

Determinação dos teores de Ca, Mg, Mn, Ni e Cr em plantas, solos e leites provenientes do Sítio de Morais

Ana Maria Martins

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de
Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Qualidade e
Segurança Alimentar*

Orientado por
Prof. Doutora Elsa Ramalhosa
Prof. Doutora Marina Castro

**Bragança
2012**

Agradecimentos

Esta dissertação de mestrado é o resultado de muitas horas de trabalho, e a sua concretização só foi possível graças à colaboração e ao contributo, de forma direta ou indireta, de várias pessoas e do Instituto Politécnico de Bragança, às quais gostaria de exprimir o meu agradecimento e profundo reconhecimento, por me ajudarem a concluir mais uma etapa da minha vida.

Às minhas orientadoras Professora Doutora Elsa Ramalhosa e Professora Doutora Marina Castro, por me terem sugerido este tema de tese e pela oportunidade de trabalhar num assunto tão interessante, por serem exemplos de profissionalismo a seguir, pelo incentivo, pela ajuda indispensável na recolha e tratamento das amostras, pela paciência, por todo o conhecimento transmitido, pela revisão crítica do texto, esclarecimentos, opiniões e sugestões, pela cedência e indicação de alguma bibliografia relevante para a temática em análise, pelos oportunos conselhos, pela acessibilidade, cordialidade, simpatia demonstradas, pela amizade e apoio em todos os momentos.

Aos professores do Curso de Engenharia Alimentar e do Curso de Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar pelos ensinamentos e aprofundamentos de conhecimentos científicos para o trabalho e para a vida.

À Céu Fidalgo, técnica do laboratório de Agrobiotecnologia do Departamento de Produção e Tecnologia Vegetal, pela preciosa ajuda na lavagem do material, tratamento das amostras, pela disponibilidade em ajudar e pela amizade.

À Marta Magalhães e ao Ricardo pela amizade e por estarem sempre prontos a ajudar.

À técnica do laboratório de solos, Dra. Rita Diz, pela ajuda nas digestões das amostras e às técnicas da ESTIG, Dra.s Paula Plasencia Matos, do Laboratório de Química Analítica, e Maria João Afonso, do Laboratório de Processos Químicos, na realização das análises químicas, pela grande paciência na realização das mesmas.

Ao Eng. Daniel Saraiva, Técnico do Departamento de Ambiente e Recursos Florestais da ESA, pela ajuda nas recolhas das amostras e aos Pastores pela disponibilidade e por contribuírem com as amostras necessárias a realização do presente trabalho.

À Marta Fonte, Ana Luísa e Helena Fernandes pelos conselhos, apoio, incentivo e amizade.

Por último, mas não menos importante, aos meus pais e ao meu namorado, pelo apoio e compreensão inestimáveis, pelos diversos sacrifícios suportados e pelo constante encorajamento.

A todos, enfim, reitero o meu apreço e a minha eterna gratidão, pelo apoio e amizade de que sempre fui rodeada.

Índice

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Solos ultrabásicos.....	14
1.2. Benefícios e malefícios dos metais Ca, Mg, Mn, Cr e Ni.....	14
2. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	16
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1. RECOLHA DAS AMOSTRAS.....	17
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
3.2.1. Solos.....	25
3.2.2. Plantas.....	25
3.2.3. Leites.....	25
3.3. DETERMINAÇÃO DO pH E DOS TEORES DE HUMIDADE E MATÉRIA ORGÂNICA NOS SOLOS.....	26
3.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE Ca, Mg, Mn, Ni e Cr NAS DIFERENTES MATRIZES.....	27
3.4.1. Lavagem do material.....	27
3.4.2. Digestões das amostras de solos, plantas e leites.....	27
3.4.3. Determinações analíticas do teor de metais por espectrofotometria de absorção atômica com chama.....	29
3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA AOS RESULTADOS OBTIDOS.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. Caracterização dos pastores.....	31
4.1.1. Percursos de pastoreio e regime alimentar dos rebanhos.....	31
4.2. Caracterização físico-química e avaliação dos teores em metais nas amostras recolhidas.....	33
4.2.1. Solos.....	33
4.2.2. Plantas.....	45
4.2.3. Leites.....	56
5. CONCLUSÃO.....	66
6. BIBLIOGRAFIA.....	67

Índice de Tabelas

Tabela 1: Plantas analisadas em cada um dos locais amostrados para cada pastor na 1ª e 2ª Recolhas.....	23
Tabela 2: Proveniência dos leites analisados por pastor.....	24
Tabela 3: Gama de concentrações (mg/L) e comprimentos de onda (nm) usados na determinação do Ca, Mg, Mn, Cr e Ni nas amostras de solos, plantas e leites.....	29
Tabela 4 (A): Recursos alimentares (%) que constituíram a base das dietas no outono.....	32
Tabela 4 (B): Recursos alimentares (%) que constituíram a base das dietas no inverno.....	33
Tabela 5: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr, e Ni determinados nos solos amostrados na 1ª e 2ª Recolhas.....	38
Tabela 6: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr, e Ni determinadas nos solos por pastor na 1ª Recolha.....	39
Tabela 7: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr, e Ni determinados nos solos por pastor na 2ª Recolha.....	40
Tabela 8: Valores dos quocientes Ca/Mg determinados na 1ª e 2ª Recolhas, por pastor.....	45
Tabela 9: Valores de percentagens de recuperação (%) dos metais analisados, para o material de referência.....	45
Tabela 10: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca e Mg (mg/g) e de Mn, Cr e Ni (µg/g) determinados nas plantas amostradas na 1ª e 2ª Recolhas.....	46
Tabela 11: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca e Mg (mg/g) e de Mn, Cr e Ni (µg/g) por pastor na 1ª Recolha.....	48
Tabela 12: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca e Mg (mg/g) e de Mn, Cr e Ni (µg/g) por pastor, na 2ª Recolha.....	48

Tabela 13: Coeficientes de correlação de Spearman encontrados entre as concentrações de metais determinadas nos solos e plantas.....	56
Tabela 14: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100ml) determinadas nos leites amostrados na 1ª e 2ª Recolhas.....	57
Tabela 15: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) por pastor para a 1ª Recolha.....	58
Tabela 16: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) por pastor para a 2ª Recolha.....	60
Tabela 17: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) determinadas em leites de caprinos por idade dos animais na 1ª Recolha.....	64
Tabela 18: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) determinadas em leites de ovinos por idade dos animais na 1ª Recolha.....	64
Tabela 19: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) determinadas em leites de caprinos por idade dos animais na 2ª Recolha.....	64
Tabela 20: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) determinadas em leites de ovinos por idade dos animais na 2ª Recolha.....	64

Índice de Figuras

Figura 1: Área referente à freguesia de Morais.....	13
Figura 2: Localidade de Morais.....	13
Figuras 3: Fotografias da vegetação recolhida em cada local, na 1ª Recolha.....	19
Figuras 4: Fotografias da vegetação recolhida em cada local, na 2ª Recolha.....	23
Figura 5: Percurso realizado pelos pastores de caprinos.....	31
Figura 6: Percurso realizado pelos pastores de ovinos.....	32
Figura 7: Valores médios de pH em H ₂ O para os solos analisados por local, pastor e recolha.....	34
Figura 8: Valores médios de pH em KCl para os solos analisados por local, pastor e recolha.....	35
Figura 9: Teores de humidade (%) determinados nos solos amostrados por local, pastor e recolha.....	37
Figura 10: Gráficos de extremos e quartis das concentrações de Ca e Mg (mg/g), e Mn, Cr e Ni (µg/g), determinadas nos solos em função do pastor e da recolha efetuada.....	39
Figura 11: Concentrações de Ca (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	40
Figura 12: Concentrações de Mg (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	41
Figura 13: Concentrações de Mn (µg/g) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	42
Figura 14: Concentrações de Cr (µg/g) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	43
Figura 15: Concentrações de Ni (µg/g) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	44

Figura 16: Gráficos de extremos e quartis das concentrações de Ca e Mg (mg/g), e de Mn, Cr e Ni (µg/g) em função do pastor e para a 1 ^a e 2 ^a Recolhas.....	47
Figura 17: Concentrações de Ca (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	49
Figura 18: Concentrações de Mg (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	50
Figura 19: Concentrações de Mn (µg/g) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	51
Figura 20: Concentrações de Cr (µg/g) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	52
Figura 21: Concentrações de Ni (µg/g) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	53
Figura 22: Análise das componentes principais obtidas a partir das concentrações de metais nos solos para os seis pastores estudados. Os fatores da ACP explicam 83,1% da variância total.....	55
Figura 23: Gráficos de extremos e quartis das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) em função do Pastor para a 1 ^a e 2 ^a Recolhas.....	58
Figura 24: Concentrações de Ca (mg/100 ml) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	59
Figura 25: Concentrações de Mg (mg/100 ml) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	61
Figura 26: Concentrações de Mn (µg/100 ml) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.....	63

RESUMO

O presente trabalho enquadra-se num estudo de valorização ambiental do Monte de Morais, intitulado “Percorra Milhões de anos Geológicos nos 12878 ha do Sítio de Morais”, protocolado entre a Escola Superior Agrária e a Câmara Municipal de Macedo de Cavaleiros. Do ponto de vista geológico, Morais tem características únicas no que se refere à sua litologia, caracterizando-se pela presença de solos serpentínicos. Estes solos podem apresentar níveis elevados de metais pesados, designadamente de Crómio (Cr), Níquel (Ni) e razões de Cálcio/Magnésio (Ca/Mg) baixas. Estas características geram limitações à produtividade primária e podem colocar em causa a qualidade e segurança dos produtos alimentares produzidos nesta região.

No presente trabalho pretendeu-se avaliar a presença de metais em solos, plantas e leites recolhidos no território pastoreado de seis rebanhos (três de ovinos e três de caprinos) na freguesia de Morais. Para tal, realizaram-se dois períodos de amostragem, outono e inverno. Em cada um deles foram amostrados quatro locais por pastor, num total de 48 solos e 48 plantas. Em simultâneo, recolheram-se 42 leites de animais de diferentes idades. Nas amostras foram determinados os teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni.

Em relação aos solos, o pH determinado em água variou entre 4,53 e 6,70 nas duas recolhas, tendo-se verificado que a maioria (56%) era muito ácido. Relativamente aos metais, observaram-se algumas diferenças nos teores determinados nos solos nas duas recolhas efetuadas, designadamente nos teores em Ca (0,02 a 1,55% - 1ª Recolha; 0,98 a 2,21% - 2ª Recolha) e Mg (0,01 a 2,88% - 1ª Recolha; 0,06 a 1,57% - 2ª Recolha). Já o Mn variou entre 145 e 2023 µg/g. Relativamente aos níveis de Cr e Ni, os pastores PC1 e PO3 destacaram-se dos restantes, tendo sido aqueles que apresentaram as maiores concentrações em ambas as recolhas (Cr: 23 a 1007 µg/g; Ni: 63 a 1629 µg/g).

Relativamente às plantas, só foram detetadas diferenças significativas entre as duas recolhas para o Mg. Os restantes metais variaram entre 0,01 e 1,79% para o Ca, e 1,65 e 788 µg/g para o Mn, tendo os maiores valores de crómio sido obtidos para o pastor PO3, em ambas as recolhas. Já em termos de Ni, as concentrações mais elevadas foram observadas no pastor PC1. Estes resultados estão relacionados com os locais de pastoreio destes rebanhos que coincidem com as zonas de maior concentração de solos serpentínicos.

Foram encontradas correlações significativas entre o Ni e o Mg (0,833) determinados nos solos, bem como entre o Ni e o Cr (0,836), o que é característico de solos serpentínicos. Em relação às plantas, o coeficiente de correlação mais elevado (0,712) foi observado entre as concentrações de Ni e Mg, seguido do Ni e o Cr (0,548). Simultaneamente, observou-se uma correlação positiva (0,556) entre os teores de Ni nas plantas e solos.

Relativamente aos leites, os teores de Ca, Mg e Mn foram idênticos aos referidos na literatura para leites de caprinos e ovinos. Já em termos de Cr e Ni, não foi possível determinar os seus teores, uma vez que foram sempre inferiores aos limites de deteção (17 e 58 $\mu\text{g}/100\text{ mL}$, respetivamente) da técnica analítica usada.

ABSTRACT

This work was included in a project with the aim of environmental valorization of Morais site, entitled "Browse millions of geological years in the 12 878 ha of Morais site". This project involved the Agriculture School of Bragança and the Chamber of Macedo de Cavaleiros. From the geological aspect, Morais has unique features with respect to its lithology, characterized by the presence of serpentinite soils. These soils may exhibit high levels of heavy metals, including chromium (Cr), nickel (Ni) and low ratios of Calcium/Magnesium (Ca/Mg). These characteristics reduce the primary productivity and may affect the quality and safety of food products produced in this region.

The main goal of this study was to evaluate the presence of metals in soils, plants and milk of six flocks (three of sheep and three of goats) in the Morais site. Two sampling periods, autumn and winter, were performed. Four sites were sampled for each shepherd, in a total of 48 soils and 48 plants. Simultaneously, 42 milks were collected from animals of different ages. Ca, Mg, Mn, Cr and Ni were determined in all samples.

Regarding soil, the pH determined in water varied between 4.53 and 6.70 in the two sampling campaigns, being found that 56% of the soils were very acidic. For Ca and Mg, differences in their levels were determined in the soils in the two sampling campaigns, namely on Ca (0.02 to 1.55% - autumn; 0.98 to 2.21% - winter) and Mg (0.01 to 2.88% - autumn; 0.06 to 1.57% - winter). Regarding Mn, it ranged between 145 and 2023 $\mu\text{g/g}$. The higher concentrations of Cr and Ni were found for the shepherds PC1 and PO3 (Cr: 23-1007 $\mu\text{g/g}$ and Ni: 63-1629 $\mu\text{g/g}$).

Concerning plants, significant differences were only detected for Mg on the two sampling campaigns. The other metals ranged between 0.01 and 1.79% for Ca and 1.65 and 788 $\mu\text{g/g}$ for Mn. The highest values of Cr were determined on the shepherd PO3 on both seasons. In terms of Ni, the highest concentrations were observed in shepherd PC1. These results are related with the fact that the trails of these flocks cross the area with the greatest concentration of serpentinite soils.

In soils significant correlations between Ni and Mg (0.833) and between Ni and Cr (0.836) were determined, which is a characteristic of serpentinite soils. In relation to plants, the highest correlation coefficient (0.712) was observed between Ni and Mg

concentrations, followed by Ni and Cr (0.548). Simultaneously, there was a positive correlation (0.556) between Ni contents determined on plants and soils.

For milk, the concentrations of Ca, Mg and Mn were similar to those reported in the literature for goat and sheep milks. In terms of Cr and Ni, it was not possible to determine their concentrations, since they were always below the detection limits of the analytical technique used.

1. INTRODUÇÃO

A freguesia de Morais fica situada no concelho de Macedo de Cavaleiros e no distrito de Bragança. Geograficamente apresenta-se na margem direita do rio Sabor e dista da sede de concelho, a cidade de Macedo de Cavaleiros, cerca de 18 Kms. A freguesia de Morais é constituída pelas localidades de Morais, Sobreda e Paradinha de Besteiros, identificadas na Figura 1, com uma área total de 5280 ha e uma população de 709 habitantes (<http://morais.jfreguesia.com/v2/index.php>). A Figura 2 apresenta uma vista geral sobre a localidade de Morais.



Figura 1: Área referente à freguesia de Morais
Fonte: www.cm-macedodecavaleiros.pt

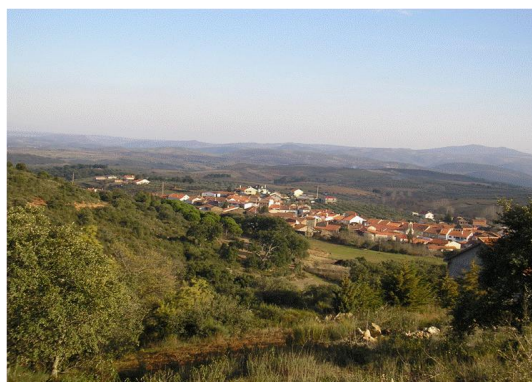


Figura 2: Localidade de Morais

Em relação à geologia, a zona de Morais é conhecida como o “Umbigo do Mundo”, por apresentar um maciço com características geológicas que explicam o processo de formação do planeta. No Maciço de Morais encontra-se bem representada uma cadeia orogénica com um continente, um oceano de premeio e outro continente, o que corresponde ao início de um ciclo geológico, no qual o oceano fecha dando lugar à colisão dos dois continentes, chamado de “super continente”, o qual se dividiu posteriormente nos cinco continentes que conhecemos atualmente (http://www.brigantia.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=138&Itemid=43). O Maciço de Morais é formado por serpentinitos com rochas ultrabásicas, estas com características particulares.

1.1. Solos ultrabásicos

Os solos ultrabásicos ou serpentíníticos são solos com origem em rochas ultrabásicas magnesianas, tais como, serpentíníticas e peridotitos, cujas características únicas são muito seletivas para a vida vegetal. A composição química destes solos é geralmente caracterizada por altos teores em magnésio (Mg), crómio (Cr), níquel (Ni) e cobre (Cu), dando frequentemente origem a solos pobres para o crescimento das plantas devido a problemas de nutrição e toxicidade (<http://www.ufrgs.br/agronomia/materiais/LuizFernandoSpinelliPinto1994.pdf>). Um défice em macronutrientes como o cálcio (Ca), azoto (N), fósforo (P) e potássio (K), as baixas razões de Ca/Mg e elevadas concentrações de manganês (Mn), Ni, Cr e Cu, pode provocar um fraco crescimento nas plantas (Fernández *et. al.*, 1999).

Acerca dos solos serpentíníticos de Morais, os fatores que mais condicionam o crescimento e reprodução das plantas são, presumivelmente, o alto teor em Ni, a elevada relação Mg/Ca, a baixa disponibilidade para as plantas de N, P, K e Ca, e ainda, a acentuada escassez de água no verão (<http://morais.ubiwhere.com/?p=125>).

Um estudo realizado por Lázaro *et al.* (2006), sobre fitoquímica na área de Trás-os-Montes, indica que muitos dos solos da zona de Bragança derivam de rochas ultrabásicas (principalmente peridotitos), com matriz bastante serpentinizada. Estes autores também referem que a contaminação do solo por metais pesados é uma preocupação mundial e que a fonte de contaminação pode ser de origem humana (resíduos industriais e agrícolas) e de processos geoquímicos naturais. Ao contrário dos poluentes orgânicos, os metais não são biodegradados, nem mobilizados, permanecendo por milhões de anos no solo, tendo um efeito cumulativo.

1.2. Benefícios e malefícios dos metais Ca, Mg, Mn, Cr e Ni

O Ca é um metal de extrema importância na nutrição humana, sendo necessário para a formação dos tecidos e ossos. A carência deste elemento pode induzir um atraso no desenvolvimento, apetite desregulado e raquitismo (Belewu *et. al.*, 2002). O Mg é essencial para a fixação correta do cálcio no organismo. Nos humanos a deficiência em

Mg pode causar ansiedade, depressão, espasmos, transtornos motores, anemia, anorexia, mãos e pés gelados, perturbação da pressão sanguínea (tanto hipertensão, como hipotensão), insônia, irritabilidade, náuseas, fraqueza e tremores musculares, nervosismo, desorientação e endurecimento das artérias e calcificação das cartilagens, bem como das articulações e válvulas cardíacas (<http://www.tuasaude.com/magnesio/>). A sua carência pode ainda causar descalcificação nos ossos (osteoporose) (<http://www.alimentosricos.com/magnesio/>). Pelo contrário, a ingestão em excesso pode causar rubor facial, hipotensão, fraqueza muscular, náuseas, insuficiência respiratória, boca seca e sede crônica (<http://www.nutricaoemfoco.com/2008/11/01/magnesio/>).

Os metais Mn, Cr e Ni são minerais essenciais para a vida (em pequenas concentrações) e estão envolvidos em diferentes processos metabólicos (Florea *et al.*, 2006). Segundo Swenson (1984), citado por Domingues *et al.* (2001), o Mn pode estar envolvido na regulação parcial da fosforilação oxidativa (*in vitro*) ao nível das mitocôndrias. A exposição a elevadas concentrações de Mn está associada a prejuízos neurológicos e neuromusculares, a distúrbios emocionais e mentais, infertilidade masculina, defeitos de nascença e no desenvolvimento ósseo (Ogabiela *et al.*, 2011)

O Cr é essencial para o ciclo metabólico da glucose, visto ser o responsável por estimular a atividade da insulina no corpo e, também, por ajudar a controlar os níveis de colesterol, sendo a dose diária recomendada como aceitável de 50 a 200 µg/dia (Ogabiela *et al.*, 2011)

Em relação ao Ni presente nos solos e plantas, Miranda *et al.* (2009) referem que este metal pode afetar a função de ruminar nos animais. O Ni em pequenas quantidades é necessário para produzir glóbulos vermelhos no sangue. Contudo, em elevadas quantidades pode causar uma diminuição de peso, irritação da pele e problemas cardíacos (Ogabiela *et al.*, 2011).

2. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho enquadra-se num estudo de valorização ambiental do Monte de Morais, intitulado “*Percorra Milhões de anos Geológicos nos 12878 ha do Sítio de Morais*”, protocolado entre a Escola Superior Agrária (ESA) e a Câmara Municipal de Macedo de Cavaleiros. Devido ao facto do Monte de Morais encerrar valores florísticos e geológicos únicos à escala nacional e muito relevantes à escala europeia ou mundial, esta singularidade confere a este território elevado potencial de desenvolvimento turístico centrado nos valores naturais. É neste contexto que surgiu este projeto de desenvolvimento e valorização ambiental cujos estudos de base têm vindo a ser desenvolvidos pela ESA.

Entre esses estudos de base, existe um ligado à saúde pública, no qual se pretende avaliar a presença de metais provenientes das rochas ultrabásicas em bens e produtos consumidos pela população local. O presente trabalho vem nesse seguimento, tendo sido os objetivos específicos os seguintes:

- Proceder à caracterização físico-química de amostras de solos, plantas e leites colhidas no Sítio de Morais;
- Avaliar as concentrações em Ca, Mg, Mn, Ni e Cr nessas amostras por espectrofotometria de absorção atómica com chama;
- Avaliar o grau de contaminação de solos e plantas recolhidos em diversos locais da freguesia de Morais;
- Avaliar o teor de metais em leites de animais que pastoreiam na localidade de Morais e inferir sobre a sua qualidade;
- Encontrar correlações entre os parâmetros determinados.

3. MATERIAL E MÉTODOS









3.1. RECOLHA DAS AMOSTRAS




Para a elaboração do presente trabalho foram efetuadas duas recolhas de solos, plantas e leites, tendo a primeira ocorrido nos meses de setembro e outubro de 2010, e a segunda, nos meses de janeiro e fevereiro de 2011. O estudo contou com a disponibilidade de seis pastores, residentes no sítio de Morais, os quais permitiram a recolha de amostras de solos e plantas, em quatro locais distintos dos percursos normalmente pastoreados pelos animais, tendo também permitido a recolha de leites de alguns animais com idades distintas, entre um ano até 8 anos de idade. Dos seis pastores estudados, três dedicam-se à produção de cabras e os outros três a ovelhas.

A determinação das zonas de pastoreio foi feita através do acompanhamento trimestral dos seis rebanhos com GPS. Foram inventariados os percursos de pastoreio e o conjunto de usos do solo atravessados e pastoreados pelo gado. Este inventário prévio permitiu conhecer com precisão os locais de alimentação dos rebanhos estudados.

De referir que os locais de recolha de amostras de solos e de plantas foram escolhidos tendo em conta a alimentação dos animais, tendo sido previamente determinadas as percentagens de consumo de cada espécie vegetal, incidindo a amostragem posterior sempre nas mais frequentes.

A recolha de amostras abrangeu um total de 48 amostras de solos, 48 amostras de plantas e 42 de leites. Durante a recolha das amostras foram tiradas algumas fotografias dos locais pastoreados, as quais se mostram a seguir nas Figuras 3 e 4, agrupadas por recolha. Estas fotografias são elucidativas da vegetação colhida em cada local, no momento exato da recolha.

1ª Recolha	
Pastor de Caprinos 1	
<p>Local 1</p> <p><i>Sorgo</i></p> 	<p>Local 2</p> <p><i>Azinhiera</i></p> 
<p>Local 3</p> <p><i>Azinhiera</i></p> 	<p>Local 4</p> <p><i>Azinhiera</i></p> 
Pastor de Caprinos 2	
<p>Local 1</p> <p><i>Sorgo</i></p> 	<p>Local 2</p> <p><i>Azinhiera</i></p> 
<p>Local 3</p> <p><i>Azinhiera</i></p> 	<p>Local 4</p> <p><i>Sorgo</i></p> 

Pastor de Ovinos 2	
<p>Local 1</p> <p><i>Lameiro</i></p> 	<p>Local 2</p> <p><i>Azeitona</i></p> 
<p>Local 3</p> <p><i>Sorgo</i></p> 	<p>Local 4</p> <p><i>Azeitona</i></p>

Figuras 3: Fotografias da vegetação recolhida em cada local, na 1ª Recolha.

2ª Recolha

Pastor de Caprinos 1 (PC1)

Local 1

Genista



Local 2

Azinhiera



Local 3

Esteva



Local 4

Azinhiera



Pastor de Caprinos 2 (PC2)

Local 1









Giesta Branca











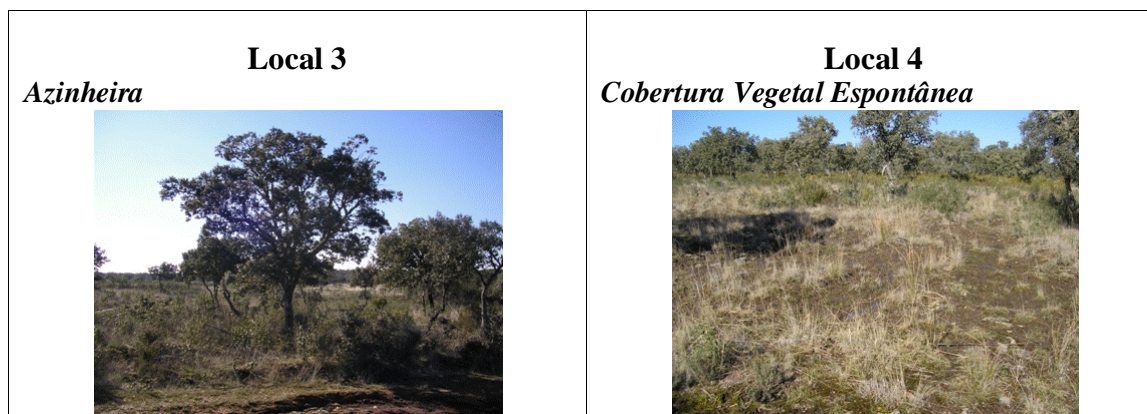
Local 2

Giesta Amarela



<p style="text-align: center;">Local 3 <i>Cobertura Vegetal Espontânea</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 4 <i>Azinhreira + Olival</i></p> 
Pastor de Caprinos 3 (PC3)	
<p style="text-align: center;">Local 1 <i>Giesta Branca</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 2 <i>Esteva</i></p> 
<p style="text-align: center;">Local 3 <i>Azinhreira</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 4 <i>Folhas de Oliveira</i></p> 
Pastor de Ovinos 1 (PO1)	
<p style="text-align: center;">Local 1 <i>Folhas de Oliveira</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 2 <i>Cobertura Vegetal Espontânea</i></p> 

<p style="text-align: center;">Local 3 <i>Cobertura Vegetal Espontânea</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 4 <i>Restolho</i></p> 
Pastor de Ovinos 2 (PO2)	
<p style="text-align: center;">Local 1 <i>Giesta Branca</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 2 <i>Cobertura Vegetal Espontânea</i></p> 
<p style="text-align: center;">Local 3 <i>Cobertura Vegetal Espontânea</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 4 <i>Restolho</i></p> 
Pastor de Ovinos 3 (PO3)	
<p style="text-align: center;">Local 1 <i>Cobertura Vegetal Espontânea</i></p> 	<p style="text-align: center;">Local 2 <i>Lameiro</i></p> 



Figuras 4: Fotografias da vegetação recolhida em cada local, na 2ª Recolha.

A Tabela 1 evidencia quais as amostras de plantas que foram recolhidas na 1ª e na 2ª Recolhas.

Tabela 1: Plantas analisadas em cada um dos locais amostrados para cada pastor na 1ª e 2ª Recolhas.

Animais	Pastor	Solos	Plantas Analisadas na 1ª Recolha (Setembro/Outubro 2010)	Plantas Analisadas na 2ª Recolha (Janeiro/Fevereiro 2011)
Cabras	PC1	1	Sorgo	Genista
		2	Azinheira	Azinheira
		3	Azinheira	Esteva
		4	Azinheira	Azinheira
Cabras	PC2	1	Sorgo	Giesta Branca
		2	Azinheira	Giesta Amarela
		3	Azinheira	Cobertura Vegetal Espontânea
		4	Sorgo	Azinheira
Cabras	PC3	1	Esteva	Giesta Branca
		2	Sorgo	Esteva
		3	Silvas	Azinheira
		4	Esteva	Folhas Oliveira
Ovelhas	PO1	1	Lameiro	Folhas Oliveira
		2	Avelã	Cobertura Vegetal Espontânea
		3	Lameiro	Cobertura Vegetal Espontânea
		4	Avelã	Restolho
Ovelhas	PO2	1	Lameiro	Giesta Branca
		2	Azeitona	Cobertura Vegetal Espontânea
		3	Sorgo	Cobertura Vegetal Espontânea
		4	Azeitona	Restolho
Ovelhas	PO3	1	Cobertura Vegetal Específica	Cobertura Vegetal Espontânea
		2	Lameiro	Lameiro
		3	Bolota (Azinheira)	Azinheira
		4	Restolho (Aveia)	Cobertura Vegetal Espontânea

As plantas após colheita foram transportadas para o laboratório em sacos plásticos. Em relação à colheita de solos, a camada amostrada incidiu sobre os primeiros 15 cm, tendo

as amostras sido colocadas em sacos plásticos, devidamente rotulados. Os leites foram recolhidos em garrafas de plástico, previamente passadas por ácido nítrico (ver Secção 3.4.1. Lavagem do material), e colocadas numa caixa térmica e transportadas para o laboratório o mais rapidamente possível.

Na Tabela 2 encontram-se indicadas as idades dos animais aos quais se recolheram os leites.

Tabela 2: Proveniência dos leites analisados por pastor.

Animais	Pastor	Leites	1ª Recolha (Setembro/Outubro 2010)	2ª Recolha (Janeiro/Fevereiro 2011)
Cabras	PC1	1	Uma cabra de 2 anos	Uma cabra de 1 ano
		2	Uma cabra de 2 a 3 anos	Uma cabra de 4 anos
		3	Uma cabra de 5 anos	Uma cabra de 5 anos
		4	Uma cabra de 6 anos	Uma cabra de 8 anos
Cabras	PC2	1	Uma cabra de 1 ano	Uma cabra de 2 anos
		2	Uma cabra de 3 anos	Uma cabra de 4 anos
		3	Uma cabra de 5 a 6 anos	Uma cabra de 6 anos
		4	Uma cabra de 6 a 8 anos	
Cabras	PC3	1	Várias cabras de 7 a 8 anos	Uma cabra de 1 ano
		2	Várias cabras com 1 a 2 anos, 1ª vez a dar leite	Uma cabra de 4 anos
		3	Várias cabras com 1 a 2 anos, 1ª vez a dar leite	Uma cabra de 8 anos
		4	Várias cabras com 3 a 4 anos	
Ovelhas	PO1	1	Uma ovelha de 2 anos	Uma ovelha de 1 ano
		2	Uma ovelha de 3 anos	Uma ovelha de 3 anos
		3	Uma ovelha de 6 anos	Uma ovelha de 7 anos
		4	Uma ovelha de 6 anos	
Ovelhas	PO2	1	Uma ovelha de 2 anos	Uma ovelha de 4 anos
		2	Uma ovelha de 3 anos	Uma ovelha de 6 anos
		3	Uma ovelha de 5 anos	Uma ovelha de 4 anos
Ovelhas	PO3	1	Uma ovelha de 4 a 5 anos	Uma ovelha de 6 anos
		2		Uma ovelha de 4 anos
		3		Uma ovelha de 8 anos

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras depois de recolhidas foram transportadas para a Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança, onde foram preparadas para as análises subseqüentes.

3.2.1. Solos

Os solos foram deixados a secar à temperatura ambiente e posteriormente foram peneirados através de um peneiro com um *mesh* de dois milímetros, o que permitiu eliminar os elementos grosseiros. Cada amostra foi acondicionada num saco plástico, devidamente identificado, até serem analisadas.

3.2.2. Plantas

Ao chegarem ao laboratório as plantas foram lavadas com água ultra-pura e secas na estufa a 60-65 °C (Memmert, Modelo 100). Posteriormente foram trituradas e peneiradas, num moinho com um crivo de diâmetro inferior a 1 mm.

No caso particular da azeitona e bolota, as amostras de azeitona foram previamente descaroadas, congeladas e liofilizadas antes de serem trituradas. No caso das amostras de bolota, a casca foi eliminada antes do fruto ter sido triturado.

O moinho usado foi sempre limpo com o auxílio de uma escova e papel, antes e depois de tratar cada amostra, para evitar contaminações e sempre que necessário, para desobstruir o crivo que facilmente colmatava.

Em seguida, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos, devidamente identificados, até ser efetuada a respetiva análise.

3.2.3. Leites

À chegada do laboratório, os leites foram imediatamente congelados a -18 °C, até análise posterior.

3.3. DETERMINAÇÃO DO pH E DOS TEORES DE HUMIDADE E MATÉRIA ORGÂNICA NOS SOLOS

Nos solos procedeu-se à determinação do pH com água e KCl e dos teores de humidade e de matéria orgânica.

Para a determinação do pH dos solos com água, pesaram-se cerca de 10,0 g de cada amostra para copos de vidro. Adicionaram-se 25,00 mL de água ultra-pura, agitou-se e deixou-se repousar durante 2 horas, agitando de vez em quando. Ao fim das 2 horas mediu-se o pH, em solução agitada, através do medidor de pH portátil Jenway 370, previamente calibrado com as soluções tampão de pH 4,01 e 7,01. Repetiu-se este procedimento para determinar o pH com KCl, substituindo a água ultra-pura pela solução de KCl (1M), previamente preparada.

O pH das amostras recolhidas na 1ª e 2ª Recolhas foi sempre determinado em triplicado.

Na determinação do teor de humidade dos solos amostrados, utilizou-se a perda de peso a 105 °C (Compeau & Bartha, 1987; Muhaya *et al.*, 1997; Benoit *et al.*, 1998). O procedimento experimental foi o seguinte: calcinaram-se previamente os cadinhos (devidamente identificados), colocando-os na mufla a 550 ± 3 °C (Lenton, Modelo ECF 12/22) durante 2 horas. Após esse período, os cadinhos foram transferidos para o exsiccador. Depois de terem arrefecido, os mesmos foram pesados e colocaram-se 5 g de amostra de solo em cada cadinho, tendo-se anotado o valor rigoroso. Colocaram-se na estufa a 105 ± 3 °C e após 24 horas transferiram-se para o exsiccador para arrefecer. Pesaram-se os cadinhos + amostra e voltaram a colocar-se na estufa. Realizaram-se várias pesagens consecutivas, intervaladas de 4 em 4 horas, até se obter peso constante. O cálculo do teor de humidade foi obtido pela seguinte expressão:

Teor de humidade (%) = [(massa do cadinho + massa inicial da amostra) – (massa do cadinho + massa da amostra seca)]/massa inicial da amostra × 100

3.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE Ca, Mg, Mn, Ni e Cr NAS DIFERENTES MATRIZES

3.4.1. Lavagem do material

O material novo utilizado na elaboração deste trabalho foi lavado com água da torneira, para eliminar possíveis resíduos sólidos, e passado por duas vezes em água ultra-pura. Em seguida, foi colocado numa solução de ácido nítrico a 25% (v/v), durante 24 horas. Após este período, foi retirado desta solução, passado por duas vezes por água ultra-pura e colocado na estufa a secar.

O material já usado foi também passado por água da torneira, mas posteriormente colocado numa solução de detergente Derquim LM 02 Neutro a 2% (v/v), previamente preparada. Após 24 horas, foi novamente passado por água da torneira, para eliminar os vestígios de detergente. De seguida, passou-se por duas vezes em água ultra-pura e colocou-se na solução de ácido nítrico a 25% (v/v), durante 24 horas. Depois, passou-se novamente por duas vezes por água ultra-pura e colocou-se na estufa a secar a 40°C (Trade Raypa, Incuterm Digit). O material empregue na digestão dos leites foi lavado separadamente em relação ao usado nas determinações dos solos e plantas.

3.4.2. Digestões das amostras de solos, plantas e leites

As digestões das amostras foram efetuadas no microondas MARS Xpress da CEM, com capacidade máxima de 32 amostras, em tubos de Teflon, o que implicou a repetição dos procedimentos por várias vezes.

Os tubos de Teflon foram devidamente lavados após cada utilização, sendo o procedimento da lavagem igual ao descrito no ponto anterior (ver Secção 3.4.1. Lavagem do material).

Para efetuar a digestão das amostras de solos, procedeu-se à pesagem de 0,5 g de amostra, em duplicado, para os tubos de Teflon. Depois da pesagem, adicionaram-se 10 mL de HNO₃ concentrado a cada tubo. Agitou-se com cuidado e colocaram-se as tampas e as rolhas respetivas. O programa aplicado para digerir as amostras de solos consistiu em duas etapas. A primeira a 1600 W (100%), com uma rampa de temperatura

de 2 minutos até atingir os 165 °C. A segunda etapa decorreu a 1600 W (100%), com uma rampa de temperatura de 3 minutos até se atingir os 175 °C e manutenção a esta temperatura durante 5 minutos. Este procedimento é o aconselhado pela EPA (Environmental Protection Agency) para avaliar a disponibilidade dos metais nos solos e designa-se por método EPA 3051.

Após o período de arrefecimento estabelecido pelo programa, os tubos de Teflon foram retirados do carrossel e procedeu-se à sua abertura na *hotte*. As soluções foram filtradas (em filtros de papel de fibra de vidro (GF-1)) para balões de 50 mL. Seguidamente, perfizeram-se os volumes com água ultra-pura, agitaram-se e transferiram-se os conteúdos para tubos de Falcon, previamente identificados. As amostras digeridas foram congeladas até análise posterior.

O procedimento seguido na digestão das amostras de plantas foi semelhante ao adotado na digestão dos solos, tendo-se pesado 1 g de amostra em vez de 0,5 g. Em simultâneo também se analisou o material de referência (NCS DC 73349) (1 g em cada tubo). Adicionaram-se também 10 mL de HNO₃ concentrado a cada tubo, e colocaram-se os tubos no microondas. No caso da digestão das plantas, o programa aplicado foi diferente do seguido nos solos, nomeadamente: 1600 W (100%), com rampa de temperatura de 15 minutos e manutenção a 200 °C durante 15 minutos. Após a digestão, as amostras foram filtradas para tubos de Nessler, tendo os volumes sido aferidos a 25 mL com água ultra-pura. Agitaram-se os tubos e transferiu-se o conteúdo para tubos de Falcon, que foram colocados a congelar até ulterior análise.

Na digestão das amostras de leite, usaram-se 8 tubos de Teflon, utilizados única e exclusivamente para este efeito. Semanalmente efetuaram-se duas digestões. Na primeira digeriram-se 3 amostras, em duplicado, mais um duplicado de leite UHT comercial (adquirido numa grande superfície), o qual serviu de material de referência para o cálcio. De facto, do nosso conhecimento não existe até ao momento nenhum leite certificado para os restantes metais. Na segunda digestão, digeriram-se 3 amostras e 1 branco, em duplicado. O procedimento usual empregue foi o seguinte: agitaram-se as amostras de leite, pipetaram-se 4,29 mL de leite para dentro dos tubos de Teflon, adicionaram-se 4,29 mL de HNO₃, e 1,42 mL de H₂O₂, perfazendo um volume total de 10 mL. Agitaram-se os tubos, taparam-se e rolharam-se. Colocaram-se a digerir, segundo o programa: 400 W durante 10 minutos, 0 W durante 2 minutos, 400 W

durante 8 minutos e 0 W durante 20 minutos. Depois do arrefecimento completo, as soluções foram filtradas para balões de 25 mL e os volumes aferidos com água ultra-pura. Agitaram-se os balões e procedeu-se à transferência dos seus conteúdos para tubos de Falcon, sendo as amostras imediatamente congeladas.

3.4.3. Determinações analíticas do teor de metais por espectrofotometria de absorção atômica com chama

Nas amostras de solos, plantas e leites, os teores em Ca, Mg, Mn, Cr e Ni foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com chama (Modelo Spectr AA 220 da Varian). Para este efeito prepararam-se retas de calibração para cada elemento. Na Tabela 3 estão representados os vários padrões e os comprimentos de onda utilizados.

Tabela 3: Gama de concentrações (mg/L) e comprimentos de onda (nm) usados na determinação do Ca, Mg, Mn, Cr e Ni nas amostras de solos, plantas e leites.

Metais	Amostra	Gama de Concentrações usadas (mg/L)										Comprimento de Onda (nm)
Ca	Solos	0	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00					422,7
	Solos	0	5,00	10,00	20,00	30,00	50,00					239,9
	Plantas											
	Leites											
Mg	Solos	0	0,10	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00				202,6
	Plantas											
	Leites											
Mn	Solos	0	5,00	10,00	20,00	30,00	50,00					239,9
	Solos	0	0,02	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00			279,5
	Plantas											
	Leites	0	0,01	0,01	0,02	0,10	0,50	1,00				279,5
Cr	Solos	0	0,03	0,06	0,10	0,20	0,50	1,00				357,9
	Plantas											
	Leites											
Ni	Solos	0	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00	232,0
	Plantas											
	Leites											

Para proceder à análise do Mg e do Ca, nas amostras de solos, plantas e leites, foi necessário usar um modificador de matriz, Lantâneo (La). Nos solos e plantas, usou-se a solução de La a 1 g/L, tendo-se adicionado 10 mL desta solução a 500 µL de amostra digerida. Nas amostras de leites, mediram-se 3,000 mL da solução digerida, adicionaram-se 6,865 mL de água ultra-pura (Milli-Q) e 135 µL de uma solução concentrada de La a 74,1 g/L, anteriormente preparada, obtendo-se um volume total igual a 10 mL e uma concentração final de La de 1 g/L.

3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA AOS RESULTADOS OBTIDOS

De forma a avaliar a existência ou não de diferenças significativas entre as concentrações em Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinadas nas duas recolhas e entre os pastores, utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, seguido da comparação múltipla das médias das ordens, como descrito em Maroco (2010), uma vez que os pressupostos da normalidade das distribuições e a homogeneidade de variâncias não foram observados. A normalidade e a homogeneidade de variâncias das distribuições foram avaliadas pelo teste de Kolmogorov-Smirnov, e o teste de Levene, respetivamente. Estes testes foram realizados com o software SPSS (v.18, SPSS Inc, Chicago, IL).

De forma a verificar a existência ou não de correlações significativas entre os teores em metais pesados existentes nos solos e nas plantas foi aplicado o Teste de Correlação de Spearman.

Adicionalmente foi realizada uma análise de componentes principais (ACP) às concentrações de metais nos solos para os seis pastores estudados através do software SPSS (v.18, SPSS Inc, Chicago, IL).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos pastores

Na freguesia de Morais há 36 explorações pecuárias, das quais 3 estão localizadas em Sobreda e as restantes em Morais. Destas, 17 são de ovinos, 12 de bovinos e 7 de caprinos (Castro, 2012). A seleção dos rebanhos para acompanhamento foi feita com base na sua distribuição geográfica na freguesia e dimensão do efetivo, tendo sido escolhidos os rebanhos de maiores dimensões.

4.1.1. Percursos de pastoreio e regime alimentar dos rebanhos

Os estábulos dos rebanhos monitorizados localizam-se no Cabeço da Paixão, Cabeço do Amedo, Cabeço do Canal (caprinos), Vale de Chacim, Portela da Freixeda e Preadouro. Nas Figuras 5 e 6 estão indicados os percursos realizados pelos pastores.



Figura 5: Percurso realizado pelos pastores de caprinos.

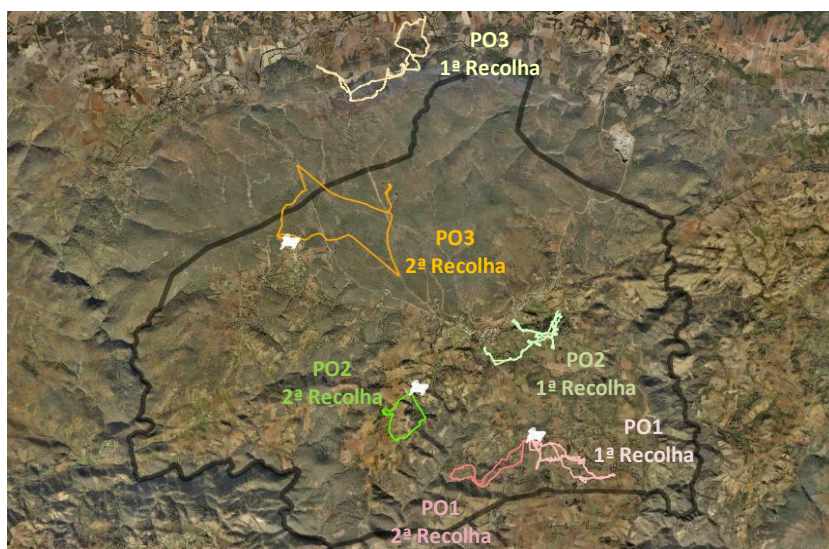


Figura 6: Percurso realizado pelos pastores de ovinos.

De acordo com Castro (2012), os recursos alimentares que constituíram a base das dietas dos animais no outono e no inverno, foram os constantes nas Tabelas 4 (A) e 4 (B), respetivamente.

Tabela 4 (A): Recursos alimentares (%) que constituíram a base das dietas no Outono.

Outono	Cabeço do Amedo	Sorgo 24,17	Herbáceas 20,00	Azinheira 20,00
	Cabeço do Canal	Sorgo 26,34	Herbáceas 16,13	Esteva 11,83
	Cabeço da Paixão	Sorgo 23,03	Azinheira 21,21	Bolota 12,73
	Portela da Freixeda	Lameiro 33,58	Aveia 20,52	Restolho 13,43
	Preadouro	Lameiro 44,40	Restolho 18,66	Herbáceas 18,66
	Vale de Chacim	Lameiro 26,44	Sorgo 24,04	Azeitona 12,98

Tabela 4 (B): Recursos alimentares (%) que constituíram a base das dietas no Inverno.

Inverno	Cabeço do Amedo	Herbáceas 36,50	Oliveira 21,17	Esteva 19,71
	Cabeço do Canal	Herbáceas 48,41	Oliveira 33,76	Esteva 10,19
	Cabeço da Paixão	Herbáceas 40,83	Esteva 26,63	Urze 15,98
	Portela da Freixeda	Herbáceas 80,37	Oliveira 13,50	Restolho 6,13
	Preadouro	Lameiro 53,65	Herbáceas 25,00	Giesta branca 15,63
	Vale de Chacim	Herbáceas 33,33	Restolho 25,68	Giesta branca 15,30

4.2. Caracterização físico-química e avaliação dos teores em metais nas amostras recolhidas

4.2.1. Solos

O pH dos solos influencia a solubilidade dos nutrientes, afetando também a atividade dos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica e da maior parte das transformações químicas que ocorrem nos solos (USDA, 1998). Desse modo é de extrema importância determinar este parâmetro.

Em relação aos solos recolhidos na freguesia de Morais, observou-se que o pH do solo em água variou entre 4,53 e 6,12 na 1ª Recolha e entre 5,23 e 6,70 na 2ª Recolha (Figura 7).

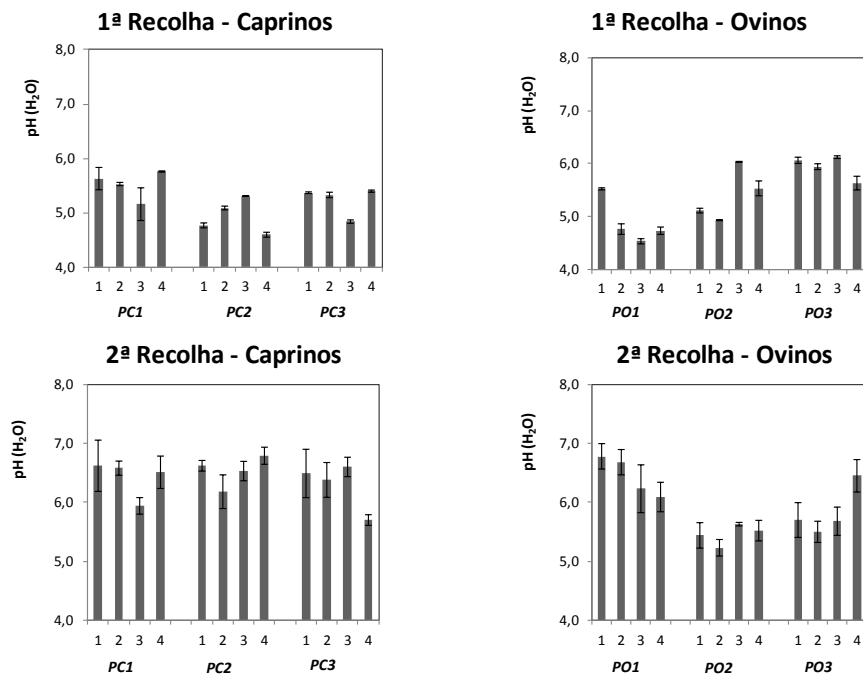


Figura 7: Valores médios de pH em água para os solos analisados por local, pastor e recolha.

O pH do solo também foi avaliado numa solução de KCl porque alguns autores, tais como Beery and Wilding (1971), recomendam que o pH dos solos deve ser determinado numa solução salina, de forma a mascarar a variabilidade do conteúdo dos sais nos solos, manter o solo numa condição floculada e diminuir o efeito do potencial de junção. Constatou-se que o pH dos solos determinado em KCl variou entre 3,73 e 5,60 na 1ª Recolha e entre 4,25 e 6,35 na 2ª Recolha (Figura 8), tendo os valores de pH em KCl sido sempre inferiores aos determinados em água. Estes resultados são semelhantes aos descritos por Beery and Wilding (1971). Ao comparar os valores de pH lidos nas duas soluções, verificou-se não existir qualquer correlação significativa entre eles.

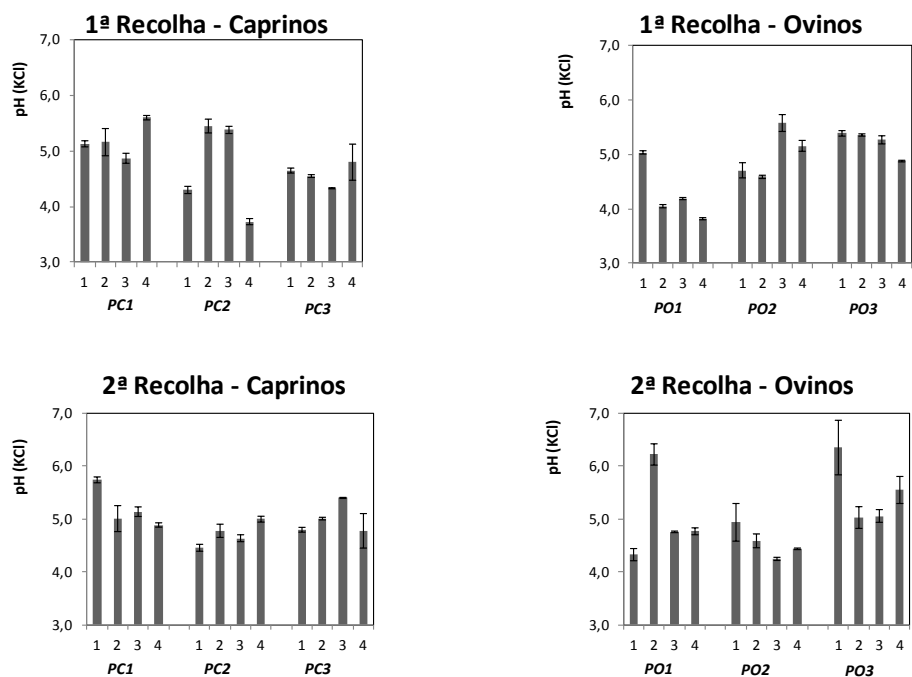


Figura 8: Valores médios de pH em KCl para os solos analisados por local, pastor e recolha.

Em relação aos solos dos pastores de caprinos, verificou-se que os valores de pH em água (Figura 7) determinados na 1ª Recolha (4,60 a 5,76) foram inferiores aos determinados na 2ª Recolha (5,70 a 6,79), o que pode ter sido devido a alterações nos percursos por parte dos pastores e/ou do pH do solo poder variar ao longo do ano (USDA, 1998), uma vez que a temperatura pode alterar a atividade química. Resultados idênticos foram obtidos para os ovinos, nos quais na 1ª Recolha o pH variou entre 4,53 e 6,12 e na 2ª Recolha entre 5,23 e 6,78 (Figura 7).

Através da Figura 7 verificou-se que na 1ª Recolha, no caso dos caprinos, o valor mínimo de pH em H₂O (4,60) correspondeu ao local 4 do Pastor de Caprinos 2 (PC2) e o valor máximo (5,76) correspondeu ao local 4 do Pastor de Caprinos 1 (PC1), enquanto na 2ª Recolha, o valor mais baixo de pH (5,70) correspondeu ao local 4 do Pastor de Caprinos 3 (PC3) e o valor mais elevado (6,79) correspondeu ao local 4 do PC2. No caso dos ovinos, na 1ª Recolha, o local 3 do Pastor de Ovinos 1 (PO1) apresentou o valor de pH em H₂O mais ácido (4,53) e o local 3 do Pastor de Ovinos 3 (PO3) apresentou o valor de pH menos ácido (6,12). Na 2ª Recolha, o local 2 do Pastor de

Ovinos 2 (PO2) apresentou o pH de menor valor (5,23) e o local 1 do PO1 apresentou o maior valor (6,78).

Na Figura 8 estão representados os valores de pH obtidos em KCl, para ambas as recolhas. De forma idêntica ao observado no pH em água, na 1ª Recolha, no caso dos caprinos, o menor valor de pH (3,73) correspondeu ao local 4 do PC2 e o maior (5,60) ao local 4 do PC1. Na 2ª Recolha, o pH mais ácido (4,46) já foi determinado no local 1 do PC2 e o menos ácido (5,74) no local 1 do PC1. No caso dos ovinos, na 1ª Recolha, o PO1 apresentou o menor valor de pH (3,82) no local 4 e o PO2 apresentou o maior (5,58) no local 3. Na 2ª Recolha, o local 3 do PO2 apresentou o pH mais baixo (4,25) e o local 1 do PO3 apresentou o mais elevado (6,35).

Em termos gerais, e tendo em conta as principais classes de pH encontradas nos solos (USDA, 1998; USDA, 2002) verificou-se que 9% são extremamente ácidos (com valores de pH compreendidos entre 3,5 a 4,4), 56% são muito ácidos (4,5 a 5,5), 15% são moderadamente ácidos (5,6 a 6,0), 13% são ligeiramente ácidos (6,1 a 6,5) e 7% são neutros. A gama de pH entre 6 a 7 é geralmente a mais favorável para o crescimento das plantas porque os nutrientes estão facilmente disponíveis. Contudo, algumas plantas requerem valores de pH acima ou abaixo desta gama. Solos com valores de pH inferiores a 5,5, geralmente apresentam uma baixa disponibilidade de cálcio, magnésio e fósforo, o que no presente trabalho corresponde a 65% dos solos analisados. Em relação aos microrganismos, valores de pH entre 6,6 e 7,3 são os mais favoráveis para a atividade microbiana, contribuindo para a disponibilidade de azoto, enxofre e fósforo (USDA, 1998). No presente trabalho só 7% dos solos estudados é que apresentaram valores de pH superiores a 6,5.

Todos os solos analisados no presente trabalho eram ácidos ($\text{pH} < 7$), com média de pH em H_2O igual a 5,74 (gama entre 4,53 e 6,70) e média de pH em KCl igual a 4,92 (gama entre 3,73 e 6,35). Em termos de metais pesados, estes são mais solúveis nestas condições, ou seja em condições ácidas. Miranda *et al.* (2009) também determinaram o pH em H_2O e em KCl em solos serpentínicos amostrados em Espanha, e verificaram que todos eles eram ácidos, uma vez que a média de pH (H_2O) que obtiveram foi de 5,24 (gama entre 4,60 e 5,82) e a média de pH (KCl) foi igual a 4,56, com um mínimo de 3,75 e um máximo de 5,19. Comparando os valores de pH obtidos no presente

trabalho com os destes autores, verificou-se que os valores médios, mínimos e máximos foram bastante próximos. Refira-se que os valores obtidos neste trabalho também foram próximos dos referidos por Lázaro *et al.* (2006) num estudo realizado em solos e plantas da região de Trás-os-Montes, incluindo solos ultrabásicos, no qual indicam ter obtido uma média de pH (H₂O) de $6,5 \pm 0,2$ e pH (KCl) de $5,3 \pm 0,0$.

Os teores de humidade determinados encontram-se representados na Figura 9.

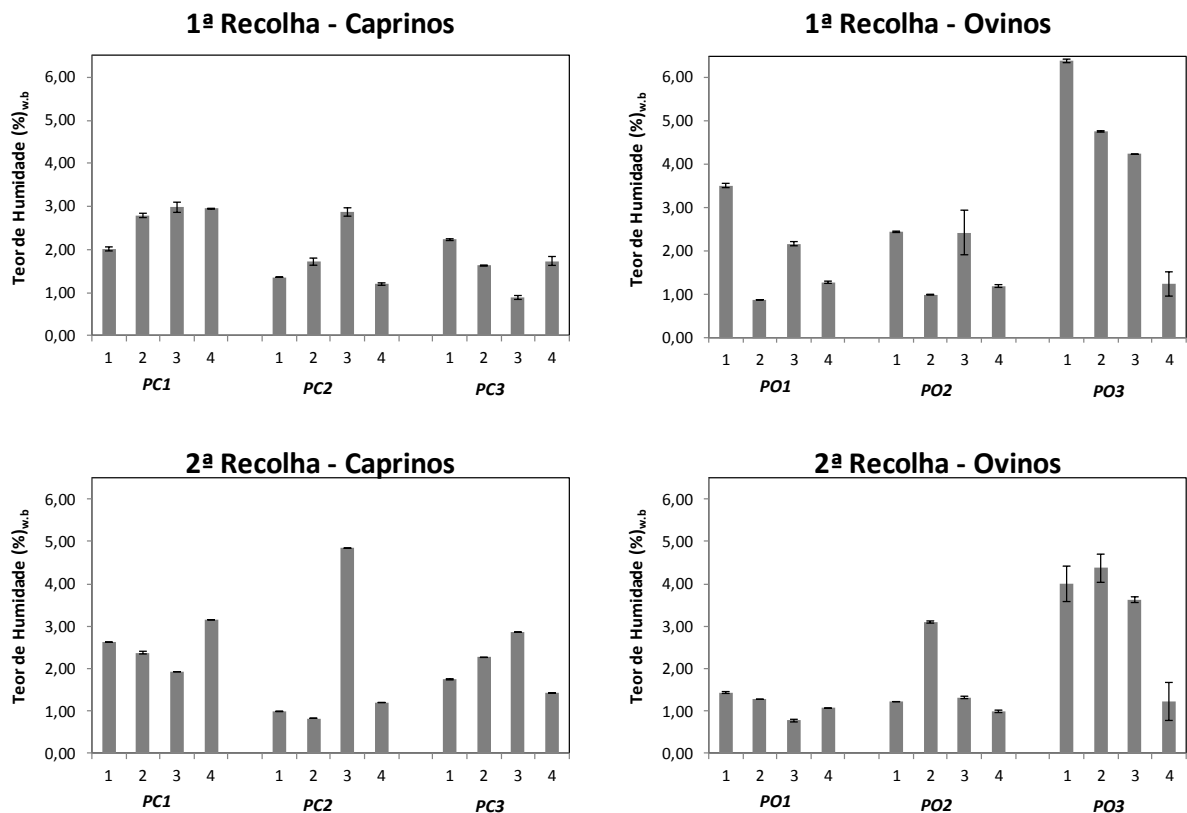


Figura 9: Teores de humidade (%) determinados nos solos amostrados por local, pastor e recolha.

Existem algumas diferenças entre os locais e entre a primeira e segunda recolhas. Nos pastores de ovelhas, os solos 1, 2 e 3 do pastor 3 (PO3) foram aqueles que apresentaram os teores de humidade mais elevados. Na 2ª Recolha voltou-se a verificar que os valores mais elevados foram obtidos nos solos desse mesmo pastor. Contudo, os valores determinados foram inferiores aos da 1ª Recolha.

Em relação aos solos determinados para os pastores de cabras, verificou-se que o solo 3 do pastor 2 (PC2), também apresentou um valor elevado na segunda recolha, quando comparado com os restantes pastores.

Em relação aos metais, observaram-se algumas diferenças nos teores determinados nos solos nas duas recolhas efetuadas. Ao comparar estatisticamente os teores em Ca, Mg, Mn, Cr e Ni, determinados nas duas recolhas (Tabela 5), observou-se que as concentrações de Ca e Mg determinadas na 1ª Recolha (Setembro/Outubro 2010) e na 2ª Recolha (Janeiro/Fevereiro 2011) foram significativamente diferentes entre si, ao contrário das concentrações de Mn, Cr e Ni. Refira-se que as unidades das concentrações de Ca e Mg inseridas no programa estatístico SPSS foram de mg/g, e para os elementos Mn, Cr e Ni de µg/g. Assim, nas tabelas referentes aos valores das medianas e nos Gráficos de Extremos e Quartis apresentados, os valores encontram-se expressos nessas unidades. Já nos gráficos de barras elaborados para representar as concentrações dos metais Ca e Mg determinadas nos solos dos seis pastores amostrados, os valores foram expressos em percentagem.

Tabela 5: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr, e Ni determinados nos solos amostrados na 1ª e 2ª Recolhas.

	S-Ca (mg Ca/ g)	S-Mg (mg Mg/ g)	S-Mn (µg Mn/ g)	S-Cr (µg Cr/ g)	S-Ni (µg Ni/ g)
1ª Recolha	1,76 ± 7,7 a	8,02 ± 20,55 a	410 ± 906,5 a	11,0 ± 189,5 a	32,9 ± 868 a
2ª Recolha	13,95 ± 9,03 b	6,41 ± 7,75 b	415 ± 973,5 a	8,44 ± 507,5 a	23,0 ± 728 a

Na Figura 10 encontram-se representados os gráficos de extremos e quartis que contêm os valores de concentração dos metais - Ca, Mg, Mn, Cr e Ni - obtidos nos solos, por pastor e para cada recolha.

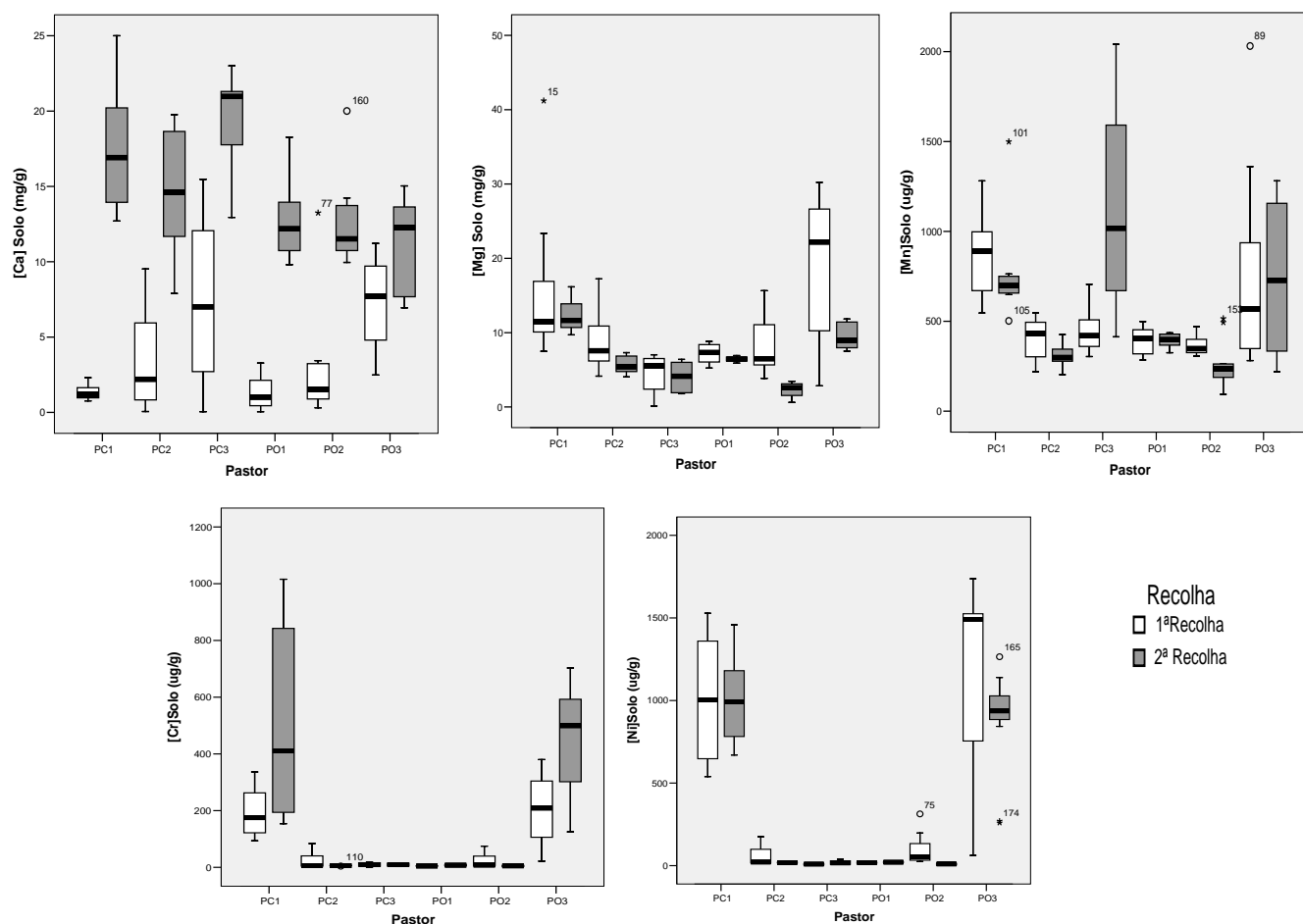


Figura 10: Gráficos de extremos e quartis das concentrações de Ca e Mg (mg/g), e Mn, Cr e Ni (µg/g), determinadas nos solos em função do pastor e da recolha efetuada.

Verificou-se que o Ca foi o elemento que apresentou a maior variabilidade nos valores, em ambas as recolhas. Na 1ª Recolha os pastores PC3 e PO3 apresentaram as maiores medianas (Figura 10 e Tabela 6). Já em relação à 2ª Recolha, efetuada no inverno, verificou-se que os níveis de Ca foram bastantes superiores (Figura 10 e Tabelas 6 e 7).

Tabela 6: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr, e Ni determinadas nos solos por pastor na 1ª Recolha.

Pastor	S-Ca (mg Ca/ g)	S-Mg (mg Mg/ g)	S-Mn (µg/g)	S-Cr (µg/g)	S-Ni (µg/g)
PC1	1,21 ± 0,77 a	11,5 ± 16,8 a	890 ± 368a	175 ± 122a	1004 ± 495 a
PC2	2,20 ± 4,73 a,b	7,57 ± 6,55 a,b	432 ± 164 b	5,76 ± 40,1 b	21,7 ± 81,0 b
PC3	7,01 ± 7,7 b	5,54 ± 3,45 b,c	420 ± 201 b	9,71 ± 8,80 b	9,44 ± 5,30 b
PO1	1,02 ± 1,61 a	7,33 ± 1,80 b,c	404 ± 107 b	4,60 ± 1,39 b	18,6 ± 3,44 b
PO2	1,54 ± 6,45 a,b	6,50 ± 5,9 a,c	348 ± 82 b	7,99 ± 35,0 b	52,8 ± 144 b
PO3	7,71 ± 4,35 b	22,20 ± 13,7 a	569 ± 875 a,b	209 ± 179 a	1490 ± 838 a

Tabela 7: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr, e Ni determinados nos solos por pastor na 2ª Recolha.

Pastor	S-Ca (mg Ca/ g)	S-Mg (mg Mg/ g)	S-Mn ($\mu\text{g/g}$)	S-Cr ($\mu\text{g/g}$)	S-Ni ($\mu\text{g/g}$)
PC1	16,9 \pm 6,15 a	11,7 \pm 3,23 a	698 \pm 500 a	410 \pm 431 a	992 \pm 394 a
PC2	14,6 \pm 5,95 a	5,42 \pm 1,64 b	298 \pm 112 b,c	6,17 \pm 1,60 b	18,8 \pm 2,75 b
PC3	21,0 \pm 5,05 a	4,14 \pm 2,31 b,c	1018 \pm 814 a,c	9,73 \pm 6,10 b	16,1 \pm 16,0 b,c
PO1	12,2 \pm 4,23 a	6,43 \pm 0,51 b	398 \pm 55 a,d	7,75 \pm 2,73 b	20,9 \pm 2,92 b
PO2	11,5 \pm 5 a	2,58 \pm 1,42 c	236 \pm 211 b,d	5,14 \pm 4,21 b	9,87 \pm 5,85 c
PO3	12,3 \pm 4,04 a	8,98 \pm 2,16 a	728 \pm 531 a,b	499 \pm 289 a	937 \pm 503 a

Na Figura 11, apresentando os valores em porcentagem, verificou-se que os valores obtidos na 1ª Recolha variaram entre 0,02 e 1,55% para os caprinos e entre 0,03 e 1,32% para os ovinos. Na 2ª Recolha obtiveram-se valores entre 1,13 a 2,21% para os caprinos e 0,98 a 1,71% para os ovinos (Figura 11).

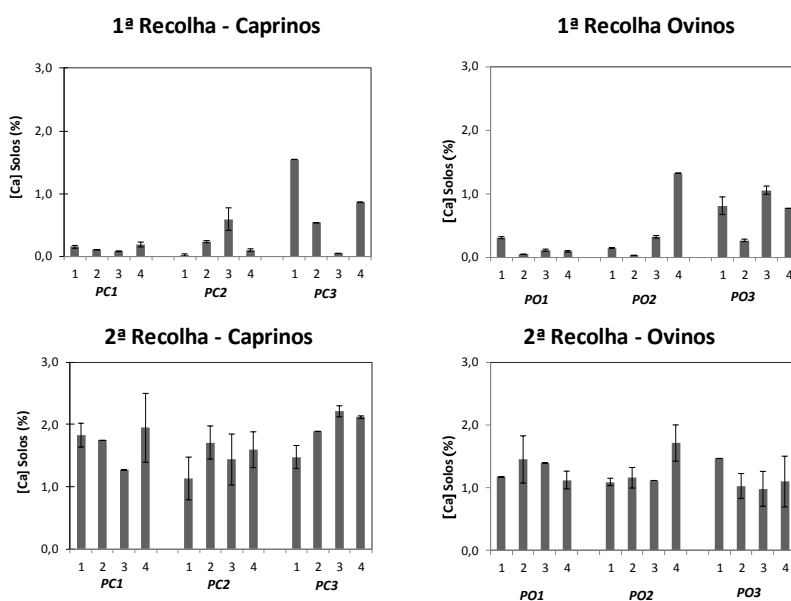


Figura 11: Concentrações de Ca (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Observando os resultados de Mg (Figura 10 e Tabelas 6 e 7), as maiores mediana e dispersão foram obtidas na 1ª recolha para o pastor PO3. Os níveis de concentração de Mg foram muito semelhantes nas duas recolhas, à exceção do pastor PO3, que na 1ª

Recolha, apresentou elevadas concentrações nos locais 1, 2 e 3, e uma baixa concentração no local 4 (Figura 12), ao contrário do observado na 2ª Recolha, na qual os quatro valores determinados nos locais amostrados foram muito semelhantes entre si (Figura 12), traduzidos numa menor mediana e variabilidade ($8,98 \pm 2,16$ mg Mg/g) (Tabelas 6 e 7). Estes resultados podem indicar que este pastor possivelmente mudou de percurso entre as duas recolhas. Os valores mínimos e máximos auferidos na 1ª Recolha para os caprinos foram de 0,01 a 2,23% e para os ovinos entre 0,30 e 2,88% (Figura 12). Na 2ª Recolha os valores variaram entre 0,19 e 1,57% para os caprinos e 0,06 e 1,15% para os ovinos (Figura 12).

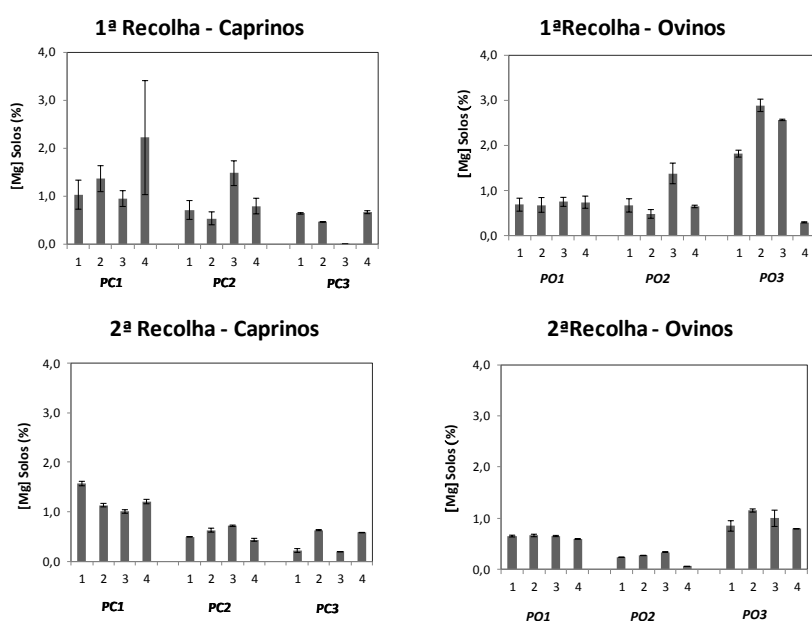


Figura 12: Concentrações de Mg (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Analisando as concentrações de Mn, o pastor PO3 apresentou elevados valores de mediana e variabilidade, nas duas recolhas, bem como o pastor PC1 na 1ª recolha e o pastor PC3 na 2ª Recolha. Estes pastores foram aqueles que apresentaram as medianas mais elevadas (Figura 10 e Tabelas 6 e 7). No caso dos caprinos, os valores variaram entre 265 e 1105 $\mu\text{g/g}$ na 1ª Recolha e entre 270 e 2023 $\mu\text{g/g}$ na 2ª recolha, enquanto que nos ovinos variaram entre 300 e 1696 $\mu\text{g/g}$ na 1ª Recolha e entre 145 e 1219 $\mu\text{g/g}$ na 2ª Recolha (Figura 13).

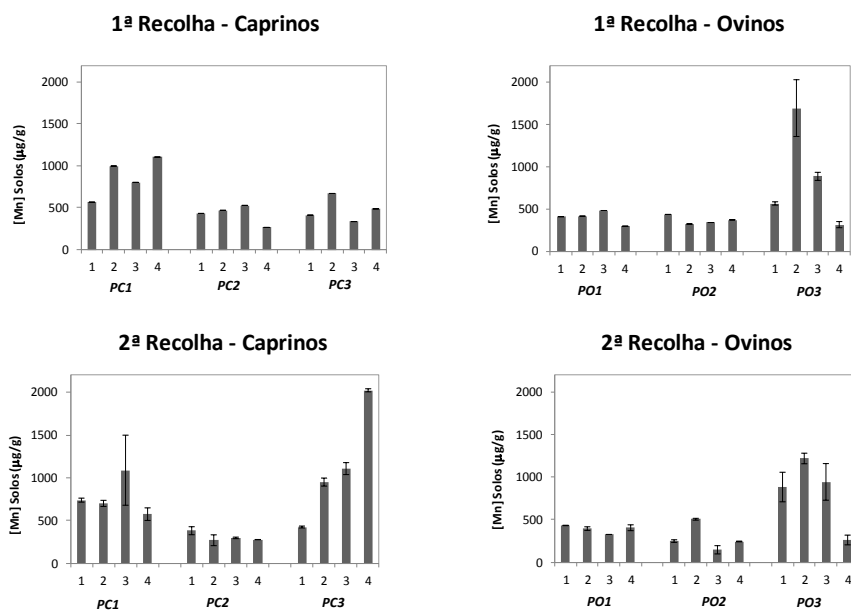


Figura 13: Concentrações de Mn ($\mu\text{g/g}$) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Os valores máximos de Mn obtidos no presente trabalho foram semelhantes aos referidos por Lazaro *et al.* (2006). Estes autores referem ter obtido concentrações de Mn iguais a $1857 \pm 38 \mu\text{g/g}$ em solos ultrabásicos e a $2197 \pm 96 \mu\text{g/g}$ em solos básicos, recolhidos na zona de Trás-os-Montes.

Relativamente aos níveis de concentração de Cr e Ni, os pastores PC1 e PO3 destacaram-se dos restantes, tendo sido aqueles que apresentaram as maiores concentrações em ambas as recolhas (Figura 10). Analisando as Tabelas 6 e 7 em mais pormenor, verificou-se que para ambas as recolhas e para ambos os metais (Cr e Ni), os pastores PO3 e PC1 foram significativamente diferentes dos restantes, sendo os solos por eles pastoreados os que apresentaram as maiores concentrações destes metais. Este facto pôde ter sido devido às amostras de solos, recolhidas para estes pastores, serem provenientes de locais que se situam mais próximos do monte de Morais e, portanto, mais ricos nestes elementos. Através da análise da Figura 14, verificou-se que as concentrações de Cr obtidas para o pastor PC1 variaram entre 107 e $318 \mu\text{g/g}$ na 1ª Recolha e entre 165 e $1007 \mu\text{g/g}$ na 2ª Recolha. Verificou-se que para o pastor PO3, na

1ª Recolha os valores mínimos e máximos foram iguais a 23 e 371 $\mu\text{g/g}$, respetivamente, e, na 2ª Recolha a 131 e 643 $\mu\text{g/g}$.

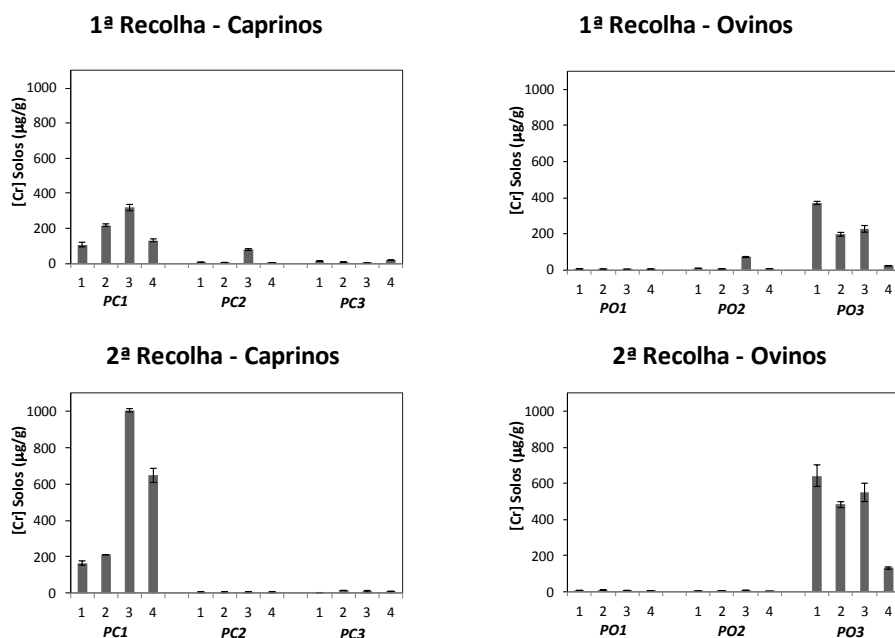


Figura 14: Concentrações de Cr ($\mu\text{g/g}$) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Os valores determinados no presente trabalho encontram-se dentro da gama referida por Miranda *et al.* (2009), 10,0 a 1162 $\mu\text{g/g}$, para o Cr total determinado em solos serpentíníficos da zona da Corunha (Espanha) e aos relatados por Lázaro *et al.* (2006) para solos ultrabásicos de Trás-os-Montes, 1277 ± 63 $\mu\text{g/g}$.

Em relação ao Ni (Figura 15), para o pastor de caprinos PC1 obtiveram-se concentrações entre 575 e 1437 $\mu\text{g/g}$ na 1ª Recolha e entre 692 e 1193 na 2ª Recolha. Relativamente ao pastor PO3, os resultados variaram entre 63 e 1629 $\mu\text{g/g}$ na 1ª Recolha e entre 265 e 1094 $\mu\text{g/g}$ na 2ª Recolha.

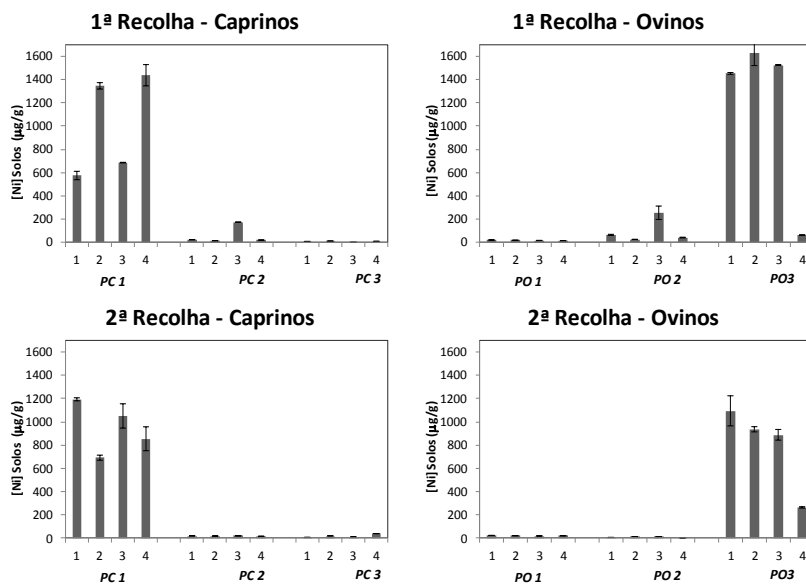


Figura 15: Concentrações de Ni ($\mu\text{g/g}$) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Miranda *et al.* (2009) referiram ter obtido concentrações de 5,91 a 940 $\mu\text{g/g}$ para o Ni total determinado em solos serpentíníticos da zona da Corunha (Espanha). De forma idêntica, Lázaro *et al.* (2006) também referem ter obtido $963 \pm 22 \mu\text{g/g}$ em solos ultrabásicos de Trás-os-Montes. Tendo em conta estes resultados e considerando os valores de Ni obtidos no presente trabalho, verificou-se que em alguns locais amostrados se obtiveram valores superiores aos referidos por Miranda *et al.* (2009) e Lázaro *et al.* (2006), indicando a presença de solos contaminados nestes dois metais na localidade de Morais.

Atendendo às Tabelas 6 e 7, verificou-se que na 1ª Recolha as concentrações de Mg obtidas foram superiores às concentrações de Ca, com exceção do pastor PC3. Pelo contrário, na 2ª Recolha observou-se o oposto, sendo as concentrações de Mg inferiores às de Ca. Desse modo, os valores dos quocientes Ca/Mg, calculados para a 1ª Recolha foram inferiores aos da 2ª Recolha (Tabela 8). Na 1ª Recolha apenas o pastor PC3 apresentou um quociente de Ca/Mg superior a 1, enquanto na 2ª Recolha, todos os pastores apresentaram valores superiores à unidade.

Tabela 8: Valores dos quocientes Ca/Mg determinados na 1ª e 2ª Recolhas, por pastor.

Pastor	1ª Recolha S-Ca/Mg	2ª Recolha S-Ca/Mg
PC1	0,10 ± 0,04	1,44 ± 1,90
PC2	0,29 ± 0,72	2,69 ± 3,63
PC3	1,26 ± 2,23	5,07 ± 2,19
PO1	0,14 ± 0,89	1,90 ± 8,29
PO2	0,24 ± 1,09	4,46 ± 3,52
PO3	0,35 ± 0,32	1,37 ± 1,87

Os quocientes Ca/Mg determinados neste trabalho foram semelhantes aos referidos por Lázaro *et al.* (2006) que indicam valores de quocientes de Ca/Mg inferiores a 1 em solos serpentíníticos, de $1,5 \pm 0,1$ em solos ultrabásicos e $6,9 \pm 1,5$ em solos básicos.

4.2.2. Plantas

Antes de se analisarem os resultados obtidos para as plantas, calcularam-se as percentagens de recuperação dos metais analisados para o material de referência (NCS DC 73349). Na Tabela 9 encontram-se indicados os valores obtidos, tendo-se determinado valores médios de recuperação entre 78,1 e 97,0%.

Tabela 9: Valores de percentagens de recuperação (%) dos metais analisados, para o material de referência.

	[Ca] (mg/ g planta)	[Mg] (mg/ g planta)	[Mn] (ug/ g planta)	[Ni] (ug/ g planta)
Média	97,0	78,1	79,3	85,9
DESVPAD	17,5	5,7	2,9	10,9
Mín.	85,7	72,2	76,4	74,1
Máx.	117	83,8	85,2	95,9

Após se terem determinado os teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni nas plantas mais consumidas pelos animais e se terem comparado estatisticamente os valores obtidos em ambas as recolhas (Tabela 10), observou-se que apenas o elemento Mg apresentou concentrações significativamente diferentes entre a 1ª Recolha (Setembro/Outubro 2010) e a 2ª Recolha (Janeiro/Fevereiro 2011). Os restantes elementos (Ca, Mn, Cr e Ni) não apresentaram diferenças significativas entre os dois períodos de amostragem.

Tabela 10: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca e Mg (mg/g) e de Mn, Cr e Ni ($\mu\text{g/g}$) determinados nas plantas amostradas na 1ª e 2ª Recolhas.

	P-Ca (mg Ca/ g)	P-Mg (mg Mg/ g)	P-Mn ($\mu\text{g/g}$)	P-Cr ($\mu\text{g/g}$)	P-Ni ($\mu\text{g/g}$)
1ª Recolha	4,95 \pm 10,0 a	1,97 \pm 3,42 a	100 \pm 230 a	0,75 \pm 13,8 a	2,26 \pm 25,6 a
2ª Recolha	3,58 \pm 7,40 a	1,15 \pm 2,10 b	162 \pm 410 a	0,75 \pm 9,10 a	3,09 \pm 31,6 a

Á semelhança do que ocorreu com os solos, as unidades dos valores da mediana e amplitude das concentrações de Ca e Mg inseridas no SPSS foram de mg/g, e para os elementos Mn, Cr e Ni foram de $\mu\text{g/g}$. Por isso, nas tabelas referentes aos valores das medianas e nos gráficos de extremos e quartis utilizaram-se as unidades referidas anteriormente. Já nos gráficos de barras relativos aos metais Ca e Mg obtidos por pastor, local e recolha, as concentrações obtidas para ambos os metais foram expressas em percentagem.

As concentrações dos metais Ca, Mg, Mn, Cr e Ni obtidas nas plantas, por pastor e por recolha, encontram-se representadas nos gráficos de extremos e quartis da Figura 16.

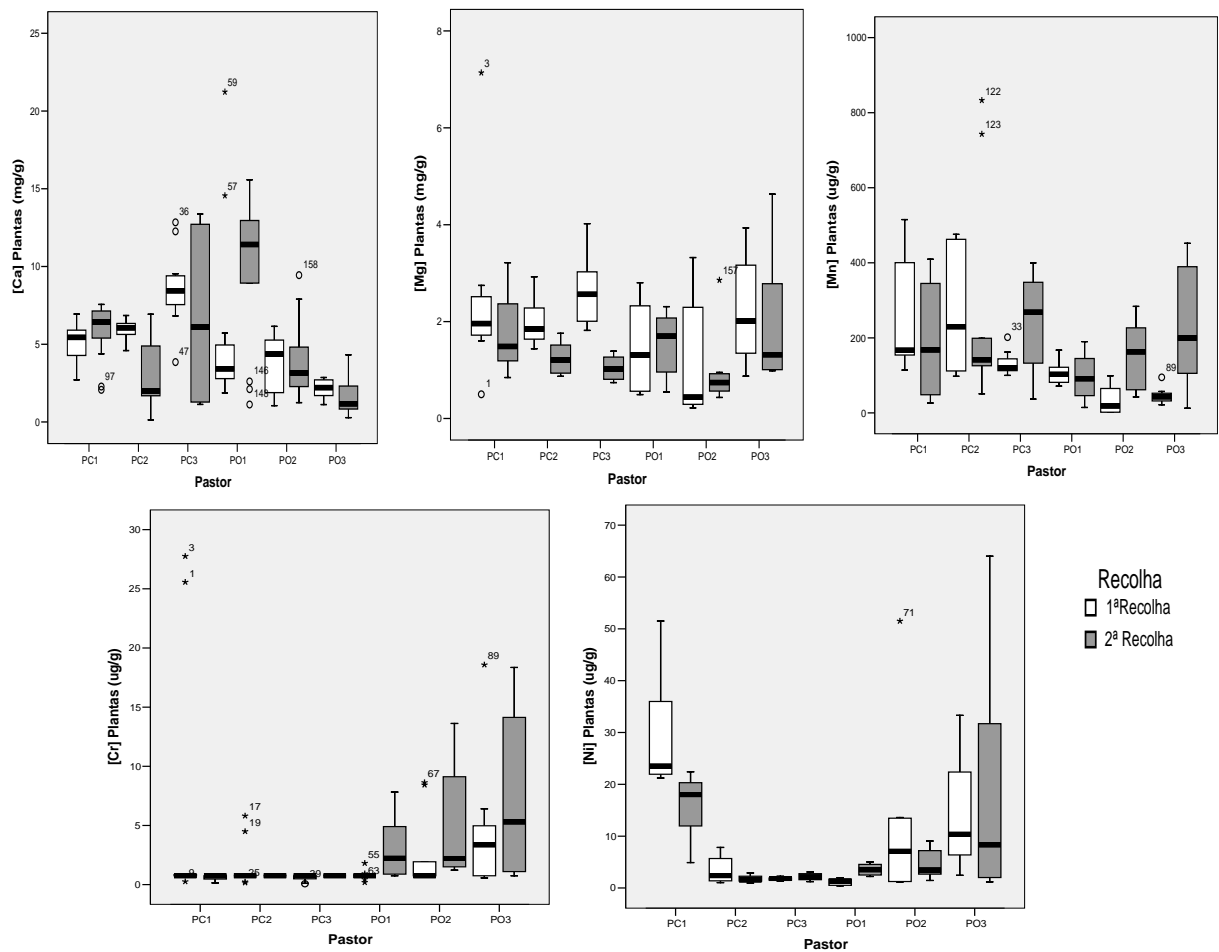


Figura 16: Gráficos de extremos e quartis das concentrações de Ca e Mg (mg/g), e de Mn, Cr e Ni (µg/g) em função do pastor e para a 1ª e 2ª Recolhas.

Verificou-se que o Ca apresentou uma maior variabilidade dos valores na 2ª Recolha, com as medianas mais elevadas a pertencerem aos pastores PO1, PC1 e PC3 nessa mesma recolha (Figura 16 e Tabelas 11 e 12).

Tabela 11: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca e Mg (mg/g) e de Mn, Cr e Ni (µg/g) por pastor na 1ª Recolha.

Pastor	P-Ca (mg Ca/ g)	P-Mg (mg Mg/ g)	P-Mn (µg/g)	P-Cr (µg/g)	P-Ni (µg/g)
PC1	4,96 ± 1,51 a,c	2,06 ± 3,32 a	160 ± 143 a	0,75 ± 13,75 a	23,9 ± 15,2 a
PC2	6,06 ± 0,96 a,d	1,79 ± 0,745 a	112 ± 182 a	0,75 ± 2,78 a	2,21 ± 3,39 b,c
PC3	8,44 ± 4,20 b,d	2,56 ± 1,10 a	121 ± 51 a	0,75 ± 0,405 a	1,83 ± 0,45 b,d
PO1	3,91 ± 9,55 a,d	1,31 ± 1,16 a	103 ± 48,0 a	0,75 ± 0,81 a	1,32 ± 0,775 b,c
PO2	5,17 ± 2,39 a,e	2,14 ± 1,52 a	35,4 ± 48,6 a	1,66 ± 3,94 a	6,76 ± 6,2 a,c,d,e
PO3	2,43 ± 0,705 c,e	2,01 ± 1,53 a	43,0 ± 36,6 a	3,64 ± 9,0 a	10,4 ± 15,45 a,c,d,e

Tabela 12: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca e Mg (mg/g) e de Mn, Cr e Ni (µg/g) por pastor, na 2ª Recolha.

Pastor	P-Ca (mg Ca/ g)	P-Mg mg Mg/ g)	P-Mn (µg/g)	P-Cr (µg/g)	P-Ni (µg/g)
PC1	6,57 ± 2,74 a,d	1,49 ± 1,18 a	168 ± 192 a	0,75 ± 0,305 a	18,0 ± 8,75 a
PC2	2,06 ± 2,66 b,c	1,00 ± 0,445 a	142 ± 391 a	Constante a	1,49 ± 0,97 b,d
PC3	5,57 ± 5,90 a,c	1,02 ± 0,325 a	268 ± 182 a	Constante a	2,11 ± b,e
PO1	10,7 ± 7,20 a	1,70 ± 0,88 a	91,1 ± 88,0 a	2,23 ± 3,54 a	3,52 ± 1,40 c,e
PO2	3,16 ± 3,32 c,d	0,74 ± 1,21 a	163 ± 120 a	2,21 ± 6,2 a	3,46 ± 3,80 b,e
PO3	1,80 ± 1,78 b,c	1,32 ± 1,82 a	179 ± 220 a	5,30 ± 8,8 a	8,33 ± 31,4 a,d,e

Na 1ª Recolha foi o pastor PO1 que apresentou a concentração de Ca mais elevada (local 3). Já na 2ª Recolha, os maiores valores foram determinados nos pastores PC3 (local 4) e PO1 (locais 1, 2 e 3). Os valores de concentração determinados em ambas as recolhas variaram entre 0,29 e 1,23% para os caprinos e entre 0,14 e 1,79% para os ovinos, na 1ª Recolha. Na 2ª Recolha os valores variaram entre 0,01 e 1,29% para os caprinos e entre 0,06 e 1,42% para os ovinos, na 2ª Recolha (Figura 17).

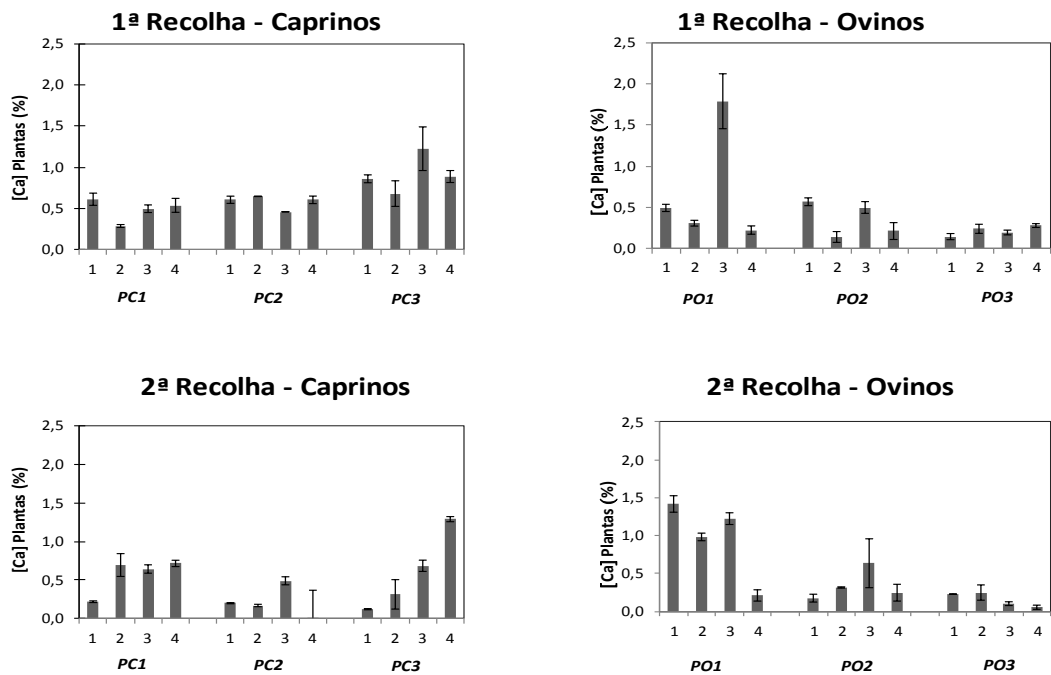


Figura 17: Concentrações de Ca (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Examinando as concentrações de Mg (Figura 16 e Tabelas 11 e 12), não se verificaram diferenças significativas entre locais na 1ª e 2ª Recolhas, sendo as maiores dispersões de valores observadas nas plantas relativas aos pastores de ovelhas. As medianas obtidas na 1ª Recolha foram superiores às obtidas na 2ª Recolha, com a maior mediana a pertencer ao pastor PC3 ($2,56 \pm 1,10$ mg/g) na 1ª Recolha e a menor mediana ($0,74 \pm 1,21$ mg/g) ao pastor PO2 na 2ª Recolha. Em relação aos pastores de caprinos, a mais elevada concentração de Mg (0,61%) foi observada no local 1 do pastor PC1 na 1ª Recolha (Figura 18). Os valores das concentrações de Mg determinados na 1ª Recolha foram ligeiramente superiores aos determinados na 2ª Recolha (Tabelas 11 e 12).

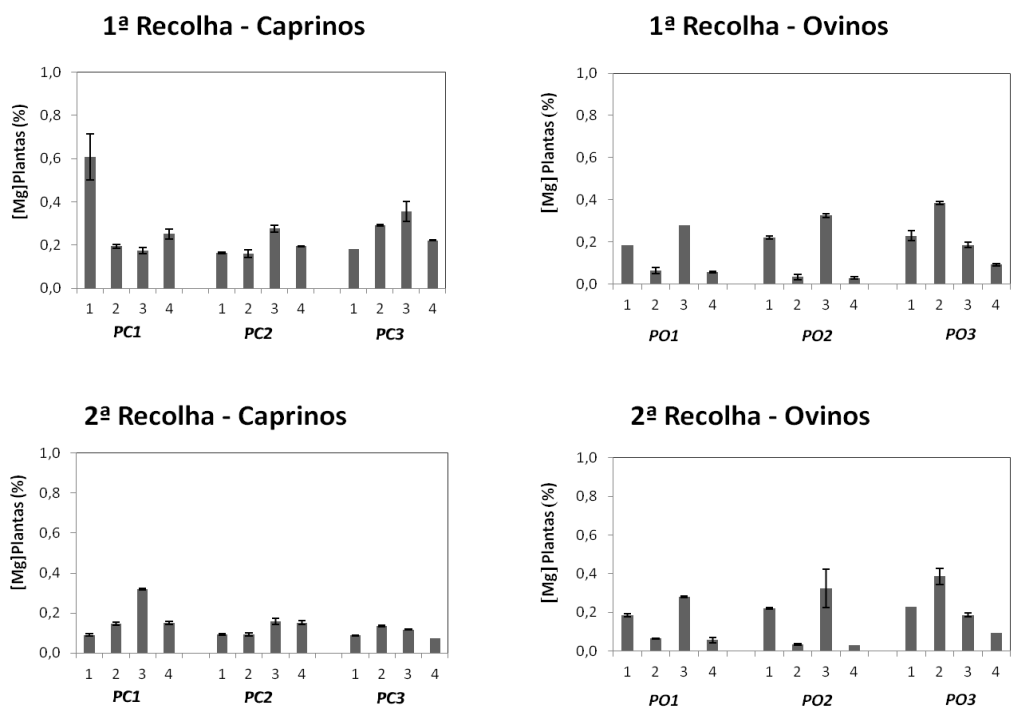


Figura 18: Concentrações de Mg (%) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Observando os resultados de Mn (Figura 16), verificou-se que os pastores apresentaram uma maior dispersão de valores na 2ª Recolha, à exceção dos pastores PC1 e PC2 que também apresentaram valores com grande variabilidade na 1ª Recolha. Nesta recolha (Tabela 11), os pastores de caprinos apresentaram valores superiores de mediana quando comparados com os pastores de ovinos. Já na 2ª Recolha (Tabela 12), os valores obtidos para as plantas amostradas para ambos os tipos de pastores foram semelhantes, exceto o PO1 que apresentou a menor mediana e variabilidade ($91,1 \pm 88,0 \mu\text{g/g}$). Os maiores valores de concentração de Mn foram obtidos nas plantas ingeridas pelos caprinos, no local 3 e nos locais 2 e 3 dos pastores PC1 e PC2 na 1ª Recolha, respetivamente. Na 2ª Recolha a maior concentração de Mn foi obtida no pastor PC2, no local 4 (Figura 19). Tendo em conta todos os valores de concentração obtidos, na 1ª Recolha variaram entre $98,2$ e $494 \mu\text{g/g}$ para os caprinos e entre $1,65$ e $148 \mu\text{g/g}$ para os ovinos (Figura 19). Na 2ª Recolha as concentrações de Mn variaram entre $32,4$ e $788 \mu\text{g/g}$ nas plantas consumidas pelos caprinos e entre $12,6$ e $417 \mu\text{g/g}$ nas referentes aos ovinos (Figura 19).

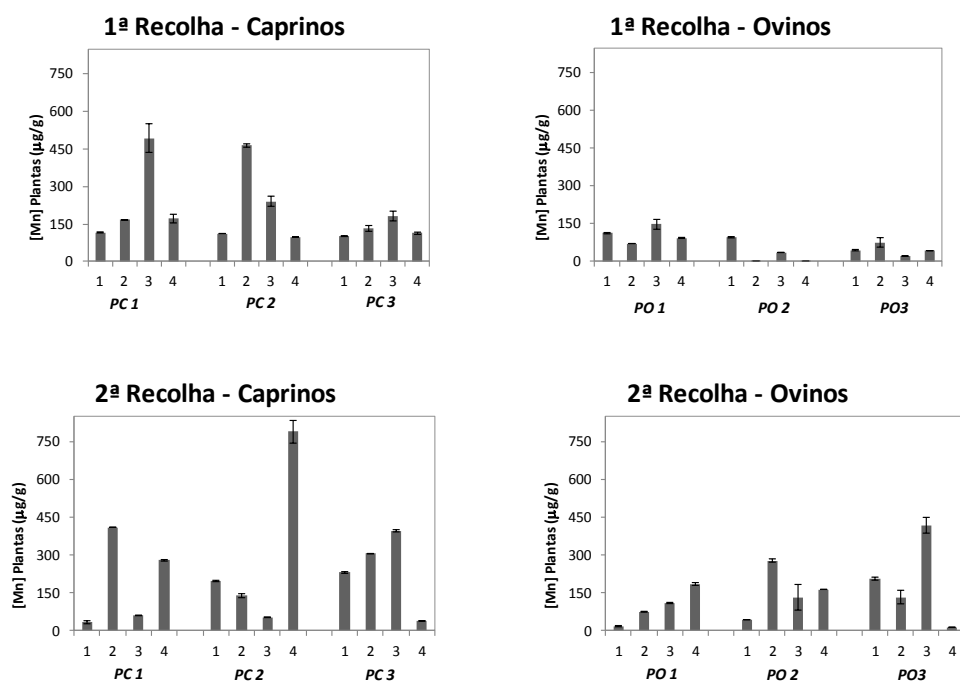


Figura 19: Concentrações de Mn ($\mu\text{g/g}$) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Estes valores são inferiores ao máximo, $2200 \mu\text{g/g}$, obtido por Lázaro *et al.* (2006) após análise de folhas de *Cistus ladanifer* (esteva), *Lavandula stoechas* (arçã), *Plantago subulata* e *Thymus mastichina* (tomilho), amostras recolhidas numa zona serpentinítica de Trás-os-Montes. Relativamente às plantas referidas, Lázaro *et al.* (2006) também indicam uma concentração máxima de $467 \mu\text{g/g}$ para os caules, valor este apenas ultrapassado em duas plantas analisadas no presente trabalho, designadamente em azinheiras (*Quercus rotundifolia*) recolhidas no local 3 do pastor PC1 na 1ª Recolha, com valor de concentração máxima de $494 \mu\text{g/g}$ e, no local 4 do pastor PC2 na 2ª Recolha, com o valor de $788 \mu\text{g/g}$. A azinheira recolhida no local 2 do pastor PC2 na 1ª Recolha, também apresentou uma concentração próxima da indicada por estes autores ($467 \mu\text{g/g}$), nomeadamente $464 \mu\text{g/g}$. Refira-se que os valores de Mn obtidos foram bastante inferiores aos referenciados para plantas hiperacumuladoras deste metal, sendo o valor base para este tipo de plantas igual a $10000 \mu\text{g/g}$.

Averiguando os níveis de concentração de Cr (Figura 16), constatou-se que os maiores valores de concentração e de variabilidade foram obtidos nas plantas ingeridas pelos ovinos na 2ª Recolha. Na 2ª Recolha a amostra de lameiro obtida no local 2 do pastor PO3 e a amostra de restolho colhida no local 4 do pastor PO2 evidenciaram as maiores concentrações de Cr, nomeadamente 18,3 µg/g para o pastor PO3 e 11,7 µg/g para o pastor PO2. Nesta mesma recolha, verificou-se que as plantas ingeridas pelos caprinos obtiveram valores sempre inferiores ao limite de deteção do método (0,75 µg/g) (Figuras 16 e 20).

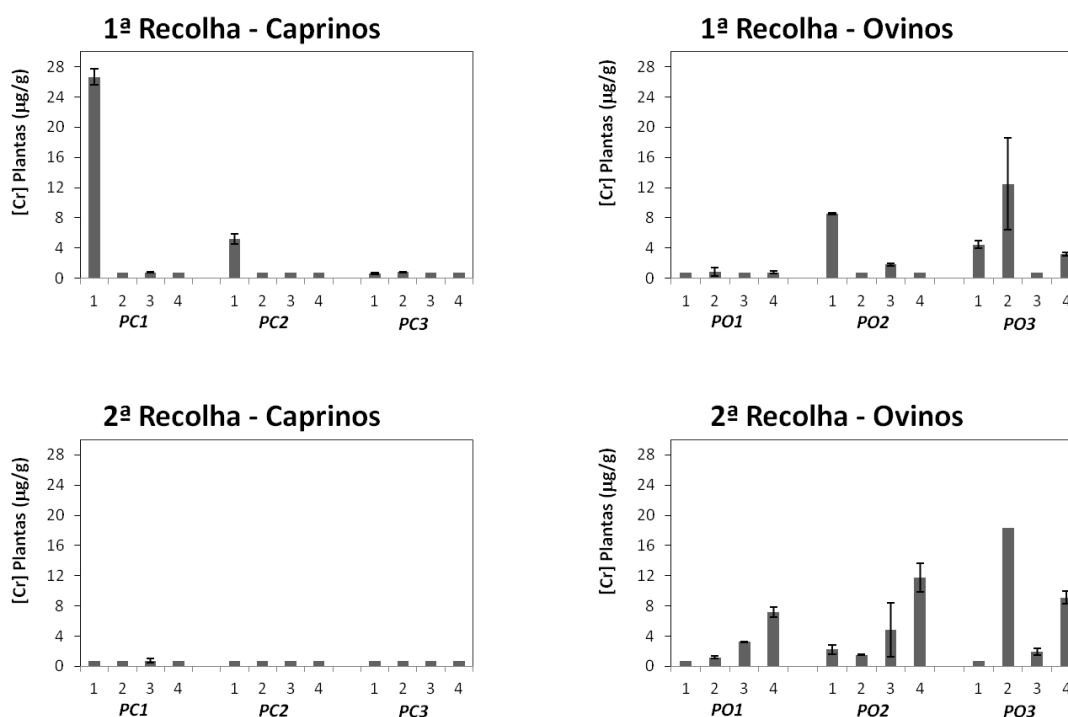


Figura 20: Concentrações de Cr (µg/g) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Na 1ª Recolha (Figura 20), a maior concentração de Cr (26,7 µg/g) foi determinada na amostra de sorgo recolhida no local 1 do pastor de caprinos PC1 e em relação aos ovinos, foi encontrada em amostras de lameiro recolhidas no local 2 do pastor PO3 (12,5 µg/g) e no local 1 do pastor PO2 (8,53 µg/g). Em termos gerais, os maiores valores de mediana foram obtidos para o pastor PO3, em ambas as recolhas (Tabelas 11 e 12). Tendo em conta estes resultados para o Cr, verificou-se que estas concentrações foram superiores às determinadas por Fernández *et al.* (1999), quando analisaram plantas recolhidas em solos serpentínicos espanhóis, nas quais determinaram

concentrações entre 1,5 a 5,66 $\mu\text{g/g}$. Estes autores consideram que as maiores concentrações são tóxicas. Porém, as amostras de plantas analisadas neste trabalho apresentaram na sua grande maioria valores inferiores aos máximos referidos por Lázaro *et al.* (2006), nomeadamente 128 $\mu\text{g/g}$ para as folhas, 26 $\mu\text{g/g}$ para os caules e 30 $\mu\text{g/g}$ para as raízes, nas plantas recolhidas em diversos locais de Trás-os-Montes, incluindo solos ultrabásicos. A única exceção detetada no presente trabalho foi a amostra de sorgo do local 1 do pastor PC1. Lázaro *et al.* (2006) referem que os investigadores Barceló and Poschenrieder (1997) propuseram para plantas que cresçam em solos ultramáficos, um valor médio de Cr de 45 $\mu\text{g/g}$.

Relativamente ao Ni, foram observadas grandes diferenças entre os pastores (Figuras 16 e 21).

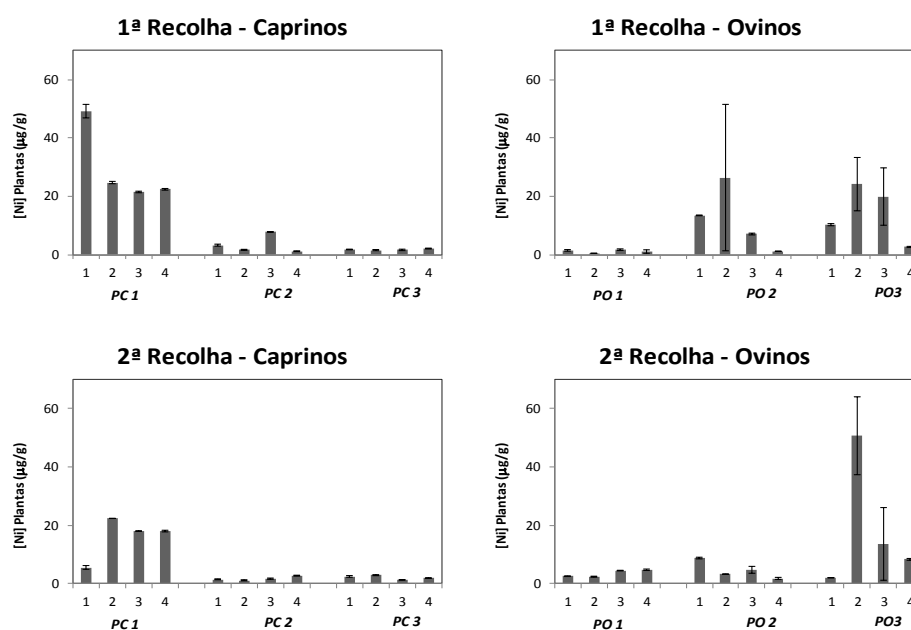


Figura 21: Concentrações de Ni ($\mu\text{g/g}$) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Em termos estatísticos, os maiores valores de medianas foram observados no pastor PC1, em ambas as recolhas, e a maior dispersão de valores foi obtida para o pastor PO3, na 2ª Recolha (Figura 16 e Tabelas 11 e 12). Nos pastores de caprinos, o pastor PC1 destacou-se por apresentar a vegetação com maiores concentrações de Ni, entre 21,5

(local 3 - azinheira) a 49,2 (local 1 - sorgo). $\mu\text{g/g}$ na 1ª Recolha e entre 5,56 (local 1 - genista) a 22,4 (Local 2 - azinheira) $\mu\text{g/g}$ na 2ª Recolha (Figura 21). Refira-se que este pastor é o que mais pastoreia junto ao maciço de Morais (Figura 5) e, este facto justifica os elevados valores para ele obtidos. Em relação aos ovinos, na 1ª Recolha as plantas consumidas pelos animais dos pastores PO2 e PO3 evidenciaram valores máximos iguais a 26,4 (local 2 - azeitona) e 24,2 (local 2 - lameiro) $\mu\text{g/g}$, respetivamente (Figura 21). Na 2ª Recolha, apenas o pastor PO3 apresentou valores superiores a 20 $\mu\text{g/g}$ de Ni, com um valor máximo de 50,7 $\mu\text{g/g}$ no local 2 (lameiro) (Figura 21). Os resultados obtidos para o pastor PO3 indicam que este pastor deve ter alterado o percurso de pastoreio da 1ª para a 2ª Recolha, passando por locais diferentes, tal como se pode observar na Figura 6. Ainda em relação ao Ni, observou-se que as concentrações obtidas neste trabalho foram inferiores às indicadas por Lázaro *et al.* (2006) para plantas colhidas na zona de Trás-os-Montes, os quais determinaram valores de 267 $\mu\text{g/g}$ para as folhas, 50 $\mu\text{g/g}$ para os caules e 190 $\mu\text{g/g}$ para as raízes. Pelo contrário, os valores determinados no presente trabalho foram idênticos aos referidos por Fernández *et al.* (1999), designadamente 3 a 35 $\mu\text{g/g}$, em plantas provenientes de solos serpentínícos. Estes autores referem que o nível de base de Ni (*threshold level*) para causar toxicidade em plantas é de 10 $\mu\text{g/g}$, valor este que foi ultrapassado em 37,5% dos casos (9 amostras de plantas em 24) na 1ª Recolha e em 20,8% (5 amostras de plantas em 24) na 2ª Recolha no presente trabalho.

Após se realizar uma análise de componentes principais, foi possível separar os pastores entre si tendo em conta os locais de pastoreio (Figura 22). A partir da ACP foi possível distinguir os pastores PC1 e PO3 dos restantes, tendo em conta as concentrações de metais nos solos.

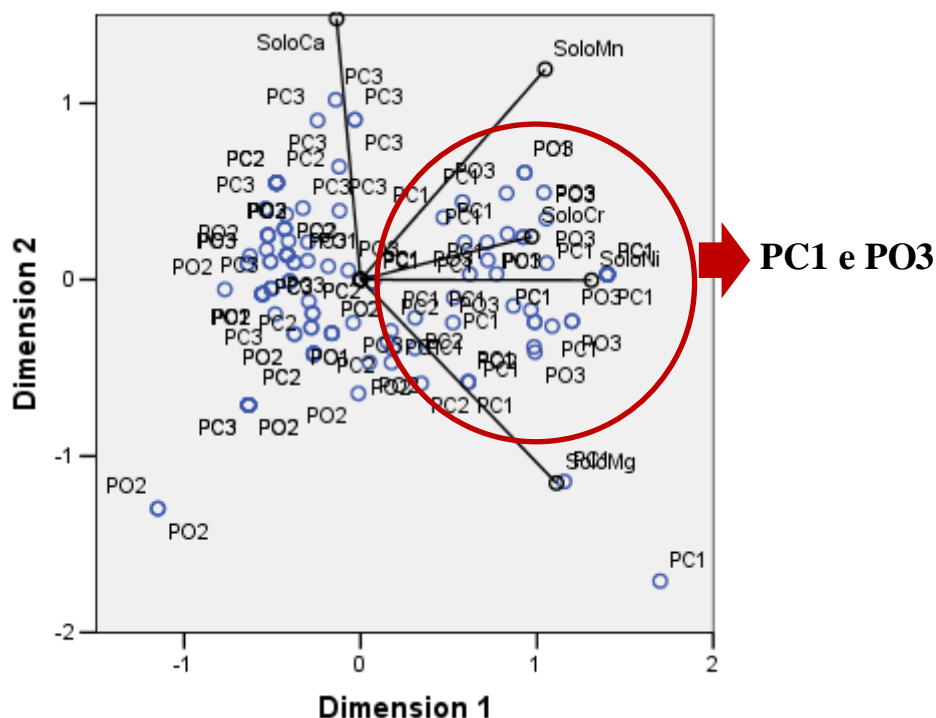


Figura 22: Análise das componentes principais obtidas a partir das concentrações de metais nos solos para os seis pastores estudados. Os fatores da ACP explicam 83,1% da variância total.

Verificou-se que os pastores PC1 e PO3 se encontram mais representados na região positiva da dimensão 1, sendo as concentrações de Cr e Ni mais representativas. Este facto resulta destes pastores pastorearem os seus rebanhos no território do monte de Morais.

Na Tabela 13 encontram-se representados os coeficientes de correlação de Spearman entre as concentrações determinadas nos solos e nas plantas.

Tabela 13: Coeficientes de correlação de Spearman encontrados entre as concentrações de metais determinadas nos solos e plantas.

	S-Ca	S-Mg	S-Mn	S-Cr	S-Ni	P-Ca	P-Mg	P-Mn	P-Cr	P-Ni
S-Ca	-	-0,031	0,297	-0,095	-0,022	0,346*	-0,252	0,129	-0,277	-0,286
S-Mg	-	-	0,293*	0,600**	0,833**	0,032	0,477**	-0,095	0,055	0,528**
S-Mn	-	-	-	0,380**	0,388**	0,255	0,233	0,006	-0,025	0,313*
S-Cr	-	-	-	-	0,836**	-0,095	0,557**	-0,004	0,078	0,549**
S-Ni	-	-	-	-	-	-0,174	0,404**	-0,007	0,065	0,556**
P-Ca	-	-	-	-	-	-	0,135	-0,176	-0,228	-0,064
P-Mg	-	-	-	-	-	-	-	0,029	0,456**	0,712**
P-Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,177	0,014
P-Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,548**
P-Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$

Observando esta tabela (Tabela 13) verificou-se existirem correlações significativas superiores a 0,7 entre o Ni determinado nos solos e o Mg e o Cr presentes nessa matriz, indicando que os solos mais ricos em Ni também o são em Cr e Mg, característica dos solos ultrabásicos. Ao contrário de Fernández *et al.* (1999) que obtiveram fatores de correlação negativos entre as concentrações de níquel e de crómio em solos serpentínicos espanhóis (-0,66), no presente trabalho a correlação foi positiva. No caso das plantas, o maior coeficiente correlação foi observado entre a concentração de Ni e a de Mg (0,712), sugerindo que as plantas com maiores teores de Ni também apresentaram concentrações mais elevadas de Mg. Também se verificaram correlações significativas entre a concentração de Mg presente nas plantas e as concentrações de Mg (0,477), Cr (0,557) e Ni (0,404) presentes no solo e, também, entre o Ni presente nas plantas e o Mg (0,528), Cr (0,549) e Ni (0,556) presentes nos solos. A correlação obtida no presente trabalho entre as concentrações de Ni determinadas em plantas e solos foi idêntica à determinada por Fernández *et al.* (1999) para solos serpentínicos da zona da Corunha (Espanha) (0,66).

4.2.3. Leites

O leite é um alimento muito importante na dieta humana, sendo considerado um dos alimentos mais completos por ser uma fonte de proteínas, gordura e essencialmente de

minerais. Porém, a presença de metais pesados no leite pode criar problemas significativamente graves no homem.

Antes de se analisarem os valores de concentração de metais presentes nos leites analisados, determinaram-se as percentagens de recuperação de cálcio no leite UHT comercial, analisado em simultâneo com as restantes amostras. Refira-se que do nosso conhecimento não existe até ao momento nenhum leite certificado nos metais analisados no presente trabalho e que o cálcio é o único indicado no rótulo de leites comerciais. Verificou-se que as percentagens de recuperação deste metal apresentaram uma média de $86 \pm 6\%$.

Para os leites analisados no presente trabalho e observando a Tabela 14, verificou-se que apenas o elemento Ca apresentou concentrações significativamente diferentes entre a 1ª e a 2ª Recolha. Os elementos Mg e Mn não apresentaram diferenças significativas entre as duas recolhas.

Tabela 14: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100ml) determinadas nos leites amostrados na 1ª e 2ª Recolhas.

Recolha	L-Ca (mg/100ml)	L-Mg (mg/100ml)	L-Mn ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)
1ª Recolha	$105 \pm 70,0$ a	$11,2 \pm 8,80$ a	$3,98 \pm 8,10$ a
2ª Recolha	$123 \pm 54,0$ b	$10,5 \pm 4,79$ a	$4,13 \pm 7,05$ a

Na Figura 23 estão representados os gráficos de extremos e quartis para as concentrações de Ca, Mg e Mn obtidas nas amostras de leite para cada pastor e recolha.

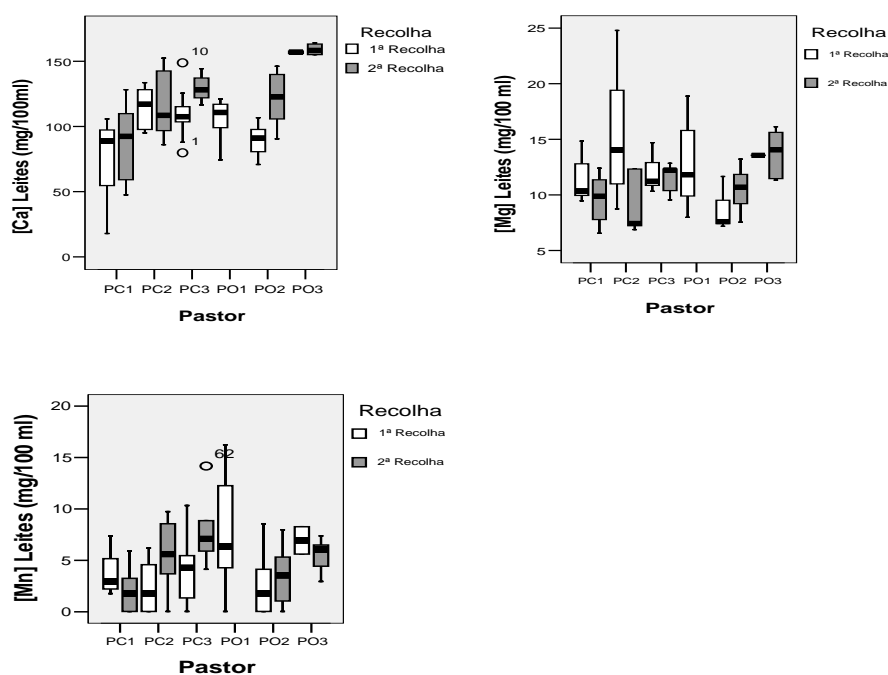


Figura 23: Gráficos de extremos e quartis das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) em função do Pastor para a 1ª e 2ª Recolhas.

Na 1ª Recolha (Tabela 15), as medianas das concentrações de Ca obtidas nos leites dos caprinos variaram entre 88,8 e 117 mg/100 ml e, nos leites dos ovinos variaram entre 91,0 e 157 mg/100 ml.

Tabela 15: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100ml) por pastor para a 1ª Recolha.

Pastor	L-Ca (mg/100ml)	L-Mg (mg/100ml)	L-Mn (µg/100ml)
PC1	88,8 ± 44,0 a	10,3 ± 2,70 a,b,c	2,95 ± 2,80 a
PC2	117 ± 19,0 a	14,0 ± 8,00 a,b,c	1,78 ± 3,08 a
PC3	108 ± 34,5 a	11,2 ± 2,20 b	4,28 ± 5,15 a
PO1	111 ± 24,0 a	11,8 ± 5,45 a,b,c	6,34 ± 8,10 a
PO2	91,0 ± 18,0 a	7,61 ± 2,25 a	1,78 ± 4,26 a
PO3	157 ± 100 b	13,6 ± 0,02 c	6,94 ± 1,33 a

Em relação à 1ª Recolha e em particular aos caprinos, foi nos leites fornecidos pelo pastor PC3, que surgiram os valores de concentração mínimos e máximos, provenientes de animais com 7 a 8 e 3 a 4 anos de idade, respetivamente. Quanto aos ovinos, a menor

concentração foi determinada no leite proveniente de uma ovelha com 2 anos de idade do pastor PO2 e a maior concentração no leite recolhido numa ovelha com 4 a 5 anos de idade, pertencente ao pastor PO3. Em relação à 2ª Recolha (Figuras 23 e 24, e Tabelas 15 e 16), as medianas dos níveis de Ca foram semelhantes às determinadas na 1ª Recolha, 97,7 a 128 mg/100 ml para os leites dos caprinos e 122 a 158 mg/100 ml para os leites de ovinos. Nesta recolha o pastor PC1 apresentou o valor mínimo no leite recolhido de um animal com 1 ano de idade e o pastor PC2 obteve o valor máximo no leite colhido num caprino com 6 anos de idade. Para os ovinos, os teores mínimo e máximo de concentração foram obtidos nos leites fornecidos pelo pastor PO2 de um animal com 4 anos de idade e pelo pastor PO3 de uma ovelha com 6 anos de idade, respetivamente. O pastor PO3 alcançou os valores de mediana mais elevados nas duas recolhas efetuadas ao contrário do pastor PC1, tal como se pode observar nas Tabelas 15 e 16.

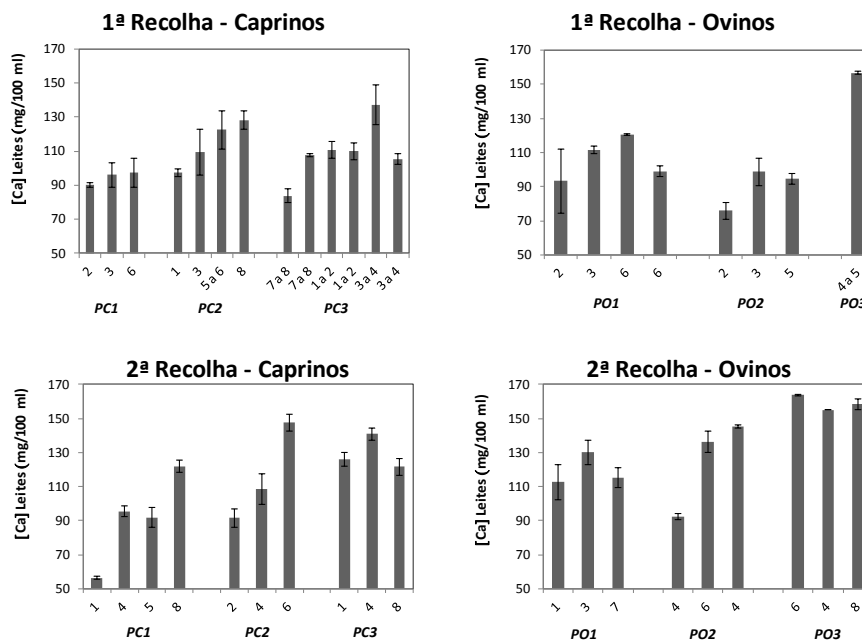


Figura 24: Concentrações de Ca (mg/100 ml) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Tabela 16: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100 ml) por pastor para a 2ª Recolha.

Pastor	L-Ca (mg/100ml)	L-Mg (mg/100ml)	L-Mn (µg/100ml)
PC1	97,7 ± 36,3 a	8,44 ± 2,92 a	1,77 ± 2,94 a
PC2	108 ± 33,2 a,b,c	7,43 ± 2,72 a	5,46 ± 4,86 a,b
PC3	128 ± 14,0 b	12,2 ± 1,64 a,b	7,08 ± 5,00 b
PO1	122 ± 18,0 a,b	9,21 ± 2,17 a	1,64 ± 2,79 a
PO2	136 ± 28,0 a,c	11,7 ± 1,68 a,b	4,43 ± 3,00 a,b
PO3	158 ± 4,48 c	14,1 ± 2,40 b	6,05 ± 2,22 a,b

Os níveis de Ca determinados na presente tarefa são da mesma ordem de grandeza dos referidos noutros trabalhos, tais como, os indicados por Park *et. al.* (2007), os quais obtiveram concentrações médias de 134 mg/100 g em leites de caprinos, 193 mg/100 g em leites de ovinos e 122 mg/100 g em leites de bovinos (num estudo sobre as características físico-químicas de leites de caprinos, ovinos e bovinos, e onde se referem densidades para esses leites de 1,02 (leite de vaca) e 1,04 (leite de ovelha) g/ml), os referidos por Reykdal *et. al.* (2011) que determinaram concentrações entre 67,6 e 126 mg/100g em natas e leites inteiros recolhidos na Islândia, e ainda, aos citados por Sola-Larrañaga and Navarro-Blasco (2009) para leites crus de bovinos colhidos na zona de Navarra (Espanha), nomeadamente, 76,0 a 138,0 mg/100ml.

Para o elemento Mg, à semelhança do que ocorreu com o Ca, verificou-se que as gamas de concentração foram similares nas duas recolhas, não se observando grandes diferenças entre os caprinos e os ovinos (Figuras 23 e 25).

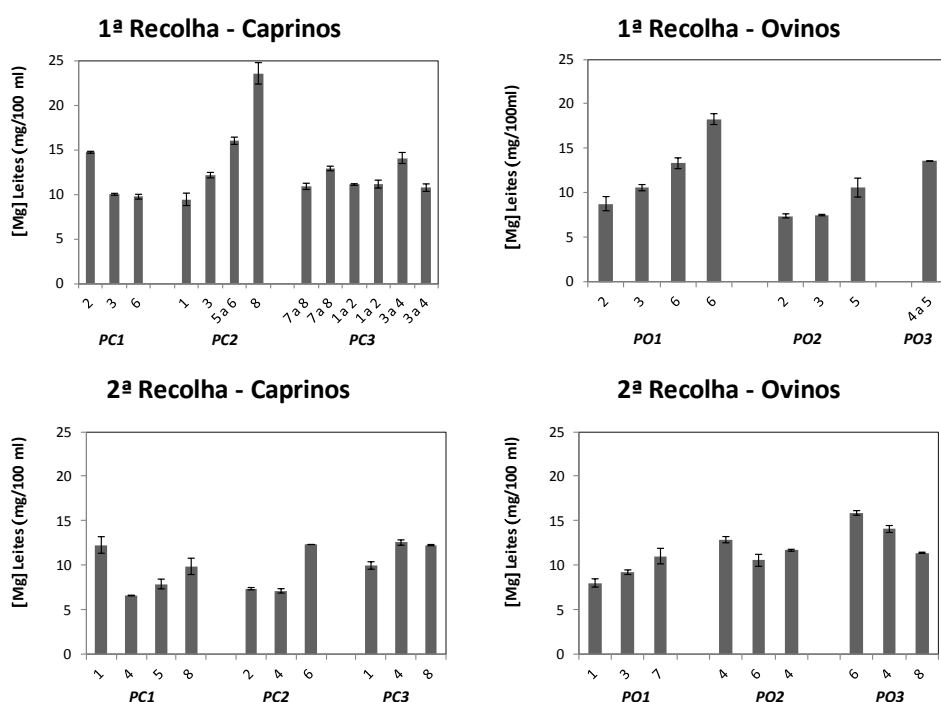


Figura 25: Concentrações de Mg (mg/100 ml) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Na 1ª Recolha (Tabela 15) os pastores PC2 e PO1 apresentaram a maior dispersão de valores, tendo as maiores medianas sido determinadas para os pastores PC2 e PO3 ($14,0 \pm 8,00$ e $13,6 \pm 0,02$ mg/100 ml, respetivamente). Já na 2ª Recolha (Tabela 16), observou-se uma maior dispersão nos resultados obtidos para os pastores PC1, PC2 e PO3, tendo os leites do PC3 e PO3 fornecido as maiores medianas para o Mg, designadamente iguais a $12,2 \pm 1,64$ e $14,1 \pm 2,40$ mg/100 ml, respetivamente.

Em relação à variação dos teores de Mg (Figura 25), na 1ª Recolha os valores obtidos nos leites dos caprinos variaram entre 9,4 e 23,6 mg/100 ml e nos leites dos ovinos variaram entre 7,4 e 18,3 mg/100 ml. Os níveis mínimos e máximos de concentrações determinados nos leites fornecidos pelo pastor PC2 foram provenientes de animais, com designadamente 1 e 8 anos de idade. Já nos ovinos, o teor mínimo foi determinado no leite recolhido de uma ovelha com 2 anos de idade do pastor PO2 e, o teor máximo foi obtido no leite proveniente de uma ovelha com 6 anos de idade do pastor PO1.

Na 2ª Recolha (Figura 25), as concentrações de Mg determinadas foram semelhantes às obtidas na 1ª Recolha, tendo variado entre 6,6 e 12,5 mg/100 ml nos leites dos caprinos e entre 8,0 e 15,9 mg/100 ml nos leites dos ovinos. O valor de concentração mínimo para os caprinos foi obtido no pastor PC1 e o valor máximo no pastor PC3, em leites provenientes de animais com 4 anos de idade em ambas as situações. Para os ovinos, a menor concentração foi determinada num dos leites do pastor PO1, proveniente de um animal com 1 ano de idade, e a maior num leite do pastor PO3 pertencente a uma ovelha com 6 anos de idade.

Tal como aconteceu com o Ca, os valores de Mg determinados na presente tarefa são da mesma ordem de grandeza aos referidos noutros trabalhos, nomeadamente, os indicados por Park *et. al.* (2007), para leites de caprinos e ovinos, os quais obtiveram concentrações médias de 16 mg/100 g em leites de caprinos, 18 mg/100 g em leites de ovinos e 12 mg/100 g em leites de bovinos, por Reykdal *et. al.* (2011) que determinaram concentrações entre 5,43 e 9,98 mg/100 g em natas e leites inteiros recolhidos na Islândia, e ainda, os referidos por Sola-Larrañaga and Navarro-Blasco (2009) para leites crus de bovinos recolhidos na zona de Navarra (Espanha), especificamente, 6,94 a 12,6 mg/100 ml.

Relativamente aos valores de Mn determinados nos leites (Figura 23), verificou-se que o pastor PO1 foi aquele que apresentou a maior dispersão de valores (1ª Recolha). Em termos de medianas, os teores mais elevados foram obtidos para os pastores PO1 ($6,34 \pm 8,10$ mg/100 ml) e PO3 ($6,94 \pm 1,33$ mg/100 ml) na 1ª Recolha, e para os pastores PC2 ($5,46 \pm 4,86$ mg/100 ml), PC3 ($7,08 \pm 5,00$ mg/100 ml) e PO3 ($6,05 \pm 2,22$ mg/100 ml), na 2ª Recolha (Tabelas 15 e 16).

Na Figura 26 foi possível observar que na 1ª Recolha, o maior valor de Mn obtido nos leites de caprinos foi 10,3 µg/100 ml, para o pastor PC3 e 13,9 µg/100 ml nos leites de ovinos, para o pastor PO1. Na 2ª Recolha os valores obtidos foram semelhantes aos da 1ª Recolha, o Pastor PC3 foi o pastor que obteve novamente o maior valor (4,56 µg/100 ml), para os caprinos e, para os ovinos o pastor PO2 obteve o maior valor (7,97 µg/100 ml).

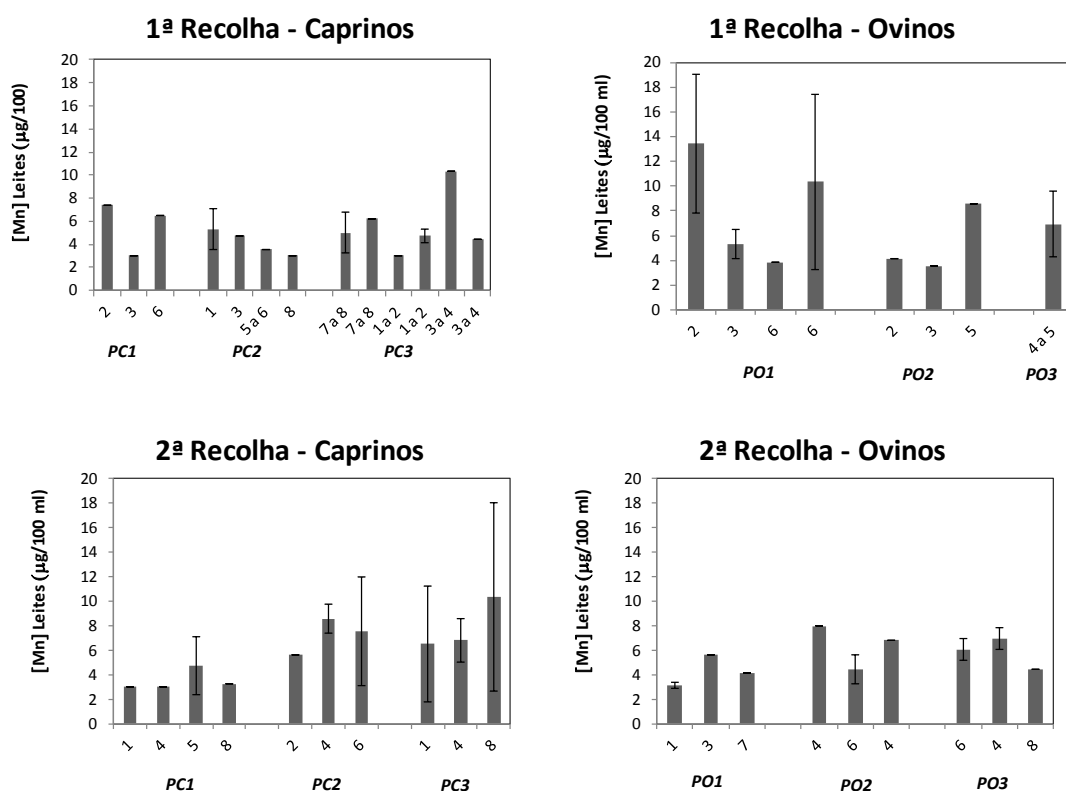


Figura 26: Concentrações de Mn (µg/100 ml) determinadas em cada local, por pastor e por recolha.

Os valores de Mn determinados no presente trabalho são da mesma ordem de grandeza aos indicados por Park *et. al.* (2007) para leites de caprinos e ovinos, os quais obtiveram concentrações médias de 32 µg/100 g em leites de caprinos, 7 µg/100 g em leites de ovinos e 20 µg/100 g em leites de bovinos. Além disso, os resultados do presente trabalho também são semelhantes aos mencionados por Sola-Larrañaga and Navarro-Blasco (2009), 0,71 a 5,48 µg/100 ml, para leites crus de bovinos da zona de Navarra (Espanha).

Na Tabelas 17, 18, 19 e 20, estão representados os valores das medianas e amplitudes/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn em mg/100 ml, para os caprinos e ovinos amostrados nas 1ª e 2ª Recolhas, em função das idades dos animais.

Tabela 17: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100ml) determinadas em leites de caprinos por idade dos animais na 1ª Recolha.

Anos	L-Ca (mg/100ml)	L-Mg (mg/100ml)	L-Mn (µg/100ml)
1 – 2	102 ± 14,0 a	11,1 ± 3,00 a	4,43 ± 3,68 a
3 – 4	106 ± 30 a	11,5 ± 2,40 a	2,80 ± 5,20 a
5 – 6	97,3 ± 53 a	10,8 ± 4,00 a	2,95 ± 3,23 a
7 – 8	108 ± 27 a	12,9 ± 7,10 a	3,54 ± 3,08 a

Tabela 18: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100ml) determinadas em leites de ovinos por idade dos animais na 1ª Recolha.

Anos	L-Ca (mg/100ml)	L-Mg (mg/100ml)	L-Mn (µg/100ml)
1 – 2	77,6 ± 20,6 a	7,81 ± 1,20 a	7,38 ± 8,10 a
3 – 4	112 ± 34,0 b	10,6 ± 3,10 a,b	5,16 ± 4,10 a
5 – 6	100 ± 15,0 a,b	13,3 ± 4,7 b	5,32 ± 6,90 a

Tabela 19: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100ml) determinadas em leites de caprinos por idade dos animais na 2ª Recolha.

Anos	L-Ca (mg/100ml)	L-Mg (mg/100ml)	L-Mn (µg/100ml)
1 – 2	91,4 ± 37,2 a	9,97 ± 2,60 a	3,10 ± 3,50 a
3 – 4	108 ± 26,0 a,b	7,12 ± 3,14 a	2,96 ± 3,97 a
5 – 6	102 ± 33,0 a,b	10,4 ± 2,50 a	5,60 ± 3,10 a
7 – 8	122 ± 6,00 b	10,1 ± 2,05 a	3,25 ± 7,00 a

Tabela 20: Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de Ca, Mg e Mn (mg/100ml) determinadas em leites de ovinos por idade dos animais na 2ª Recolha.

Anos	L-Ca (mg/100ml)	L-Mg (mg/100ml)	L-Mn (µg/100ml)
1 – 2	112 ± 10,0 a	8,01 ± 0,46 a	1,64 ± 1,61 a
3 – 4	141 ± 32,0 a	12,2 ± 2,80 a	6,05 ± 3,97 a
5 – 6	153 ± 17,0 a	13,4 ± 3,2 a	5,32 ± 1,32 a
7 – 8	138 ± 26,0 a	11,4 ± 0,90 a	3,54 ± 2,20 a

Em relação à 1ª Recolha e aos caprinos (Tabela 17), não se observaram diferenças significativas nas concentrações de Ca, Mg e Mn entre os leites dos animais amostrados. Pelo contrário, em termos de ovinos já se encontraram diferenças significativas no Ca e

Mg (Tabela 18). Na 2ª Recolha, verificou-se que, na maioria das situações, os ovinos forneceram valores de medianas de concentrações de Ca e Mg superiores às dos caprinos (Tabelas 19 e 20). Já em relação ao Mn, os valores foram semelhantes entre os dois tipos de pastores e não se detetaram diferenças significativas entre animais de idades distintas.

Em termos gerais pôde-se constatar que não se observou nenhuma relação significativa entre a idade dos animais e a presença de Ca, Mg e Mn no leite.

Em relação ao Cr e Ni, nas amostras de leites recolhidas nos caprinos e nos ovinos não foi possível determinar os teores destes dois metais, uma vez que se encontravam abaixo dos limites de deteção do método utilizado, designadamente, 17 e 58 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$. O crómio é um elemento que potencia a ação da insulina e a ingestão indicada como adequada é de 20 a 35 mg de Cr/dia para adultos a partir dos 19 anos (Panel on Micronutrients, 2001). Considerando que o Cr também existe noutros alimentos presentes na dieta humana, aconselha-se que a ingestão de leite não ultrapasse os 120 a 200 ml por dia, tendo este valor sido determinado tendo em consideração a concentração máxima de 17 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ nos leites analisados no presente trabalho. Refira-se, que as concentrações de Cr presentes nos leites podem ser inferiores, o que pode permitir um aumento da ingestão de leite. No entanto, terá de ser aplicada uma técnica analítica mais sensível.

Relativamente ao Ni, o limite máximo admissível é de 1 mg/dia, segundo as recomendações internacionais (Food and Nutrition Board, 2001). Tendo em conta esta recomendação e, se os leites apresentassem um teor de Ni igual 58 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, foi possível determinar que para se ultrapassar o valor máximo admissível, seria necessário ingerir cerca de 1,7 L de leite por dia, quantidade esta demasiado elevada. Desse modo, os resultados obtidos sugerem que a ingestão de leite destes animais pela população local não coloca em risco a saúde pública no que se refere ao Ni.

5. CONCLUSÃO

Em relação aos solos, as concentrações de Cr e Ni foram mais elevadas nas zonas de pastoreio dos rebanhos PC1 e PO3, o que confirma que os solos serpentínicos da zona de Morais apresentam maiores teores nestes metais.

Relativamente às plantas, novamente os dois pastores se destacaram dos demais. Os maiores valores de cromo foram obtidos nas plantas consumidas pelos ovinos do pastor PO3, em ambas as recolhas. Já em termos de Ni, as concentrações mais elevadas foram observadas na vegetação consumida pelo rebanho de caprinos PC1. Uma vez mais, estes resultados estão relacionados com os locais de pastoreio destes rebanhos coincidirem com as zonas de maior concentração de solos serpentínicos.

Foram observadas correlações positivas significativas entre os teores de Ni e Mg (0,833) determinados nos solos, bem como entre o Ni e o Cr (0,836), o que é característico de solos serpentínicos. Em relação às plantas, o coeficiente de correlação mais elevado (0,712) foi observado entre as concentrações de Ni e Mg, seguido do Ni e o Cr (0,548). Simultaneamente, observou-se uma correlação positiva (0,556) entre os teores de Ni nas plantas e solos.

Os teores de Ca, Mg e Mn determinados nos leites foram idênticos aos referidos na literatura para leites de caprinos e ovinos. Já em termos de Cr e Ni, não foi possível determinar as suas concentrações, uma vez que foram sempre inferiores aos limites de deteção da técnica analítica usada.

6. BIBLIOGRAFIA

Beery M. and Wilding L.P. (1971), The relationship between soil pH and base-saturation percentage for surface and subsoil horizons of selected mollisols, alfisols, and ultisols in Ohio, *The Ohio Journal of Science*, **71** (1), 43-55.

Belewu M.A. and Aiyegbusi, O.F. (2002). Comparison of the mineral content and apparent biological value of milk from human, cow and goat. *The Journal of Food Technology in Africa*, **7**, 9-11.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Riedel, G.S. and Riedel, G.F. (1998), Behavior of mercury in the Patuxent River estuary, *Biogeochemistry*, **40**, 249-265.

Castro, M. (2012). Determinação das espécies pecuárias com maior capacidade de valorizar a vegetação natural: Identificação da dieta alimentar dos animais e determinação do valor alimentar dos recursos espontâneos. Relatório parcial do projeto Percorra milhões de anos geológicos nos 12878 hectares do Sítio de Morais, IPB.

Compeau, G.C. and Bartha, R. (1987). Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments, *Applied and Environmental Microbiology*, **53** (2), 261-265.

Domingues, P.F., Langoni H., Padovani C.R., Gonzales J.A.H. and Fregonesi O.B. (2001). Determinação de gordura, proteína, cobre, ferro, manganês, zinco e contagem de células somáticas no leite de vacas com mastite subclínica. *Semina: Ci. Agrárias, Londrinas*, **22** (2), 169-174.

Fernández, S., Seoane S., and Merino A. (1999), Plant Heavy Metal Concentrations and Soil Biological Properties in Agricultural Serpentine Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **30** (13&14), 1867-1884.

Florea T, Orban Huszti S., and Costin G.M (2006). Heavy metal contaminants in milk and cheese. *The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati*, Fascicle VI - Food Technology, 26-32.

Food and Nutrition Board (2001), Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc, National Academy Press.

Lázaro J.D., Kidd P.S. and Monterroso Martínez C. (2006), A phytogeochemical study of the Trás-os-Montes region (NE Portugal): Possible species for plant-based soil remediation technologies, *Science of the Total Environment*, **354**, 265-277

Maroco, J. (2010). *Análise Estatística com utilização do SPSS*, Edições Sílabo, 3ª Edição, Lisboa.

Miranda M., Benedito J.L., Blanco-Penedo I., López-Lamas C., Merino A., López-Alonso M. (2009). Metal accumulation in cattle raised in a serpentine-soil area: Relationship between metal concentrations in soil, forage and animal tissues, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **23**, 231-238.

Muhaya, B.B., Leermakers, M. and Baeyens, W. (1997). Total mercury and methylmercury in sediments and in the polychaete *Nereis diversicolor* at groot buitenschoor (Scheldt Estuary, Belgium), *Water, Air, and Soil Pollution*, **94**, 109-123.

Ogabiela, E.E., Udiba U.U., Adesina O.B., Hammuel C., Ade-Ajayi F.A., Yebpella G.G., Mmereole U.J. and Abdullahi M. (2011). Assessment of Metal Levels in Fresh Milk from Cows Grazed around Challawa Industrial Estate of Kano, Nigeria. *Journal of Basic and Applied Scientific Research*, **1** (7), 533-538.

Panel on Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Use of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes (2001), *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc*, The National Academies Press (Ed.), 197-223.

Park Y.W., Juárez M., Ramos M., Haenlein G.F.W. (2007). Physico-Chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research*, **68**, 88-113.

Reykdal O., Rabieh S., Steingrimsdottir L. and Gunnlaugsdottir H. (2011), Minerals and trace elements in Icelandic dairy products and meat, *Journal of Food Composition and Analysis*, **24**, 980-986

Sola-Larrañaga and Navarro-Blasco (2009), Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, Spain, *Food Chemistry*, **112**, 189-196

USDA (1998), Soil Quality Indicators: pH, Soil Quality Information Sheet.

USDA (2002), Field Book for describing and sampling soils, Version 2.0, pp. 10, 29, 70.

Sítios eletrônicos consultados:

<http://morais.jfreguesia.com/v2/index.php>

http://www.cm-macedodecavaleiros.pt/PageGen.aspx?WMCM_PaginaId=28564

http://www.brigantia.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=138&Itemid=43

<http://www.tuasaude.com/magnesio/>

<http://www.alimentosricos.com/magnesio/>

<http://www.nutricaoemfoco.com/2008/11/01/magnesio/>

<http://www.ufrgs.br/agronomia/materiais/LuizFernandoSpinelliPinto1994.pdf>

<http://morais.ubiwhere.com/?p=125>