostra	Eco LoE	Química LoE	Risco Integrado	Desv.pad
1	0,16	1,00	0,97	0,59
2	0,24	1,00	0,97	0,54
3	0,11	1,00	0,97	0,63
4	0,04	1,00	0,97	0,68
5	0,16	1,00	0,97	0,59
6	0,31	1,00	0,97	0,49
7	0,36	1,00	0,97	0,45
8	0,18	1,00	0,97	0,58
9	0,14	1,00	0,97	0,61
10	0,12	1,00	0,97	0,62
11	0,10	1,00	0,97	0,63
12	0,56	1,00	0,98	0,31
13	0,28	1,00	0,97	0,51
14	0,07	1,00	0,97	0,66
15	0,17	1,00	0,97	0,59
16	0,07	1,00	0,97	0,65
17	0,07	1,00	0,97	0,66
18	0,12	1,00	1,00	0,62
19	0,13	1,00	0,99	0,62
20	0,05	1,00	0,97	0,67
21	0,09	1,00	0,95	0,64
22	0,05	1,00	0,97	0,67
23	0,10	1,00	0,97	0,64

Analisando a Tabela 11 é possível verificar que para a linha de evidencia ecotoxicológica apenas a amostra 12 apresenta um risco substancial quando temos em conta todos os ensaios realizados, sendo esta a única amostra a apresentar risco para mais que um ensaio (Microtox, e evitamento com *E. fetida*). Pelo contrário, quando analisado o risco combinado para a linha de evidencia química é possível verificar que todas as amostras apresentam risco significativo, e isto deve-se principalmente à contribuição de elementos como Hg, Pb e As, tendo estes elementos individualmente

valores de risco superiores a 0,5 em múltiplas amostras. No caso do As este valor é superior a 0,5 em 22 das 23 amostras estudadas tendo este a maior contribuição para o risco desta zona como é possível observar na Tabela 7 e na Tabela 8 do anexo.

A partir de ambas as linhas de evidencia foi determinado o risco associado a ambas, na forma do risco Integrado da Tier 1. Na Tabela 12 é possível verificar a grande contribuição da linha de evidencia química, resultando num risco integrado bastante semelhante à mesma. Utilizando os critérios do autor deste índice de risco (Jensen & Mesman, 2006a), os riscos presentes são inaceitáveis para qualquer uso do solo, com exceção do uso industrial com solos selados pois superam o limite de 0,51 e o desvio padrão entre as duas linhas de evidência é superior a 0,4. A exceção é a amostra 12, a qual tem um desvio padrão inferior a 0,4 sendo assim aplicado um conjunto diferente de limites de risco, nos quais 0,76 define o limite de risco inaceitável para qualquer uso do solo exceto o uso industrial com solos selados.

Finamente é possível concluir que, de acordo com o risco integrado das duas linhas de evidência, todas as amostras apresentam níveis de contaminação que representa um risco para o ambiente. No entanto, uma vez que a contribuição da linha de evidência química foi muito superior à ecotoxicológica, como é possível ver pelo desvio padrão (Tabela 12), existe uma grande incerteza nesta análise, sendo necessária uma avaliação mais completa de forma a relacionar ambas as linhas de evidencia, avançando para a Tier 2. Isto poderá requerer uma análise química mais aprofundada, tendo em conta disponibilidade e a mobilidade dos contaminantes ou ensaios ecotoxicológicos que tenham em conta o *uptake* de elementos potencialmente perigosos, para se poder obter conclusões mais robustas, através de um índice de risco integrado com desvio padrão mais baixo.

Capítulo 4. Considerações finais

Numa fase preliminar (Tier 0) da avaliação de risco ambiental (ARA) para os solos que circundam o complexo químico de Estarreja, com base na informação bibliográfica disponível, foi possível concluir que existe risco para a saúde humana e para o ambiente. Este risco verifica-se caso se considere um único elemento ou o risco combinando tendo em conta o efeito cumulativo dos múltiplos elementos potencialmente tóxicos presentes nos diversos locais. Estes problemas são especialmente evidentes nas proximidades da vala de S. Filipe, a qual apresenta um elevado número de amostras que apontam para a presença de risco ecológico. Apesar disto, esta avaliação tem as tem uma incerteza muito grande pois os dados disponíveis apenas incluíam os valores totais de um dado elemento, o que não é completamente representativo da verdadeira toxicidade gerada pelos elementos. Seria importante obter dados da fração disponível, de modo a ser possível fazer uma avaliação da mobilidade destes contaminantes. Seria também importante obter dados dos potenciais efeitos da presença destes contaminantes para organismos terrestres e aquáticos, integrando as cadeias alimentares, e os efeitos para o bem-estar dos ecossistemas. Sendo assim, seguindo a lógica do sistema ARA, o próximo passo seria uma avaliação do risco mais aprofundada, integrando diferentes linha de evidencia.

Algo relevante observado nesta etapa inicial da avaliação de risco foi a baixa cobertura geográfica dos dados existentes, sendo que bastantes trabalhos se focam numa área relativamente pequena, mas de alto interesse, a vala de S. Filipe, onde são encontrados muitos dos locais com o risco mais elevado. É de salientar ainda que, no que diz respeito aos contaminantes orgânicos, sabe-se ainda muito pouco sobre quais os contaminantes presentes e a sua distribuição. Outro ponto de interesse é a dispersão dos contaminantes, que não se encontra muito descrito pois as amostragens decorrem sempre junto nas valas sem ser feito um gradiente de amostras mais longe da fonte de contaminação.

Deste modo, numa segunda fase deste estudo avançou-se para a Tier 1 do esquema, tendo sido realizada uma avaliação pormenorizada, que incluiu para além da determinação de um elevado número de contaminantes, os efeitos ecotoxicológicos que era um ponto em falta nas avaliações prévias. Sendo assim, a Tier 1 incidiu na zona já bastante estudada, permitindo complementar os dados já existentes com a avaliação da presença de contaminantes orgânicos para além de alguns inorgânicos que nunca tinham sido incluídos em estudos anteriores. A recolha de dados para a linha de evidência química permitiu também avaliar a evolução temporal da contaminação e a sua distribuição geográfica, permitindo observar a relação entre a concentração de contaminantes e a distância da fonte de contaminação. Ainda nesta fase do projeto

foram realizadas análises não só químicas, mas também ecotoxicológicas as quais permitiram perceber quais os efeitos da contaminação em recetores ecológicos.

Os resultados das análises físico-químicas indicam a presença de elementos como Hg, Pb, As, Zn, Cd, e Cu em elevadas concentrações quando comparados com os limites indicados pela APA (valores acima dos quais pode haver risco inaceitável para a saúde humana e/ou para o ambiente), e com os valores de background detetados no solo de referência da zona de estudo. Foram ainda detetados outros elementos (Sb, Sn, e Ba, em concentrações menores, mas que representam um risco potencial e apresentam um padrão de distribuição semelhante aos restantes contaminantes. No entanto, o Pb, As, e Hg são os elementos com uma contribuição substancial para o risco combinado para a linha de evidencia química. Além dos elementos potencialmente tóxicos foram também detetados alguns compostos orgânicos (PAHs, hexaclorobenzeno, PCBs, EPHs, terbutilazina, pentaclorofenol e nitrobenzeno) sendo que destes apenas os PCBs se encontravam em concentrações acima do limite proposto pela APA. É também importante salientar que todas as amostras apresentam risco para a linha de evidência química. Respondendo assim à questão da presença ou não de contaminantes nas proximidades da vala após tantos anos de cessar das emissões e demonstrando que existe efetivamente um possível risco associado a presença destes contaminantes no local.

No que diz respeito aos ensaios ecotoxicológicos observou-se para algumas amostras diferenças significativas quando comparando com o controlo, sendo que os ensaios de inibição de crescimento com *L. minor*, inibição de bioluminescência com *A. fischeri* e o evitamento com *E. fetida* deram as respostas mais sensíveis no que diz respeito aos níveis de contaminação. Quando estes resultados são aplicados ao índice de risco para a linha de evidencia ecotoxicológica, apenas 2 ensaios traduzem risco, o ensaio de Microtox com *A. fischeri* e o ensaio de evitamento com *E. fetida*, demonstrando que poderão ser os organismos mais sensíveis à contaminação presente no local. Assim, sendo estes os ensaios que aparentam dar a melhor resposta relativamente aos níveis de contaminação presente, seriam os mais relevantes a aplicar em novos estudos desta zona. Apesar disto, quando calculado o risco combinado da LeE ecotoxicológica apenas uma amostra apresentou um risco inaceitável (superior a 0,5).

Os resultados do risco integrado para a Tier 1, que tem em conta ambas as linhas de evidência, indica que existe um risco inaceitável para qualquer uso do solo, exceto o uso como solo industrial selado, o qual não é o uso dado aos solos dos locais amostrados. No entanto, o desvio padrão associado este é bastante elevado, devido à discrepância entre os valores das duas linhas de evidência, significando que existe uma grande incerteza nos resultados obtidos.

Tendo em conta o referido anteriormente, existindo risco e uma grande incerteza na análise da Tier 1, seguindo a lógica da Avaliação de risco por Tiers, seria importante proceder se para a Tier 2. Nesta fase deverão ser utilizados ensaios ecotoxicológicos que tenham em conta a bioacumulação e o *uptake* dos elementos potencialmente tóxicos, e talvez mais importante uma análise química que traduza melhor as formas dos contaminantes presentes, quer quanto à sua toxicidade, quer quanto à sua disponibilidade ambiental e mobilidade. Esta análise poderá, e deverá encurtar a distância entre os valores de risco para cada linha de evidência diminuindo o desvio padrão associado ao cálculo do risco integrado e traduzindo melhor o risco presente na área nas proximidades da vala de S. Filipe.

Deste modo, o objetivo inicial de selecionar metodologias, quer da linha de evidência química quer da ecotoxicológica, para a implementação de um plano a ser aplicado numa área mais abrangente foi apenas parcialmente atingido. No caso da linha de evidência química, foi possível selecionar os contaminantes orgânicos e inorgânicos de potencial interesse, mas verificou-se que as extrações totais podem não refletir os potenciais riscos para o ambiente, tal como se pode observar pelos resultados da linha de evidência química. No caso da linha de evidência ecotoxicológica, para a maioria dos ensaios a relação entre os níveis de contaminação e a resposta observada não foi clara, podendo esta ser resultado da disponibilidade dos contaminantes ou estar relacionada com propriedades físico-químicas dos solos.

Para terminar, será também importante uma nova amostragem na área próxima da vala de S. Filipe sendo que esta foi remediada, esta nova amostragem teria bastante interesse para avaliar a eficácia da remediação, quão limitada ou extensa esta foi geograficamente, uma vez que se verificou que a extensão da contaminação pode ir para além da zona adjacente à vala.

Referencias

- Anjum, N. A., Ahmad, I., Rodrigues, S. M., Henriques, B., Cruz, N., Coelho, C., Pacheco, M., Duarte, A. C., & Pereira, E. (2013). Eriophorum angustifolium and Lolium perenne metabolic adaptations to metals- and metalloids-induced anomalies in the vicinity of a chemical industrial complex. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 568–581. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1062-2>
- Anjum, N. A., Duarte, A. C., Pereira, E., & Ahmad, I. (2015). Plant-beneficial elements status assessment in soil-plant system in the vicinity of a chemical industry complex: shedding light on forage grass safety issues. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3), 2239–2246. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3478-3>
- APA. (2019a). *Solos Contaminados – Guia Técnico*. 7.
- APA. (2019b). *Valores de referência para o Solo*. 73.
- APA, & Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. (2007). *Documento Enquadrador – Recuperação de Passivos Ambientais para orientação sobre os investimentos prioritários*.
- ATSDR. (1999). *Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*. September, 1–315. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123.pdf>
- Batista, A. C., Ferreira da Silva, E. A., Azevedo, M. C. C., Sousa, A. J., & Fonseca, E. C. (2002). Soil data analysis from central Portugal by Principal Component Analysis and geostatistical techniques. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2(1), 15–25. <https://doi.org/10.1144/1467-787302-002>
- Bessa da Silva, M., Abrantes, N., Patinha, C., Ferreira da Silva, E., Marques, J. C., Gonçalves, F., & Pereira, R. (2018). Soil ecotoxicological screening (tier 1) for a diffuse-contaminated drainage area surrounding a lacustrine ecosystem in the Centre of Portugal. *Journal of Soils and Sediments*, 18(1), 189–204. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1735-z>
- Bindraban, P. S., Dimkpa, C., Nagarajan, L., Roy, A., & Rabbinge, R. (2015). Revisiting fertilisers and fertilisation strategies for improved nutrient uptake by plants. *Biology and Fertility of Soils*, 51(8), 897–911. <https://doi.org/10.1007/s00374-015-1039-7>
- Brevik, E. C., & Sauer, T. J. (2015). The past, present, and future of soils and human health studies. *Soil*, 1(1), 35–46. <https://doi.org/10.5194/soil-1-35-2015>
- Bruemmer, G. W., Gerth, J., & Herms, U. (1986). Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde*, 149(4), 382–398. <https://doi.org/10.1002/jpln.19861490404>
- Bunzl, K., Trautmannsheimer, M., Schramel, P., & Reifenhä, W. (2001). *Availability of Arsenic, Copper, Lead, Thallium, and Zinc to Various Vegetables Grown in Slag-Contaminated Soils*. 934–939. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.303934x>
- Cabral-Pinto, M. M. S., Inácio, M., Neves, O., Almeida, A. A., Pinto, E., Oliveiros, B., & Ferreira da Silva, E. A. (2019). Human Health Risk Assessment Due to Agricultural Activities and Crop Consumption in the Surroundings of an Industrial Area. *Exposure and Health*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00323-x>
- Cabral-Pinto, M. M. S., Inácio, M., Neves, O., Almeida, A. A., Pinto, E., Oliveiros, B., & Ferreira da Silva, E. A. (2020a). Human Health Risk Assessment Due to Agricultural Activities and Crop Consumption in the Surroundings of an Industrial Area. *Exposure and Health*, 12(4), 629–640. <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00323-x>
- Cabral-Pinto, M. M. S., Inácio, M., Neves, O., Almeida, A. A., Pinto, E., Oliveiros, B., & Ferreira da Silva, E. A. (2020b). Human Health Risk Assessment Due to Agricultural Activities and Crop Consumption in the Surroundings of an Industrial Area. *Exposure and Health*, 12(4), 629–640. <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00323-x>
- Cabral Pinto, M. M. S., Marinho-Reis, A. P., Almeida, A., Freitas, S., Simões, M. R., Diniz, M. L., Pinto, E., Ramos, P., Ferreira da Silva, E., & Moreira, P. I. (2019).

- Fingernail Trace Element Content in Environmentally Exposed Individuals and Its Influence on Their Cognitive Status in Ageing. *Exposure and Health*, 11(3), 181–194. <https://doi.org/10.1007/s12403-018-0274-1>
- Cabral Pinto, M. M. S., Ordens, C. M., Condesso de Melo, M. T., Inácio, M., Almeida, A., Pinto, E., & Ferreira da Silva, E. A. (2020). An Inter-disciplinary Approach to Evaluate Human Health Risks Due to Long-Term Exposure to Contaminated Groundwater Near a Chemical Complex. *Exposure and Health*, 12(2), 199–214. <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00305-z>
- Cachada, A., Pereira, M. E., Ferreira Da Silva, E., & Duarte, A. C. (2012). Sources of potentially toxic elements and organic pollutants in an urban area subjected to an industrial impact. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(1), 15–32. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1943-8>
- Cachada, A., Rocha-Santos, T. A. P., & Duarte, A. C. (2017). Soil and pollution: An introduction to the main issues. In A. C. Duarte, A. Cachada, & T. Rocha-Santos (Eds.), *Soil Pollution: From Monitoring to Remediation* (pp. 1–28). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00001-7>
- Cachada, A., Rodrigues, S. M., Miei, C., Ferreira Da Silva, E., Pereira, E., & Duarte, A. C. (2009). Controlling factors and environmental implications of mercury contamination in urban and agricultural soils under a long-term influence of a chlor-alkali plant in the North-West Portugal. *Environmental Geology*, 57(1), 91–98. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1284-2>
- Chen, Y., Li, X., & Shen, Z. (2004). Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. *Chemosphere*, 57(3), 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.044>
- Ciurli, A., Lenzi, L., Alpi, A., & Pardossi, A. (2014). Arsenic Uptake and Translocation by Plants in Pot and Field Experiments. *International Journal of Phytoremediation*, 16(7–8), 804–823. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.856850>
- Coelho, C., Foret, C., Bazin, C., Leduc, L., Hammada, M., Inácio, M., & Bedell, J. P. (2018). Bioavailability and bioaccumulation of heavy metals of several soils and sediments (from industrialized urban areas) for *Eisenia fetida*. *Science of the Total Environment*, 635, 1317–1330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.213>
- Comissão Europeia. (2021). *EU Soil Strategy for 2030. Reaping the benefits of healthy soils for people, food, nature and climate*. European Commission, COM(2021) 699 final. 1–30. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52021DC0699&from=EN.%0A>
- Costa, C., & Jesus-Rydin, C. (2001). Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja - Portugal. *Engineering Geology*, 60(1–4), 39–47. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00087-9](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00087-9)
- Cruz, N. (2011). *Contaminação De Solos Agrícolas Numa Área Urbana Em Portugal*. Universidade de Aveiro.
- Epstein, L., & Bassein, S. (2001). Pesticide Applications of Copper on Perennial Crops in California, 1993 to 1998. In *Journal of Environmental Quality* (Vol. 30, Issue 5). <https://doi.org/10.2134/jeq2001.3051844x>
- Eurofins, N. (n.d.). *IS-EN-009-V1 TerrAttest Method* (p. 8011).
- European Commission. (2006a). Thematic Strategy for Soil Protection. European Commission, SEC(2006)620. In *Com (2006)* (Vol. 1, Issue 11). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:52006DC0231>
- European Commission. (2006b). Thematic Strategy for Soil Protection. European Commission, SEC(2006)620. *Com (2006)*, 12. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:52006DC0231>
- Fan, J., Yang, J., Wang, Y. Q., Li, G. B., Li, Y., Huang, F., & Wang, W. M. (2016). Current understanding on *Villosiclava virens*, a unique flower-infecting fungus causing rice false smut disease. *Molecular Plant Pathology*, 17(9), 1321–1330. <https://doi.org/10.1111/mpp.12362>
- FAO. (2015). Status of the World's Soil Resources. Main report |Policy Support and

- Governance| Food and Agriculture Organization of the United Nations. In *Food and Agricultural Organization of the United Nations*. <https://www.fao.org/policy-support/tools-and-publications/resources-details/en/c/435200/>
- Gimeno-Garcia, E., Andreu, V., & Boluda, R. (1995). Distribution of Heavy Metals in Rice Farming Soils. In *Arch. Environ. Contain. Toxicol* (Vol. 29).
- Gimeno-Garcia, E., Andreu, V., & Boluda, R. (1996). HEAVY METALS INCIDENCE IN THE APPLICATION OF INORGANIC FERTILIZERS AND PESTICIDES TO RICE FARMING SOILS. In *Environmental Pollution* (Vol. 92, Issue 1).
- Grilo, T. F., Cardoso, P. G., Pato, P., Duarte, A. C., & Pardal, M. A. (2013). Organochlorine accumulation on a highly consumed bivalve (*Scrobicularia plana*) and its main implications for human health. *Science of the Total Environment*, 461–462, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.096>
- Hartley, W., & Lepp, N. W. (2008). Effect of in situ soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (*Lolium perenne* cv Elka) grown in amended As-polluted soils. *Environmental Pollution*, 156(3), 1030–1040. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.024>
- He, J. Z., Shen, J. P., Zhang, L. M., Zhu, Y. G., Zheng, Y. M., Xu, M. G., & Di, H. (2007). Quantitative analyses of the abundance and composition of ammonia-oxidizing bacteria and ammonia-oxidizing archaea of a Chinese upland red soil under long-term fertilization practices. *Environmental Microbiology*, 9(9), 2364–2374. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.01358.x>
- Inácio, M., Neves, O., Pereira, V., & Ferreira da Silva, E. (2014a). Levels of selected potential harmful elements (PHEs) in soils and vegetables used in diet of the population living in the surroundings of the Estarreja Chemical Complex (Portugal). *Applied Geochemistry*, 44, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.017>
- Inácio, M., Neves, O., Pereira, V., & Ferreira da Silva, E. (2014b). Levels of selected potential harmful elements (PHEs) in soils and vegetables used in diet of the population living in the surroundings of the Estarreja Chemical Complex (Portugal). *Applied Geochemistry*, 44, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.017>
- Inácio, M., Neves, O., Pereira, V., & Silva, E. (2013a). Concentração de As, Cu, Hg e Zn em solos e produtos agrícolas (*Brassica oleracea* L., *Lycopersicon esculentum* Mill e *Zea mays* L.) numa área industrial no NW de Portugal. *Revista de Ciências Agrárias*, 36(2), 229–237. <https://doi.org/10.19084/rca.16301>
- Inácio, M., Neves, O., Pereira, V., & Silva, E. (2013b). Concentração de As, Cu, Hg e Zn em solos e produtos agrícolas (*Brassica oleracea* L., *Lycopersicon esculentum* Mill e *Zea mays* L.) numa área industrial no NW de Portugal. *Revista de Ciências Agrárias*, 36(2), 229–237. http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0871-018X2013000200012&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(1–2), 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. S. (1998). Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal). *Geoderma*, 85(4), 325–339. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00027-5)
- ISO. (2018). *ISO14688-2:2018 Geotechnical investigation and testing – Identification and classification of soil*.
- Jänsch, S., Römbke, J., Schallnaß, H. J., & Terytze, K. (2007). Derivation of soil values for the path “soil-soil organisms” for metals and selected organic compounds using species sensitivity distributions. *Environmental Science and Pollution Research*, 14(5), 308–318. <https://doi.org/10.1065/espr2006.06.310>
- Jensen, J., & Mesman, M. (2006a). Ecological Risk Assessment of Contaminated Land - Decision support for site specific investigation. In *RIVM* (p. 138).

- https://doi.org/10.1007/0-387-32883-1_3
- Jensen, J., & Mesman, M. (2006b). Ecological Risk Assessment of Contaminated Land - Decision support for site specific investigation. *RIVM*, 138. <http://minmag.geoscienceworld.org/content/69/5/601.short>
- Jones, A., Panagos, P., Barcelo, S., Bouraoui, F., Bosco, C., Dewitte, O., Gardi, C., Hervás, J., Hiederer, R., & Jeffery, S. (2012). *The State of Soil in Europe. A Contribution of the JRC to the European Environment Agency's Environment State and Outlook Report—SOER 2010*.
- Kannan, K., Imagawa, T., Blankenship, A. L., & Giesy, J. P. (1998). Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant. *Environmental Science and Technology*, 32(17), 2507–2514. <https://doi.org/10.1021/ES980167G>
- Kannan, K., Maruya, K. A., & Tanabe, S. (1997). Distribution and characterization of polychlorinated biphenyl congeners in soil and sediments from a superfund site contaminated with Aroclor 1268. *Environmental Science and Technology*, 31(5), 1483–1488. <https://doi.org/10.1021/ES960721R>
- Kovacevic, M. S., Jurić-Kaćunić, D., Libric, L., & Ivoš, G. (2018). Engineering soil classification according to EN ISO 14688-2:2018. *Gradjevinar*, 70, 873–879. <https://doi.org/10.14256/JCE.2437.2018>
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Management*, 28(1), 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>
- López-Arce, P., Garrido, F., García-Guinea, J., Voegelin, A., Göttlicher, J., & Nieto, J. M. (2019). Historical roasting of thallium- and arsenic-bearing pyrite: Current TI pollution in the Riotinto mine area. *Science of the Total Environment*, 648, 1263–1274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.260>
- Ma, J., Cheng, J., Xie, H., Hu, X., Li, W., Zhang, J., Yuan, T., & Wang, W. (2007). Seasonal and spatial character of PCBs in a chemical industrial zone of Shanghai, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 29(6), 503–511. <https://doi.org/10.1007/s10653-007-9119-8>
- Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., & Jaffrezo, J. L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(5), 1167–1181. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1167-2004>
- Marques, A. P. G. C., Moreira, H., Rangel, A. O. S. S., & Castro, P. M. L. (2009). Arsenic, lead and nickel accumulation in *Rubus ulmifolius* growing in contaminated soil in Portugal. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.102>
- Marques, Matias, M. S., da Silva, E. F., Durães, N., & Patinha, C. (2021). Temporal and spatial groundwater contamination assessment using geophysical and hydrochemical methods: The industrial chemical complex of estarreja (portugal) case study. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(15). <https://doi.org/10.3390/app11156732>
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., & Díez, S. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental Research*, 154(November 2016), 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.021>
- Miraldo, C. M. (2007). *Estudo da contaminação do aquífero superior na região de Estarreja*. 191.
- Moreira, H., Marques, A. P. G. C., Rangel, A. O. S. S., & Castro, P. M. L. (2011). Heavy metal accumulation in plant species indigenous to a contaminated Portuguese site: Prospects for phytoremediation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 221(1–4), 377–389. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0797-6>
- Müller, G. (1981). Die Schwermetalle in den sedimenten des Neckars und seiner Nebeflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chem. Zeit*, 105, 157–164.

- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Neves, O., Inácio, M., Pinto, M. C., Almeida, A., Pinto, E., da Silva, E., & Pereira, V. (2020). Cancer and non-cancer health risks from exposure to soils and horticultural products in a Portuguese industrial area [Riscos cancerígenos e não cancerígenos para a saúde humana pela exposição a solos e produtos hortícolas numa área industrial Portuguesa]. *Comunicacoes Geologicas*, 107(Special Issue 2), 179–183. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85093889922&partnerID=40&md5=715e502554de3561d6f9fd8ec65bdf3a>
- Neves, O., Inácio, M., Pinto, M. C., Almeida, A., Pinto, E., Ferreira da Silva, E., & Pereira, V. (2020). Cancer and non-cancer health risks from exposure to soils and horticultural products in a Portuguese industrial area. *Comunicacoes Geologicas*, 107(Special Issue 2), 179–183.
- Nuran Ercal, B. S. P., Hande Gurer-Orhan, B. S. P., & Nukhet Aykin-Burns, B. S. P. (2005). Toxic Metals and Oxidative Stress Part I: Mechanisms Involved in Metal induced Oxidative Damage. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 1(6), 529–539. <https://doi.org/10.2174/1568026013394831>
- OECD. (2004). Test No. 202: *Daphnia sp. Acute Immobilisation Test*. April, 1–12.
- OECD. (2006a). *Guidelines for the testing of chemicals, section 2 test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*. 1–21. http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-208-terrestrial-plant-test-seedling-emergence-and-seedling-growth-test_9789264070066-en
- OECD. (2006b). Test No. 221: *Lemna sp. Growth Inhibition Test. Guideline for Testing Chemicals, March*, 1–26. http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-221-lemna-sp-growth-inhibition-test_9789264016194-en
- OECD. (2011). Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test. Test Guideline 201. *Oecd Guidelines for the Testing of Chemicals, March*, 1–26. <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9720101e.pdf?expires=1373427684&id=id&accname=guest&checksum=F615C37ED47B3888B315BBBAE16E38BB>
- Oliveira, S., & Constantino, B. (2016). *Simulação numérica da contaminação da água subterrânea na envolvente do Complexo Químico de Estarreja Engenharia do Ambiente*. 97.
- Ooth, G. E. B., Services, B. C., & House, T. (1988). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Nitro Compounds, Aromatic*. 301–349. <https://doi.org/10.1002/14356007.a17>
- Ortega, M. F., Guerrero, D. E., García-Martínez, M. J., Bolonio, D., Llamas, J. F., Canoira, L., & Gallego, J. L. R. (2018). Optimization of Landfarming Amendments Based on Soil Texture and Crude Oil Concentration. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(7). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3891-1>
- PACOPAR. (2017). *a História Do Complexo Químico De Estarreja Mais De 60 Anos a Construir Integração e Competitividade*. <http://www.pacopar.org/contents/files/historiacqe-pt.pdf>
- Pereira, Lillebø, A. I., Pato, P., Válega, M., Coelho, J. P., Lopes, C. B., Rodrigues, S., Cachada, A., Otero, M., Pardal, M. A., & Duarte, A. C. (2009). Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): A review of the system assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 155(1–4), 39–49. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0416-1>
- Pereira, R., Bouguerra, S., Lopes, I., Santos, B., Marques, C. R., Silva, C., Mestiri, A., Frankenbach, S., Hentati, O., Khadraoui, M., Römbke, J., Ksibi, M., Haddioui, A., Sousa, J. P., & Gonçalves, F. J. M. (2021). Application of a standard risk assessment scheme to a North Africa contaminated site (Sfax, Tunisia) -Tier 1. *Chemosphere*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128326>
- Pereira, Vale, C., Tavares, C. F., Válega, M., & Duarte, A. C. (2005). Mercury in plants from fields surrounding a contaminated channel of Ria de Aveiro, Portugal. *Soil and*

- Sediment Contamination*, 14(6), 571–577.
<https://doi.org/10.1080/15320380500263774>
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Rehman, I. ur, Ishaq, M., Ali, L., Khan, S., Ahmad, I., Din, I. U., & Ullah, H. (2018). Enrichment, spatial distribution of potential ecological and human health risk assessment via toxic metals in soil and surface water ingestion in the vicinity of Sewakht mines, district Chitral, Northern Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 154(September 2017), 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.033>
- Reis, A. T., Rodrigues, S. M., Araújo, C., Coelho, J. P., Pereira, E., & Duarte, A. C. (2009). Mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant and potential risks to local population. *Science of the Total Environment*, 407(8), 2689–2700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.065>
- Shuman, L. M. (1998). Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(19–20), 2939–2952. <https://doi.org/10.1080/00103629809370167>
- Swartjes. (2011). Dealing with Contaminated Sites. In *Dealing with Contaminated Sites* (Vol. 91, Issue 5). <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6>
- Teodorovic, I., Planojevic, I., Knezevic, P., Radak, S., & Nemet, I. (2009). Sensitivity of bacterial vs. acute *Daphnia magna* toxicity tests to metals. *Open Life Sciences*, 4(4), 482–492. <https://doi.org/10.2478/s11535-009-0048-7>
- United Nations. (2015). Transforming Our World: the 2030 Agenda for Sustainable Development United Nations United Nations Transforming Our World: the 2030 Agenda for Sustainable Development. *United Nations*, 41. <https://sdgs.un.org/publications/transforming-our-world-2030-agenda-sustainable-development-17981>
- USDA. (1998). Soil Quality Indicators: pH. *Methods for Assessing Soil Quality*, January, 393–400. <https://doi.org/10.2136/sssaspecpub49.c25>
- USDA. (2011). *Soil Health Quality Indicators: chemical Properties, soil electrical conductivity*. 3. <https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/health/assessment/?cid=ste1prdb1237387>
- Vidal, A. F. (2015). *Valorizar o Potencial Económico da Gestão Responsável de Recursos Naturais: O Caso do Município de Estarreja*. 127.
- Wang, L., & Giammar, D. E. (2015). Effects of pH, dissolved oxygen, and aqueous ferrous iron on the adsorption of arsenic to lepidocrocite. In *Journal of Colloid and Interface Science* (Vol. 448, Issue li). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.047>
- Weeks, J. M., & Comber, S. D. W. (2005). Ecological risk assessment of contaminated soil. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 601–613. <https://doi.org/10.1180/0026461056950274>
- White, P. J., & Brown, P. H. (2010). Plant nutrition for sustainable development and global health. *Annals of Botany*, 105(7), 1073–1080. <https://doi.org/10.1093/aob/mcq085>
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., & Zhang, G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, 159(1), 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.019>

Anexos

Tabela 1 - Valores de HQ corrigido (HQ_Corr) para cada elemento em relação ao valor de referência do local e HQ combinado (HQ_Comb) de vários elementos para cada local

Local	Corr_HQ AS	Corr_HQ Cu	Corr_HQ Hg	Corr_HQ Pb	Corr_HQ Zn	Corr_HQ Ni	Corr_HQ Cd	Corr_HQ Cr	Norm_HQ_Co	HQ_Comb
1	0,016	0,022	-	0,059	0,043	0,008	0,043	0,009	-	0,19
2(Ref)	0,000	-	-	-	-	0,000	0,000	-	-	0,00
3	0,774	0,067	0,259	0,159	0,097	0,015	0,043	0,012	-	0,89
4	0,988	0,763	0,982	0,895	0,905	0,038	0,404	0,040	-	1,00
5	0,941	0,223	0,924	0,590	0,288	0,028	0,130	0,032	-	1,00
6	0,973	0,528	0,993	0,815	0,970	0,143	0,458	0,048	-	1,00
7	0,996	1,300	0,982	0,959	3,351	-	-	-	-	1,00
8	0,879	0,296	0,042	0,439	0,486	-	-	-	-	0,98
9	0,990	-	-	0,927	0,238	-	-	-	-	1,00
10	-	0,147	-	0,054	0,080	0,002	-	-	-	0,26
11	-	0,067	-	-0,027	- 0,034	-0,013	-	-	-	0,00
12	-	0,023	-	0,128	0,039	0,017	-	-	-	0,20
13	-	0,003	-	0,068	0,039	-0,010	-	-	-	0,10

Tabela 1- (continuação) Valores de HQ corrigido (HQ_Corr) para cada elemento em relação ao valor de referência do local e HQ combinado (HQ_Comb) de vários elementos para cada local

Local	Corr_HQ AS	Corr_HQ Cu	Corr_HQ Hg	Corr_HQ Pb	Corr_HQ Zn	Corr_HQ Ni	Corr_HQ Cd	Corr_HQ Cr	Norm_HQ_co	HQ_Comb
14	0,998	1,166	-	0,958	4,633	0,253	0,721	0,158	0,270	1,00
15	0,993	1,056	-	0,959	2,075	0,098	0,706	0,095	0,239	1,00
16	0,926	0,204	-	0,475	0,540	0,058	0,352	0,048	0,211	0,99
17	0,670	0,139	-	0,398	0,433	0,069	0,325	0,066	0,211	0,94
18	0,995	0,892	-	0,936	1,162	0,088	0,531	0,076	0,174	1,00
19	0,993	0,744	-	0,929	1,089	0,082	0,442	0,085	0,197	1,00
20	0,988	0,585	-	0,791	0,717	0,104	0,422	0,078	0,219	1,00
21	0,989	0,623	-	0,770	0,743	0,137	0,460	0,080	0,240	1,00
22	0,864	0,275	-	0,549	0,443	0,116	0,352	0,062	0,231	0,99
23	0,775	0,291	-	0,520	0,362	0,118	0,280	0,096	0,225	0,97
24	0,928	0,418	-	0,746	0,612	0,280	0,170	0,113	0,168	1,00
25	0,694	0,165	-	0,417	0,409	0,077	0,325	0,069	0,208	0,95
26	0,663	0,182	-	0,429	0,352	0,058	0,210	0,066	0,177	0,93
27	-	0,446	-0,008	0,340	0,333	0,076	0,525	0,096	-	0,90
28	-	0,539	0,107	0,423	0,538	0,090	0,605	0,134	-	0,97
29	-	0,399	0,384	0,401	0,735	0,036	0,101	0,083	-	0,95
30	-	0,124	-0,004	0,179	0,140	0,033	0,235	0,009	-	0,54
31	-	0,032	-0,049	0,124	0,016	-0,008	0,261	0,013	-	0,36
32	-	0,049		0,238	0,030	0,037	0,041	0,009	-	0,36
33	-	0,073	-0,003	0,111	0,084	0,024	0,041	0,001	-	0,29
34	-	0,179	0,477	0,289	0,309	0,030	0,041	0,025	-	0,81
35	-	0,311	0,682	0,483	0,456	0,092	0,330	0,122	-	0,97

Tabela 2 - Lista dos compostos aromáticos analisados nos solos.

Aromatic compounds		
Mono Aromatic Hydrocarbons	Phenols	PAHs
Benzene	Phenol	Naphthalene
Ethylbenzene	o-Cresol	Acenaphthylene
Toluene	m-Cresol	Acenaphthene
o-Xylene	p-Cresol	Fluorene
m/p-Xylene	Cresoles (sum)	Phenanthrene
Xylenes (sum)	2,4-Dimethylphenol	Anthracene
Styrene	2,5-Dimethylphenol	Fluoranthene
1,2,4-Trimethylbenzene	2,6-Dimethylphenol	Pyrene
1,3,5-Trimethylbenzene	3,4-Dimethylphenol	Benzo(a)anthracene
n-Propylbenzene	o-Ethylphenol	Chrysene
Isopropylbenzene	m-Ethylphenol	Benzo(b/k)fluoranthene
n-Butylbenzene	Thymol	Benzo(b)fluoranthene
sec-Butylbenzene	4-Ethyl/2,3 ; 3,5 Dimethylphenol	Benzo(k)fluoranthene
tert-Butylbenzene		Benzo(a)pyrene
p-Isopropyltoluene		Dibenzo(ah)anthracene
		Benzo(ghi)perylene
		Indeno(123cd)pyrene
		PAHs (sum 10 Dutch VROM)
		PAHs (sum 16 US EPA)

Tabela 3 - Lista de hidrocarbonetos halogenados analisados nos solos.

Halogenated hydrocarbons					
Volatile halogenated HC's	Chlorinated Benzenes	Chlorinated Phenols	PCB	Chloronitrobenzenes	Miscellaneous Chlor. HCs
Chloromethane	Monochlorobenzene	o-Chlorophenol	PCB 28	o/p-Chloronitrobenzene	2-Chlorotoluene
Dichloromethane	1,2-Dichlorobenzene	m-Chlorophenol	PCB 52	m-Chloronitrobenzene	4 -Chlorotoluene
Vinylchlorine	1,3-Dichlorobenzene	p-Chlorophenol	PCB 101	Monochloronitrobenzenes (sum)	C hlorotoluenes (sum)
1,1 Dichloroethene	1,4-Dichlorobenzene	Monochlorophenols (sum)	PCB 118	2,3 / 3,4-Dichloronitrobenzene	1-Chloronaphthalene
tr-1,2 Dichloroethene	Dichlorobenzenes (sum)	2,3-Dichlorophenol	PCB 138	2,3-Dichloronitrobenzene	
cis -1,2 Dichloroethene	1,2,3-Trichlorobenzene	2,4/2,5-Dichlorophenol	PCB 153	2,4-Dichloronitrobenzene	
Chloroethane	1,2,4-Trichlorobenzene	2,6-Dichlorophenol	PCB 180	2,5-Dichloronitrobenzene	
Trichlorofluoromethane	1,3,5-Trichlorobenzene	3,4-Dichlorophenol	PCB (sum 6)	3,4-Dichloronitrobenzene	
Trichloromethane (chloroform)	Trichlorobenzene (sum)	3,5-Dichlorophenol	PCB (sum 7)	3,5-Dichloronitrobenzene	
Tetrachloromethane (tetra)	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	Dichlorophenols (sum)		Dichloronitrobenzenes (sum)	
1,1 Dichloroethane	1,2,3,5/1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	2,3,4-Trichlorophenol			
1,2 Dichloroethane	Tetrachlorobenzenes (sum)	2,3,5 / 2,4,5-Trichlorophenol			
1,1,1-Trichloroethane	Pentachlorobenzene	2,3,5-Trichlorophenol			
1,1,2-Trichloroethane	Hexachlorobenzene	2,3,6-Trichlorophenol			
Trichloroethanes (sum)		2,4,5-Trichlorophenol			
1,1,1,2-Tetrachloroethane		2,4,6-Trichlorophenol			
1,1,2,2-Tetrachloroethane		3,4,5-Trichlorophenol			
Tetrachloroethanes (sum)		Trichlorophenols (sum)			
Trichloroethene		2,3,4,5-Tetrachlorophenol			
Tetrachloroethene		2,3,4,6/2,3,5,6-Tetrachlorophenol			
2,2-Dichloropropane		Tetrachlorophenols (sum)			
1,2-Dichloropropane		Pentachlorophenol			
1,3-Dichloropropane		4-Chloro-3-methylphenol			

Tabela 3- (Continuação) Lista de hidrocarbonetos halogenados analisados nos solos.

Halogenated hydrocarbons					
1,2,3-Trichloropropane					
1,1-Dichloropropylene					
cis 1,3-Dichloropropylene					
trans 1,3-Dichloropropylene					
1,3-Dichloropropylenes (sum)					
Bromomethane					
Bromochloromethane					
Dibromomethane					
1,2-Dibromoethane					
Tribromomethane (Bromoform)					
Bromodichloromethane					
Dibromochloromethane					
1,2-Dibromo-3- chloropropane					
Bromobenzene					

Tabela 4- Lista de pesticidas analisados nos solos

Pesticides			
Chlorine pesticides	Phosphor pesticides	Nitrogen pesticides	Miscellaneous pesticides
4,4-DDE	Azinphos-ethyl	Ametryne	Bifenthrin
2,4-DDE	A zinphos-methyl	Atrazine	Carbaryl
4,4-DDT	B romophos-ethyl	Cyanazine	Cypermethrin (A,B,C,D)
4,4-DDD/2,4-DDT	B romophos-methyl	Desmetryne	Deltamethrin
2,4-DDD	Chloropyrophos-ethyl	Prometryne	Linuron
DDT/DDE/DDD (sum)	Chloropyrophos-methyl	Propazine	Permethrin A
Aldrin	Cumaphos	Simazine	Permethrin B
Dieldrin	Demeton-S /Demeton-O (ethyl)	Terbutylazine	Permethrin (sum A +B)
Endrin	Diazinon	Terbutryne	Propachloor
Drins (sum)	Dichlorovos		Trifluralin
alfa-HCH	Disulfoton		
beta-HCH	Fenitrothion		
gamma-HCH	F enthion		
delta-HCH	Malathion		
HCH (sum)	Parathion-ethyl		
Alfa-endosulfan	Parathion-methyl		
A lfa-endosulfansulphate	Pyrazophos		
A lfa-chlordane	Triazophos		
G amma-chlordane			
C hlordanes (sum)			
Heptachlor			
Heptachloroepoxide			
Isodrin			
Hexachlorobutadiene			
Telodrin			
Tedion			

Tabela 5 - Parâmetros de caracterização geral das amostras de solo de Estarreja.

Amostra	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Condutividade (μS/cm)	%MO	%WHC
1	6,68	5,75	66,05	3,62	26,2
2	5,47	4,93	370,50	2,88	25,0
3	6,81	6,37	364,50	3,99	26,0
4	6,57	5,87	237,90	3,79	27,6
5	5,56	5,22	446,50	3,46	25,5
6	5,67	5,37	619,50	4,63	25,9
7	5,28	4,85	508,00	3,88	28,0
8	5,41	5,04	435,00	4,70	29,7
9	4,96	4,85	337,50	2,72	19,8
10	6,03	5,51	227,50	4,05	29,9
11	5,65	4,98	268,70	3,87	27,6
12	5,17	4,56	302,00	2,93	25,2
13	6,17	5,94	349,00	3,85	27,0
14	5,95	4,91	86,70	4,70	28,9
15	5,08	4,36	186,70	9,87	26,3
16	6,21	5,23	168,30	5,06	28,2
17	6,51	5,44	151,95	6,10	38,3
18	5,62	4,57	112,50	4,43	30,5
19	5,40	4,76	254,40	4,05	33,7
20	6,31	5,53	71,85	3,09	27,4
21	7,16	6,68	163,50	3,30	29,0
22	7,84	7,46	185,30	3,14	26,7
23	4,93	4,09	85,00	3,39	26,6
ref	5,20	3,97	30,70	1,75	19,8

Tabela 6 - Concentrações (mg/kg) dos elementos analisados nos solos de Estarreja.

Amostra	Hg	Li	Be	B	Na	Mg	Al	P	K
1	58	8,55	<0.75	<12.5	<100	671	4701	655	579
2	39	9,74	<0.75	<12.5	<100	716	4702	412	624
3	51	8,39	<0.75	<12.5	<100	718	4181	550	660
4	33	9,62	<0.75	<12.5	<100	871	4316	521	856
5	59	8,81	<0.75	<12.5	<100	688	4127	545	627
6	32	10,53	<0.75	<12.5	<100	839	4419	550	780
7	33	10,14	<0.75	<12.5	<100	801	4372	544	677
8	40	10,27	<0.75	<12.5	<100	842	4558	555	716
9	0,35	8,16	<0.75	<12.5	<100	628	3753	379	642
10	28	11,48	<0.75	<12.5	<100	915	4889	679	781
11	24	10,54	<0.75	<12.5	<100	838	4333	497	639
12	28	10,62	<0.75	<12.5	<100	768	5102	425	650
13	37	9,83	<0.75	<12.5	<100	896	4543	551	844
14	3	9,30	<0.75	<12.5	<100	702	4323	478	655
15		10,61	<0.75	<12.5	<100	748	4541	338	604
16	8,3	9,40	<0.75	<12.5	136	714	4424	554	646
17	2,8	13,73	<0.75	<12.5	<100	1143	5931	631	1168
18	29	6,50	<0.75	<12.5	<100	480	3046	379	486
19	2,4	14,87	<0.75	<12.5	117	1058	6533	347	667
20	0,66	14,12	<0.75	<12.5	<100	1058	4935	268	736
21	0,47	14,02	<0.75	<12.5	<100	1049	5183	312	715
22	1,1	11,84	<0.75	<12.5	<100	1117	4413	340	626
23	0,43	22	<1.0	4,1	<5.0	<5.0	7,7	37	614

Tabela 6(cont.) - Concentrações (mg/kg) dos elementos analisados nos solos de Estarreja.

Amostra	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1	1710	7,39	8,42	66,1	8943	2,4	5,5	175	352,2
2	1061	7,19	6,47	73,7	7509	2,1	4,7	133	267,6
3	2765	7,26	7,56	59,5	8669	2,1	4,7	167	287,2
4	1925	7,27	7,59	68,0	7677	2,0	5,2	139	242,4
5	1390	6,62	6,88	51,9	7285	1,7	4,5	124	235,8
6	1724	7,08	6,66	66,6	7075	2,0	4,8	121	258,8
7	1426	7,02	7,06	75,6	7462	2,4	5,3	133	304,2
8	1433	7,10	6,64	75,0	6772	2,3	5,6	119	323,5
9	694	5,16	5,02	67,0	4687	1,3	3,7	13	44,1
10	1880	7,67	7,09	74,2	7375	2,3	5,4	130	301,8
11	1423	6,98	6,46	81,4	6591	2,2	5,6	107	305,8
12	810	7,72	6,64	82,1	7774	2,7	5,1	133	276,1
13	1990	7,64	8,36	67,8	8014	2,1	5,0	136	214,9
14	1030	6,03	6,50	87,1	5576	1,4	4,3	20	64,0
15	785	6,32	7,53	81,2	5566	1,5	4,2	21	56,5
16	1248	5,91	5,57	93,4	5639	1,7	4,2	33	121,1
17	1967	7,94	7,19	144,7	7627	2,3	5,6	20	110,7
18	757	4,70	4,95	34,8	4759	1,1	3,4	61	107,2
19	1330	8,79	7,46	131,9	8300	2,7	6,6	25	122,4
20	1604	8,15	6,89	97,4	6861	2,2	5,3	16	75,3
21	3065	8,37	7,39	100,3	6997	2,2	5,5	15	72,3
22	6255	6,93	6,56	131,8	5881	1,8	5,7	15	70,2
23	406	6,14	4,96	51,6	5645	1,3	4,1	10	40,3

Tabela 6 (cont.) - Concentrações (mg/kg) dos elementos analisados nos solos de Estarreja.

Amostra	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb
1	1104,0	7,65	9,63	7,24	0,50	0,38	1,10	3,56	2,91
2	559,8	4,75	10,28	5,00	0,36	0,23	0,78	1,92	1,47
3	1079,1	8,57	9,61	8,46	0,45	0,41	0,82	3,53	3,53
4	585,6	4,31	11,12	6,27	0,51	0,27	0,71	2,36	2,27
5	848,5	8,19	9,31	6,65	0,38	0,31	0,67	3,01	2,93
6	489,1	6,45	11,16	6,69	0,39	0,28	0,74	2,47	2,34
7	643,1	8,51	10,25	7,41	0,38	0,37	0,95	3,21	4,13
8	406,9	5,89	10,39	6,69	0,35	0,25	0,93	2,21	2,01
9	12,4	<1.25	9,24	3,95	0,25	<0.10	<0.20	0,90	0,13
10	470,0	7,13	11,95	6,78	0,37	0,29	0,89	2,39	2,08
11	237,3	4,15	10,83	6,72	0,32	0,21	0,89	2,01	1,88
12	511,6	4,56	10,97	4,42	0,44	0,22	0,81	1,88	2,02
13	582,0	4,46	11,39	6,64	0,48	0,29	0,69	2,51	2,43
14	90,6	<1.25	10,31	5,31	0,32	<0.10	<0.20	1,01	0,28
15	76,8	<1.25	10,99	8,23	0,32	<0.10	<0.20	0,87	0,23
16	130,3	2,31	9,96	5,75	0,50	0,11	0,33	1,56	1,41
17	51,8	<1.25	13,91	8,53	0,44	<0.10	0,37	1,10	0,38
18	486,1	2,89	7,48	4,31	0,27	0,15	0,37	1,94	2,59
19	93,5	<1.25	12,52	7,66	0,49	<0.10	0,39	1,05	0,34
20	40,2	<1.25	13,65	5,51	0,28	<0.10	3,16	0,88	0,16
21	40,0	<1.25	13,23	6,42	0,33	<0.10	0,31	0,87	0,15
22	35,4	<1.25	11,13	14,20	0,26	<0.10	0,26	0,92	0,14
23	45,7	<1.25	11,12	2,69	0,35	<0.10	<0.20	0,72	0,24

Tabela 6 (cont.) - Concentrações (mg/kg) dos elementos analisados nos solos de Estarreja.

	Ba	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
1	257,8	<0.10	0,80	469,4	7,96	<6.25	1,22
2	119,7	<0.10	0,55	252,3	3,88	<6.25	0,99
3	332,0	<0.10	0,76	419,2	8,05	<6.25	1,06
4	147,3	<0.10	0,59	259,1	4,52	<6.25	0,97
5	258,4	<0.10	0,60	390,8	6,47	<6.25	1,04
6	144,9	<0.10	0,50	340,5	5,04	<6.25	1,01
7	232,2	<0.10	0,62	426,4	8,75	<6.25	1,03
8	143,3	0,12	0,52	281,0	4,99	<6.25	0,97
9	17,2	<0.10	<0.125	22,0	<0.5	<6.25	0,70
10	134,4	<0.10	0,52	355,8	5,16	<6.25	1,17
11	102,0	<0.10	0,48	230,5	3,58	<6.25	0,95
12	95,7	0,11	0,55	227,7	3,60	<6.25	0,96
13	178,0	<0.10	0,62	269,5	5,08	<6.25	1,02
14	32,8	0,12	0,17	33,8	<0.5	<6.25	0,88
15	36,7	<0.10	0,16	32,6	0,53	<6.25	0,89
16	88,0	<0.10	0,29	163,7	2,84	<6.25	0,79
17	63,9	<0.10	0,20	51,5	0,62	<6.25	1,07
18	113,2	<0.10	0,49	228,5	4,80	<6.25	0,80
19	49,9	<0.10	0,33	60,8	0,79	<6.25	1,08
20	23,3	<0.10	0,21	28,9	<0.5	<6.25	1,12
21	22,7	<0.10	0,21	26,6	<0.5	<6.25	1,14
22	23,3	<0.10	0,17	24,6	<0.5	<6.25	0,91
23	13,3	<0.10	0,15	23,5	<0.5	<6.25	0,78

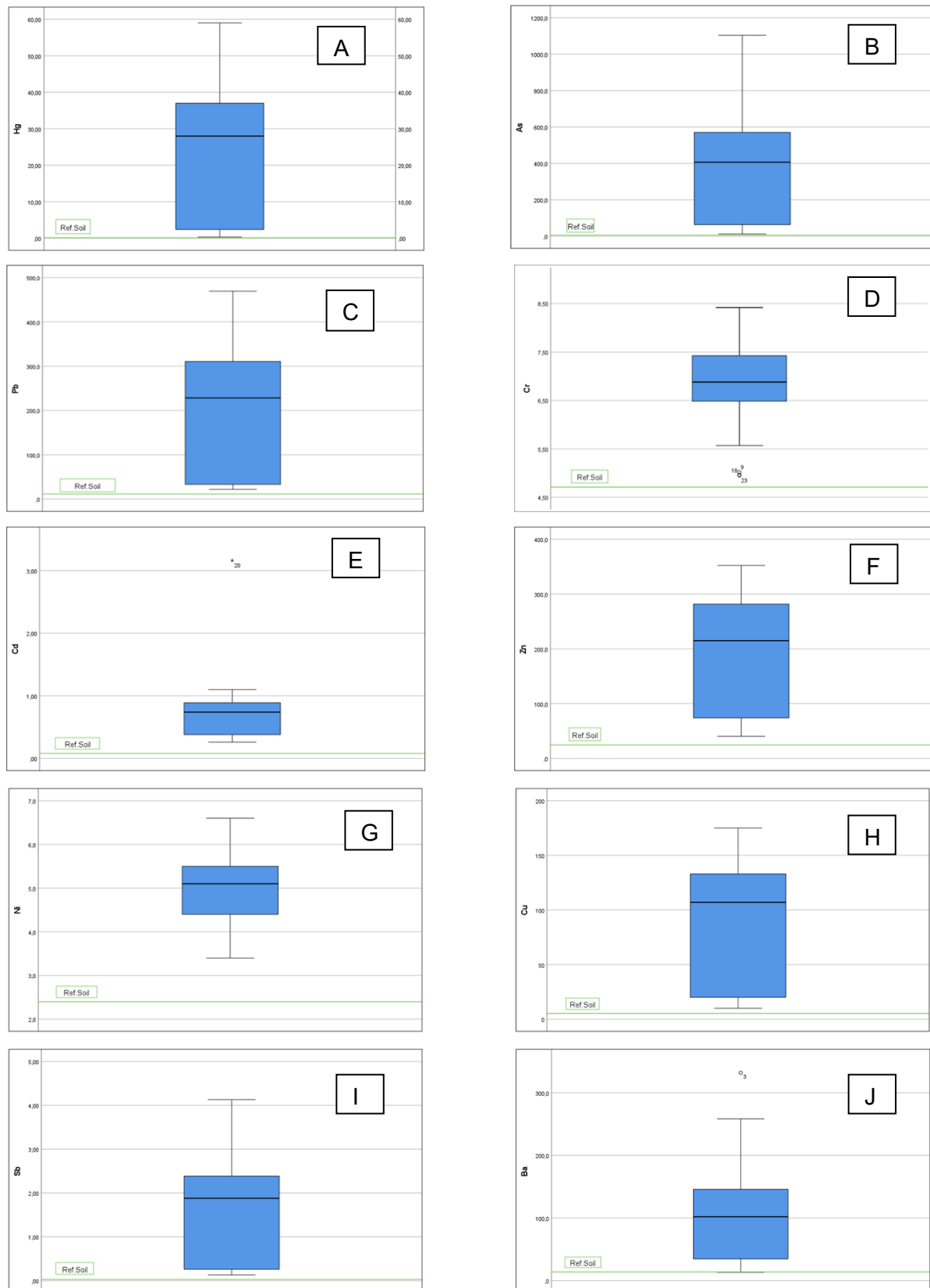


Fig. 1-Box-plots da distribuição das concentrações dos contaminantes Hg(A), As(B), Pb(C) Cr(D), Cd(E), Zn(F), Ni(G), Cu(H), Sb(I), e Ba(J) nas amostras de Estarreja e o valor do solo de Referência(verde).

Tabela 7 - Correlações de Spearman entre elementos analisados e as características químicas do solo. Valores de ρ superiores a 0,5 estão assinalados a negrito.

	pH	OM	EC	pH_KCl
Li	0,083	0,097	-0,129	0,102
Mg	0,356	0,144	-0,034	,433*
Al	0,169	0,026	-0,153	0,167
P	0,276	0,340	0,281	0,337
K	0,318	0,123	0,229	,452*
Ca	,829**	0,112	0,085	,922**
V	0,358	-0,220	-0,020	,422*
Cr	,425*	0,059	0,047	,502*
Mn	0,240	0,257	-0,234	0,142
Fe	0,309	-0,220	0,239	0,383
Co	0,130	-0,096	0,159	0,185
Ni	0,396	0,096	0,014	,439*
Cu	0,160	-0,089	,441*	0,230
Zn	0,115	-0,027	,460*	0,201
As	0,070	-0,086	,445*	0,117
Rb	0,268	0,096	-0,222	0,302
Sr	0,379	,522*	0,154	0,394
Mo	0,228	0,076	0,175	0,237
Sn	0,205	0,032	,507*	0,304
Sb	0,062	0,051	,439*	0,096
Ba	0,178	0,066	,535**	0,274
Tl	0,210	-0,182	,456*	0,307
Pb	0,135	0,074	,495*	0,222
U	,462*	-0,133	0,024	,530**
Hg	0,068	0,081	,493*	0,167
pH	1,000	0,126	-0,316	,917**
OM	0,126	1,000	-0,068	-0,026
EC	-0,316	-0,068	1,000	-0,045

Tabela 8 - Concentração, quociente de perigo (HQ), HQ normalizado e corrigido para os elementos selecionados; concentrações de background geológico para o local e valores de referência da APA; cálculo de HQ combinado para todos os elementos. Solos com risco presentes marcados a vermelho.

Amostra	As				Hg			
	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr
1	1104	100	0,990	0,985	58	32,2	0,970	1,00
2	559,8	50,9	0,981	0,970	39	21,7	0,956	1,00
3	1079	98,1	0,990	0,984	51	28,3	0,966	1,00
4	585,6	53,2	0,982	0,971	33	18,3	0,948	0,995
5	848,5	77,1	0,987	0,980	59	32,8	0,970	1,02
6	489,1	44,5	0,978	0,966	32	17,8	0,947	0,993
7	643,1	58,5	0,983	0,974	33	18,3	0,948	0,995
8	406,9	37,0	0,974	0,959	40	22,2	0,957	1,005
9	12,40	1,13	0,530	0,267	0,35	0,194	0,163	0,122
10	470,0	42,7	0,977	0,964	28	15,6	0,940	0,986
11	237,3	21,6	0,956	0,931	24	13,3	0,930	0,975
12	511,6	46,5	0,979	0,967	28	15,6	0,940	0,986
13	582,0	52,9	0,981	0,971	37	20,6	0,954	1,00
14	90,62	8,24	0,892	0,831	3	1,67	0,625	0,636
15	76,79	6,98	0,875	0,805				
16	130,3	11,8	0,922	0,879	8,3	4,61	0,822	0,855
17	51,83	4,71	0,825	0,727	2,8	1,56	0,609	0,618
18	486,1	44,2	0,978	0,965	29	16,1	0,942	0,988
19	93,53	8,50	0,895	0,836	2,4	1,33	0,571	0,576
20	40,20	3,65	0,785	0,665	0,66	0,367	0,268	0,240
21	40,0	3,64	0,784	0,664	0,47	0,261	0,207	0,172
22	35,40	3,22	0,763	0,630	1,1	0,611	0,379	0,363
23	45,70	4,15	0,806	0,698	0,43	0,239	0,193	0,156
Background	6,151	0,56	0,36		0,1	0,055	0,056	
APA	11				1,8			

Tabela 8 (cont.) - Concentração, quociente de perigo (HQ), HQ normalizado e corrigido para os elementos selecionados; concentrações de background geológico para o local e valores de referência da APA; cálculo de HQ combinado para todos os elementos. Solos com risco presentes marcados a vermelho.

Amostra	Cr				Ni			
	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr
1	8,420	0,05	0,05	0,02	5,465	0,04	0,04	0,02
2	6,468	0,04	0,04	0,01	4,699	0,04	0,03	0,02
3	7,557	0,05	0,05	0,02	4,748	0,04	0,04	0,02
4	7,594	0,05	0,05	0,02	5,178	0,04	0,04	0,02
5	6,884	0,04	0,04	0,01	4,476	0,03	0,03	0,02
6	6,657	0,04	0,04	0,01	4,771	0,04	0,04	0,02
7	7,062	0,04	0,04	0,01	5,281	0,04	0,04	0,02
8	6,644	0,04	0,04	0,01	5,587	0,04	0,04	0,02
9	5,022	0,03	0,03	0,00	3,741	0,03	0,03	0,01
10	7,089	0,04	0,04	0,01	5,424	0,04	0,04	0,02
11	6,465	0,04	0,04	0,01	5,602	0,04	0,04	0,02
12	6,638	0,04	0,04	0,01	5,104	0,04	0,04	0,02
13	8,364	0,05	0,05	0,02	5,046	0,04	0,04	0,02
14	6,503	0,04	0,04	0,01	4,294	0,03	0,03	0,01
15	7,535	0,05	0,05	0,02	4,197	0,03	0,03	0,01
16	5,570	0,03	0,03	0,01	4,186	0,03	0,03	0,01
17	7,189	0,04	0,04	0,01	5,602	0,04	0,04	0,02
18	4,952	0,03	0,03	0,00	3,409	0,03	0,03	0,01
19	7,465	0,05	0,04	0,02	6,602	0,05	0,05	0,03
20	6,888	0,04	0,04	0,01	5,300	0,04	0,04	0,02
21	7,392	0,05	0,04	0,02	5,536	0,04	0,04	0,02
22	6,557	0,04	0,04	0,01	5,668	0,04	0,04	0,02
23	4,965	0,03	0,03	0,00	4,055	0,03	0,03	0,01
Background	4,711	0,03	0,03		2,432	0,02	0,02	
APA	160				130			

Tabela 8 (cont.) - Concentração, quociente de perigo (HQ), HQ normalizado e corrigido para os elementos selecionados; concentrações de background geológico para o local e valores de referência da APA; cálculo de HQ combinado para todos os elementos. Solos com risco presentes marcados a vermelho.

Amostra	Cu				Zn			
	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr
1	175,5	0,97	0,49	0,48	352,2	1,0	0,51	0,47
2	132,7	0,74	0,42	0,41	267,6	0,79	0,44	0,40
3	167,5	0,93	0,48	0,47	287,2	0,84	0,46	0,42
4	139,4	0,77	0,44	0,42	242,4	0,71	0,42	0,37
5	123,8	0,69	0,41	0,39	235,8	0,69	0,41	0,37
6	120,7	0,67	0,40	0,38	258,8	0,76	0,43	0,39
7	133,4	0,74	0,43	0,41	304,2	0,89	0,47	0,43
8	118,6	0,66	0,40	0,38	323,5	0,95	0,49	0,45
9	12,76	0,07	0,07	0,04	44,14	0,13	0,11	0,05
10	129,6	0,72	0,42	0,40	301,8	0,89	0,47	0,43
11	106,6	0,59	0,37	0,35	305,8	0,90	0,47	0,44
12	132,7	0,74	0,42	0,41	276,1	0,81	0,45	0,41
13	135,9	0,76	0,43	0,41	214,88	0,63	0,39	0,34
14	20,20	0,11	0,10	0,07	63,97	0,19	0,16	0,10
15	21,45	0,12	0,11	0,08	56,53	0,17	0,14	0,08
16	33,33	0,19	0,16	0,13	121,1	0,36	0,26	0,21
17	19,78	0,11	0,10	0,07	110,7	0,33	0,25	0,19
18	61,30	0,34	0,25	0,23	107,2	0,32	0,24	0,18
19	25,45	0,14	0,12	0,10	122,4	0,36	0,26	0,21
20	15,91	0,09	0,08	0,05	75,28	0,22	0,18	0,12
21	15,17	0,08	0,08	0,05	72,29	0,21	0,18	0,12
22	15,32	0,09	0,08	0,05	70,23	0,21	0,17	0,11
23	9,808	0,05	0,05	0,02	40,29	0,12	0,11	0,04
Background	5,284	0,03	0,03		24,78	0,07	0,07	
APA	180				340			

Tabela 8 (cont.) - Concentração, quociente de perigo (HQ), HQ normalizado e corrigido para os elementos selecionados; concentrações de background geológico para o local e valores de referência da APA; cálculo de HQ combinado para todos os elementos. Solos com risco presentes marcados a vermelho.

amostra	Cd				Sb			
	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr
1	1,099	1,1	0,52	0,49	2,913	0,39	0,28	0,28
2	0,7779	0,78	0,44	0,39	1,472	0,20	0,16	0,16
3	0,8177	0,82	0,45	0,41	3,528	0,47	0,32	0,32
4	0,7146	0,71	0,42	0,37	2,266	0,30	0,23	0,23
5	0,6703	0,67	0,40	0,35	2,929	0,39	0,28	0,28
6	0,7384	0,74	0,42	0,38	2,342	0,31	0,24	0,23
7	0,9469	0,95	0,49	0,45	4,125	0,55	0,35	0,35
8	0,9335	0,93	0,48	0,44	2,014	0,27	0,21	0,21
9					0,1328	0,02	0,02	0,01
10	0,8942	0,89	0,47	0,43	2,076	0,28	0,22	0,21
11	0,8944	0,89	0,47	0,43	1,883	0,25	0,20	0,20
12	0,8130	0,81	0,45	0,40	2,019	0,27	0,21	0,21
13	0,6887	0,69	0,41	0,36	2,426	0,32	0,24	0,24
14					0,2785	0,04	0,04	0,03
15					0,2312	0,03	0,03	0,03
16	0,3286	0,33	0,25	0,19	1,414	0,19	0,16	0,16
17	0,3707	0,37	0,27	0,21	0,3771	0,05	0,05	0,04
18	0,3724	0,37	0,27	0,21	2,595	0,35	0,26	0,25
19	0,3942	0,39	0,28	0,23	0,3403	0,05	0,04	0,04
20	3,1613	3,16	0,76	0,74	0,1566	0,02	0,02	0,02
21	0,3127	0,31	0,24	0,18	0,1514	0,02	0,02	0,02
22	0,2620	0,26	0,21	0,14	0,1364	0,02	0,02	0,01
23					0,2411	0,03	0,03	0,03
Background	0,07930	0,08	0,07		0,03062	0,00	0,00	
APA	1				7,5			

Tabela 8 (cont.) - Concentração, quociente de perigo (HQ), HQ normalizado e corrigido para os elementos selecionados; concentrações de background geológico para o local e valores de referência da APA; cálculo de HQ combinado para todos os elementos. Solos com risco presentes marcados a vermelho.

	Ba				Pb				Riscos combinados
Amostra	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr	Concentração (mg/kg)	Risco HQ	HQ Norm	HQ Corr	0,5<Risco<1
1	257,8	0,66	0,40	0,38	469,4	10,43	0,91	0,89	1,0
2	119,7	0,31	0,23	0,21	252,3	5,61	0,85	0,81	1,0
3	332,0	0,85	0,46	0,44	419,2	9,32	0,90	0,88	1,0
4	147,3	0,38	0,27	0,25	259,1	5,76	0,85	0,81	0,99
5	258,4	0,66	0,40	0,38	390,8	8,69	0,90	0,87	1,0
6	144,9	0,37	0,27	0,24	340,5	7,57	0,88	0,85	0,99
7	232,2	0,60	0,37	0,35	426,4	9,48	0,90	0,88	0,99
8	143,3	0,37	0,27	0,24	281,0	6,25	0,86	0,83	1,0
9	17,22	0,04	0,04	0,01	22,0	0,49	0,33	0,16	0,99
10	134,4	0,34	0,26	0,23	355,8	7,91	0,89	0,86	0,99
11	102,0	0,26	0,21	0,18	230,5	5,12	0,84	0,80	0,99
12	95,75	0,25	0,20	0,17	227,7	5,06	0,83	0,79	0,99
13	178,0	0,46	0,31	0,29	269,5	5,99	0,86	0,82	1,0
14	32,80	0,08	0,08	0,04	33,78	0,75	0,43	0,28	0,99
15	36,72	0,09	0,09	0,05	32,58	0,72	0,42	0,27	0,99
16	87,99	0,23	0,18	0,15	163,7	3,64	0,78	0,73	0,99
17	63,87	0,16	0,14	0,11	51,51	1,14	0,53	0,41	0,99
18	113,21	0,29	0,22	0,20	228,5	5,08	0,84	0,79	0,99
19	49,86	0,13	0,11	0,08	60,85	1,35	0,57	0,47	0,99
20	23,26	0,06	0,06	0,02	28,91	0,64	0,39	0,24	0,99
21	22,73	0,06	0,06	0,02	26,56	0,59	0,37	0,21	0,99
22	23,31	0,06	0,06	0,02	24,56	0,55	0,35	0,19	0,99
23	13,33	0,03	0,03	0,00	23,48	0,52	0,34	0,18	0,99
Background	13,95	0,04	0,03		11,46	0,25	0,20		
APA	390				45				