UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

RAFAEL CARVALHO FIOR

Monitoramento ambiental de zinco em produtos agrícolas

Piracicaba
2012

RAFAEL CARVALHO FIOR

Monitoramento ambiental de zinco em produtos agrícolas

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Takashi Muraoka

**Piracicaba
2012**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Fior, Rafael Carvalho

Monitoramento ambiental de zinco em produtos agrícolas / Rafael Carvalho Fior; orientador Takashi Muraoka. - - Piracicaba, 2012.

72 p.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Hortaliças 2. Metais pesados do solo 3. Micronutrientes 4. Nutrição 5. Produção vegetal 6. Proteção ambiental 7. Relação solo-planta I. Título

CDU 631.453 : 546.47

*Aos meus amados pais, Oswaldo e Elizabete,
que são a base da minha formação e os meus passos,
sempre orientaram com muita luta, amor, dedicação, apoio, incentivo e paciência,
fundamentais para que eu não desanimasse e continuasse em busca de novos sonhos!*

À minha irmã, Lísia, pelas alegrias, risadas e discussões.

*À minha namorada, Fabíola, pelo amor, carinho, paciência, compreensão e
no estímulo para a superação e cumprimento de mais essa etapa da minha vida.*

*Aos tios, Arnold e Rosana, aos primos, Guilherme e Livia, por sempre
demonstrarem o verdadeiro sentido da palavra “família”, pelo amor, apoio e incentivo.*

Aos meus avós, tios, primos, sogros, cunhados e amigos pelo incentivo.

DEDICO

“Que seu alimento seja seu remédio e seu remédio seja seu alimento”

Hipócrates (460 – 377 a.C)

**“Só há duas maneiras de viver a vida. A primeira é vivê-la como se os milagres não
existissem. A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre”**

Albert Einstein (1879 - 1955)

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelo dom da vida, força e saúde para superar todas as dificuldades que ocorreram durante a elaboração desse trabalho;
- À Universidade de São Paulo (USP) e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), por meio do Programa de Pós Graduação em Ciências, pela oportunidade de realização do curso de mestrado;
- Ao Prof. Dr. Takashi Muraoka, pela orientação, incentivo, compreensão e amizade;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo entre Abril e Julho de 2010;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo (proc. 2010/04111-3) e pelo auxílio à pesquisa (proc. 2010/08443-0), que foram imprescindíveis para a realização desse trabalho;
- Ao Prof. Dr. Marcio Roberto Soares, exemplo de pessoa e pesquisador, pela minha iniciação na vida científica, incentivo, auxílio e, principalmente, amizade;
- À Dra. Anita S. D. Gutierrez e toda a sua equipe do CEAGESP (Centro de Qualidade em Horticultura), pela atenção e dedicação que viabilizaram a aquisição de vegetais para a realização do estudo;
- Aos engenheiros agrônomos da Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI), Caetano (Ibiúna), Daniel (Botucatu) e Renato (Mogi das Cruzes), pela disponibilidade e auxílio na coleta dos produtos vegetais e de solo;
- Aos meus sinceros amigos, Fernando, Evandro, Murilo, Roberto e João, que estiveram sempre presente nessa fase e que me ajudaram muito na elaboração desse trabalho;
- Aos colegas de pós-graduação, Anderson, Fábio, Rodrigo, Diogo, Luiz, Nericlenes, Aline, Cristiano, Rafael, pela amizade, convivência e troca de experiências;
- Aos técnicos do Laboratório de Fertilidade do Solo CENA/USP Marileusa, Sandra e João;
- À Marilia Henyei (STB-CENA/USP), pela gentileza e revisão das normas da dissertação;
- A todos que, por descuido não tenha mencionado e que colaboraram para a realização desse trabalho, minha sincera gratidão.

RESUMO

FIOR, R. C. **Monitoramento ambiental de zinco em produtos agrícolas**. 2012. 72 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

Grandes extensões de áreas vêm sendo afetadas por metais pesados em concentrações que podem representar perigo ambiental. Em decorrência do aumento da atividade industrial e à agricultura altamente tecnificada, torna-se fundamental o monitoramento dos níveis de metais pesados nos solos, pois as plantas se comportam como mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos da cadeia trófica. A ingestão de vegetais contendo elevadas concentrações de metais pesados é uma das principais vias de acesso desses elementos ao organismo. No corpo humano, os metais pesados depositam-se no tecido ósseo e gorduroso, causando possíveis efeitos nocivos à saúde humana. Lentamente liberados no organismo, podem provocar uma série de doenças. O projeto foi dividido em duas etapas, cada qual com um objetivo específico: 1ª determinar as concentrações de zinco, cobre, ferro e manganês em vegetais frequentemente consumidos no Estado de São Paulo e compará-las com os limites estabelecidos na legislação brasileira; calcular a ingestão diária de metais pesados essenciais para estimar o risco à saúde humana; 2ª avaliar os teores de zinco em hortaliças e nos solos dos campos de produção; identificar a cultura que apresentou maior potencial de translocação de zinco para a cadeia alimentar. As amostras vegetais foram coletadas na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo e a concentração de metais pesados foi determinada por espectrometria de absorção atômica. Todos os vegetais analisados apresentaram concentrações de zinco e cobre muito abaixo do limite tolerável estabelecido pela legislação brasileira. Até o momento, não há nenhuma recomendação estabelecida de limite máximo de tolerância para ferro e manganês no Brasil. Quanto ao hábito de consumo da população do Estado de São Paulo, a ingestão diária de metais pesados está abaixo da máxima permitida, consequentemente o consumo desses alimentos pode ser considerado seguro, pois não estão em excesso. Porém, os valores reportados nesse estudo não atingiram a ingestão dietética recomendada (RDA) para homens e mulheres, o que poderia demonstrar um caso de deficiência nutricional nos indivíduos que fazem uso desse tipo de dieta. Algumas áreas agrícolas do Estado de São Paulo apresentaram teores totais zinco nos solos acima do valor de referência de qualidade, porém nenhuma área estudada atingiu os valores de prevenção e intervenção, estabelecidos pela CETESB. As hortaliças cultivadas nesses locais apresentaram teores de zinco inferiores ao limite máximo de tolerância, estabelecido pela ANVISA. A rúcula foi a hortaliça que mais acumulou zinco na parte comestível.

Palavras-chave: Hortaliças. Metais pesados. Ingestão diária. Limite permitido.

ABSTRACT

FIOR, R. C. **Environmental monitoring of zinc in agricultural products**. 2012. 72 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

Large areas have been affected by heavy metals in concentrations which may pose environmental hazard. Due to increased industrial activity and highly technical agriculture, it becomes critical to monitor the levels of heavy metals in soil, because plants behave as a mechanism for transfer of contaminants from soil to higher levels of the food chain. Ingestion of vegetables containing high concentrations of heavy metals is one of the main ways in which these elements enter the human body. Once in human body, heavy metals are deposited in the bone and fat tissues, causing potential harmful effects to human health. Slowly released into the body, heavy metals may cause an array of diseases. The project was divided in two stages, each one with a specific objective: 1st) to determine the concentrations of zinc, copper, iron and manganese in the most frequently consumed foodstuff in the São Paulo State, Brazil and to compare the heavy metal contents with the permissible limits established by the Brazilian legislation; to calculate the daily intake of heavy metals essential to estimate the risk to human health; 2nd) to evaluate the zinc content in leafy vegetables and soils at crop fields; to identify crop with the greatest potential for translocation of zinc into food chain. The vegetable samples were collected at São Paulo General Warehousing and Centers Company, and heavy metal content was determined by atomic absorption spectrophotometry. All vegetables sampled presented average concentrations of zinc and copper lower than the permissible limits established by the Brazilian legislation. So far, the Brazilian legislation has not established a permissible limit for iron and manganese contents. Regarding the consumption habit of the population in the São Paulo State, the daily ingestion of heavy metals is below the oral dose of reference, therefore, the consumption of these vegetables can be considered safe, because they are not in excess. However, the values reported in this study did not reach the Recommended Dietary Allowances (RDA) for men and women, which could prove a case of nutritional deficiency in individuals who use this type of diet. Some agricultural areas of the São Paulo State showed soil total Zn concentrations above the benchmark of quality, but none of studied area reached prevention and intervention values, established by CETESB. The vegetables grown in these locations had Zn levels below the tolerance limits established by ANVISA. The rocket plant was the vegetables that more Zn accumulated in the edible part.

Keywords: Vegetables. Heavy metals. Daily intake. Permissible limit

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	11
2.1	ZINCO NO SOLO.....	11
2.2	ZINCO NA PLANTA	13
2.3	CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE POR METAIS PESADOS.....	14
2.4	CONTAMINAÇÃO DO SOLO PELO USO DE FERTILIZANTES.....	17
2.5	METAIS PESADOS NA PLANTA E SUA ENTRADA NA CADEIA ALIMENTAR.....	20
2.6	METAIS PESADOS ESSENCIAIS E NUTRIÇÃO HUMANA	22
2.7	BIOFORTIFICAÇÃO COM ZINCO.....	24
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	1ª ETAPA	26
3.1.1	<i>Seleção de amostras vegetais</i>	<i>26</i>
3.1.2	<i>Definição das amostras vegetais</i>	<i>26</i>
3.1.3	<i>Tratamento das amostras</i>	<i>26</i>
3.1.4	<i>Digestão das amostras</i>	<i>27</i>
3.1.5	<i>Controle de qualidade</i>	<i>27</i>
3.1.6	<i>Análises dos dados</i>	<i>28</i>
3.1.6.1	<i>Ingestão diária de metais pesados essenciais.....</i>	<i>28</i>
3.1.6.2	<i>Coefficiente de avaliação de risco (HQ)</i>	<i>28</i>
3.1.6.3	<i>Índice de avaliação de risco (HI)</i>	<i>29</i>
3.1.7	<i>Seleção das culturas para as etapas posteriores</i>	<i>29</i>
3.2	2ª ETAPA	30
3.2.1	<i>Caracterização dos campos de produção</i>	<i>30</i>
3.2.1.1	<i>Locais de coleta</i>	<i>30</i>
3.2.2	<i>Coleta de solo</i>	<i>31</i>
3.2.2.1	<i>Análises químicas</i>	<i>34</i>
3.2.2.1.1	<i>Determinação do teor total de Zn</i>	<i>34</i>
3.2.2.1.2	<i>Determinação dos teores disponíveis de Zn</i>	<i>34</i>
3.2.3	<i>Coleta e preparo das amostras vegetais.....</i>	<i>35</i>
3.2.4	<i>Análise dos dados</i>	<i>35</i>
3.2.4.1	<i>Razão de transferência.....</i>	<i>35</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	1ª ETAPA	36
4.1.1	<i>Concentração de Zn, Cu, Fe e Mn nos alimentos</i>	<i>36</i>
4.1.2	<i>Ingestão diária de metais pesados essenciais</i>	<i>44</i>
4.1.2.1	<i>Zinco.....</i>	<i>44</i>
4.1.2.2	<i>Cobre</i>	<i>45</i>
4.1.2.3	<i>Ferro</i>	<i>46</i>

4.1.2.4 Manganês.....	46
4.1.3 Coeficiente de avaliação de risco (HQ)	48
4.1.4 Índice de avaliação de risco (HI).....	49
4.2 2ª ETAPA.....	50
4.2.1 Caracterização dos solos	50
4.2.2 Concentração de Zn nos solos.....	51
4.2.3 Concentração de Zn em vegetais.....	53
5 CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O zinco (Zn) é um elemento essencial para os animais e seres humanos, assim como para as plantas. O consumo adequado é primordial para o crescimento normal e saudável e para reprodução. A deficiência de Zn nos seres humanos é considerada a “fome oculta” mais importante, pois estima-se que um terço da população mundial pode não estar ingerindo Zn suficiente em sua dieta.

Os solos tropicais, em geral, apresentam normalmente baixa concentração de Zn, seja pelo material de origem ou pelas práticas de cultivo com uso intensivo de culturas sem a devida reposição.

Com o contínuo crescimento da população mundial, torna-se necessário o aumento de alimentos e o Brasil passa a ser importante nesse contexto por ser um dos poucos países com capacidade de aumento de áreas agricultáveis e com produtividades passíveis de incrementos. Porém, concomitante ao aumento populacional, ocorrem o crescimento urbano e o desenvolvimento industrial e tecnológico, levando ao aumento da produção de resíduos. A disposição inadequada desses resíduos altera as condições de equilíbrio no ambiente, seja pela violação ou exaustão dos recursos naturais, ou ainda pela poluição do solo, do ar e dos recursos hídricos.

A presença de metais pesados (MPs) no solo em concentrações qualificadas pela CETESB de alerta ou intervenção restringe sua utilização para fins agrícolas, pois à medida que há acúmulo desses elementos, pode promover maior absorção pelas plantas e entrada na cadeia alimentar.

Um solo é considerado contaminado quando contém concentrações de determinado elemento químico (mesmo sendo um nutriente) acima do esperado em condições naturais. A contaminação por MPs é oriunda de atividade antrópica e da acumulação resultante de processos biogeoquímicos ocorridos na natureza. As principais rotas antrópicas de entrada de MPs no solo são a deposição atmosférica, adição de fertilizantes e pesticidas, aplicação de lodo de esgoto, compostos de lixo urbano e resíduos industriais. No solo, esses rejeitos sofrem transformações químicas que podem liberar MPs para a solução do solo e causar toxidez às plantas e organismos do solo, ou ainda adsorvidos às argilas ou complexados à matéria orgânica, representando uma fonte poluidora potencial e importante via de exposição dos metais poluentes.

O solo é um componente muito específico da biosfera, agindo não apenas como um depósito de contaminantes, mas também como um tampão natural, controlando o transporte

de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota. Sendo o papel mais importante do solo a sua produtividade, que é essencial para a sobrevivência dos seres humanos, a manutenção das suas funções ecológica e agrícola é responsabilidade da humanidade, o que ressalta a importância do monitoramento dos MPs no solo.

A Organização Mundial da Saúde enfatiza a necessidade de se monitorar produtos químicos presentes nos alimentos, com a preocupação de fornecer à população informação sobre alimentação segura quanto aos elementos cujos efeitos tóxicos afetam a saúde, visto que o consumidor muitas vezes não tem condições de identificar os produtos causadores desses efeitos. Da mesma forma, tornou-se fundamental conhecer o papel dos elementos essenciais para a promoção da saúde, uma vez que, se ocorrer em altos níveis de exposição, podem ser nocivos à saúde humana.

A crescente conscientização para o valor de vegetais e frutas na dieta humana sugere que o monitoramento da concentração de MPs nos alimentos deva ser realizado com frequência. Como o teor de MPs nos alimentos é dependente da sua quantidade presente nos solos, é muito importante também o monitoramento dos teores desses elementos no ambiente agrícola.

Partindo da hipótese de que a transferência de MPs fitodisponíveis do solo para as plantas e o consumo dessas por seres humanos podem causar efeitos adversos à saúde humana, os objetivos do projeto foram:

- Determinar as concentrações de zinco, cobre, ferro e manganês nos alimentos frequentemente consumidos no Estado de São Paulo e compará-las com os limites estabelecidos pela legislação brasileira.
- Calcular a ingestão diária de MPs essenciais para estimar o risco à saúde humana.
- Avaliar os teores de zinco em hortaliças e nos solos dos campos de produção.
- Identificar a cultura que apresentou maior potencial de translocação de zinco para a cadeia alimentar.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Zinco no solo

A concentração total de Zn nos solos é altamente dependente da composição química do material de origem (ALLOWAY, 1995). O Zn ocorre nos seguintes minerais primários que o contém como elemento acessório: olivina, hornblenda, biotita e magnetita. Esses minerais ocorrem em rochas ácidas e básicas. Nos minerais secundários, está precipitado sob diferentes formas, de acordo com as condições: fosfato, carbonato, hidróxido de zinco e zincato de cálcio. O Zn é encontrado também como cátion trocável, dissolvido na solução do solo e na matéria orgânica, com a qual pode formar quelatos (SOUZA; FERREIRA, 1988).

A maioria das rochas da crosta terrestre contém Zn em concentrações variáveis: eruptivas básicas (basalto, gabro) de 70 a 130 mg kg⁻¹; eruptivas ácidas (granito, riolito) de 50 a 60 mg kg⁻¹; metamórficas (xistos) e algumas sedimentares (argilitos) em torno de 80 mg kg⁻¹; argilas glaciais de 30 a 40 mg kg⁻¹; arenitos em torno de 16 mg kg⁻¹ e calcários em torno de 20 mg kg⁻¹ (MALAVOLTA, 1994).

O Zn precipita com hidróxidos, carbonatos e silicatos e pode assim fazer parte dos materiais amorfos do solo (RAIJ et al., 1987). Em interação com a matéria orgânica do solo, podem ser formados complexos orgânicos de zinco solúveis e insolúveis (MENGEL; KIRKBY, 1987). Este micronutriente possui baixa mobilidade no perfil, devido à sua capacidade de ser adsorvido pela matéria orgânica, argilas silicatadas e óxidos e hidróxidos de ferro (DECHEN; NACHTIGALL, 2006).

Os solos tropicais, em geral, apresentam baixa concentração do elemento, seja pelo material de origem, pelas práticas de cultivo intensivo sem a devida reposição ou, até mesmo, pela realização de práticas inadequadas, como a aplicação excessiva de calcário (LOPES, 1983). Vários motivos explicam a deficiência de Zn em culturas, tais como: teores baixos de Zn no solo, calagem excessiva, baixos teores de matéria orgânica, alto teor de fósforo no solo ou na adubação, aplicações elevadas de nitrogênio e restrição para o desenvolvimento das raízes (LUCAS; KNEZEK, 1972). Entre os micronutrientes, a importância deste elemento para as culturas em solos brasileiros é indiscutível pela ocorrência frequente de sua deficiência, principalmente em solos não originados de rochas básicas (ABREU et al., 2001).

Segundo Galvão (1994), o Zn, juntamente com o boro (B), é um dos micronutrientes cuja deficiência é a que mais tem limitado a produção das culturas no Brasil. Em geral, essa deficiência ocorre porque o teor de Zn disponível no solo é insuficiente para suprir a

necessidade da planta, agravada com a intensificação na remoção desse micronutriente pelas colheitas.

Com o aumento do valor do pH, há diminuição da disponibilidade desse elemento para as plantas (RITCHEY et al., 1986). O Zn é fortemente adsorvido em solos argilosos, o que pode agravar a deficiência. Além disso, altas doses de fósforo podem diminuir a disponibilidade de Zn do solo (RAIJ, 1991). Portanto, características como pH, teores de argila, fósforo e carbono orgânico e óxidos de ferro, alumínio e manganês influenciam a disponibilidade do elemento para as plantas (MENEZES, 1998).

O conhecimento da disponibilidade dos micronutrientes no solo é fundamental para recomendação de adubação adequada, evitando assim problemas de deficiência ou de toxicidade (BORTOLON; GIANELLO, 2009). Para os solos do Estado de São Paulo, os teores de Zn (DTPA), são classificados como baixo ($0 - 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$), médio ($0,6 - 1,2 \text{ mg dm}^{-3}$) e alto ($> 1,2 \text{ mg dm}^{-3}$) (RAIJ et al., 1997).

O pH da solução do solo tem efeito significativo na fração do elemento que é adsorvido (JENNE, 1998). Assim, o pH é o principal fator que governa as reações de adsorção de MPs por colóides orgânicos e inorgânicos do solo (UREN, 1992). Assim, em valores de pH mais elevados, sua disponibilidade diminui. Acima de pH 5,5, o Zn é adsorvido a hidróxidos de alumínio, de ferro, e de manganês (MORAGHAN; MASCAGNI, 1991). O aumento em uma unidade no valor de pH, entre 5 e 7, causa diminuição de 30 vezes na concentração de Zn em solos ácidos. Entretanto, em alguns solos, a elevação do valor de pH pode incrementar a disponibilidade de Zn devido a dissolução da matéria orgânica ou a formação de $\text{Zn}(\text{OH})^+$ (MALAVOLTA, 2006). Alloway (1995) calculando a atividade das espécies de Zn como função do pH, observou que em $\text{pH} < 8$, o Zn^{2+} é a espécie predominante, enquanto que em valores acima deste pH prevalece o ZnOH^+ .

As principais fontes antropogênicas de Zn para o solo são as atividades de mineração, o uso agrícola de lodo de esgoto, de resíduos e subprodutos de processos industriais e o uso de agroquímicos como os fertilizantes. A concentração de Zn (mg kg^{-1}) nessas fontes pode variar de 700 - 49000 (lodo de esgoto), 50-1450 (fertilizantes fosfatados), 10-450 (calcário), 1-42 (fertilizantes fosfatados) e 15-250 (esterco). Em pesticidas varia de 1,3 - 25% (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000).

O elemento Zn é um metal muito utilizado, especialmente como cobertura protetora para outros metais como ferro (Fe) e aço, ligas de bronze e latão, baterias e em componentes elétricos (SMITH et al., 1995) e sua contaminação está geralmente ligada à mineração, estando o cádmio (Cd) sempre presente.

A deficiência de Zn pode ser corrigida por aplicações de fertilizantes com Zn no solo e/ou na folhas. O sulfato de zinco (ZnSO_4) é a fonte inorgânica de Zn mais amplamente aplicada em solos e folhas devido sua alta solubilidade, baixo custo e disponibilidade no mercado (CAKMAK, 2008).

2.2 Zinco na planta

O Zn é absorvido pelas plantas predominantemente como cátion divalente (Zn^{2+}) (MARSCHNER, 1995). Segundo Malavolta (2006), seu transporte a longa distância, ao que parece, se dá em grande parte na forma de complexos entre o Zn e os ácidos cítrico e málico, e sua redistribuição é baixa, dependendo, entretanto, da concentração do elemento na planta.

A atividade do Zn é efetiva para determinados processos relevantes na homeostase fisiológica; participa da fotossíntese, através da enzima carboxilase pirúvica; é necessário para a produção de triptofano, aminoácido precursor do ácido indol acético, hormônio vegetal de crescimento, está envolvido no metabolismo do nitrogênio e é necessário para manutenção da integridade das biomembranas (MALAVOLTA, 2006). Outra função deste elemento é participar do metabolismo das proteínas, atuando como componente estrutural dos ribossomos (MARSCHNER, 1995). Segundo Bowen (1979), mais de oitenta proteínas contendo Zn foram relatadas.

Com a deficiência de Zn, a planta tem diminuição da atividade enzimática, desenvolvimento dos cloroplastos, conteúdo de proteínas e ácidos nucleicos (DECHEN; NACHTIGALL, 2006), podendo apresentar sintomas visíveis como clorose acentuada ao longo da nervura principal, encurtamento dos entrenós e menor produção de folhas novas, podendo aparecer tonalidades roxas no caule e nas folhas, além de redução no crescimento e na produção (MALAVOLTA, 1980).

Esse micronutriente é considerado pouco móvel na planta (MALAVOLTA, 1980). Alguns autores consideram o Zn altamente móvel no interior das plantas, enquanto outros consideram que este tenha uma mobilidade intermediária. Ocorre que, quando este elemento é fornecido em grandes quantidades às plantas, várias espécies translocam quantidades apreciáveis de Zn das folhas velhas para os órgãos de produção; mas quando o elemento se encontra em concentrações deficitárias, as mesmas espécies apresentam baixa mobilidade do metal. A presença de frações de Zn ligados a compostos orgânicos de baixo peso molecular

nos fluidos do xilema e outros extratos dos tecidos das plantas pode justificar a elevada mobilidade na planta (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

Estudos utilizando Zn marcado têm demonstrado uma rápida mobilidade deste elemento na planta (SANTA MARIA; COGLIATTI, 1988; ÇAKMAK; MARSCHNER, 1990), mas há casos em que o Zn é considerado elemento com baixa mobilidade na planta (LONGNECKER; ROBSON, 1993). De acordo com Clarkson e Hanson (1980), a baixa mobilidade do Zn é devida à pequena capacidade de ligação a quelatos aniônicos. De acordo com Marschner (1995), menor remobilização e transporte de Zn pelo floema das folhas de plantas com baixo suprimento de Zn possivelmente estão relacionados a maior quantidade de Zn firmemente ligado a componentes da célula. Entretanto, em comparação com manganês (Mn), o Zn pode mover-se mais facilmente no floema, provavelmente complexado com ácidos orgânicos (WHITE et al., 1981). Em plantas jovens de trigo, foi demonstrado que o Zn é transportado pelo floema, das folhas às raízes, após a aplicação foliar (HASLETT et al., 2001).

2.3 Contaminação do ambiente por metais pesados

A contaminação do solo é crescente no mundo. Há grandes extensões de áreas com altos níveis de elementos metálicos, compostos orgânicos, organometálicos e elementos radioativos, que ocorrem em concentrações que podem representar perigo ambiental (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

Os elementos que possuem massa específica maior que 5 g cm^{-3} e número atômico maior do que 20 são denominados “metais pesados” (MALAVOLTA et al., 2006). Os MPs considerados como importantes poluentes ambientais são: arsênio¹ (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb) e Zn (TILLER, 1989; GUILHERME, 1999), sendo os metais Cd, Cu, Zn e Pb os mais perigosos, pela suas toxicidades e potencial de bioacumulação (CHANG et al., 1984). Porém, alguns MPs são essenciais para as plantas, como molibdênio (Mo), Mn, Fe, Ni, Zn e Cu. Já o cobalto (Co), selênio (Se) e Cr não são requeridos pelas plantas, mas são essenciais para os animais.

¹ Arsênio não é realmente um metal, mas um semimetal, já que sua propriedade é intermediária entre a dos metais e as dos não-metais (TILLER, 1989).

Em contrapartida, As, Cd, Hg e Pb são considerados MPs tóxicos, pois não são requeridos por plantas e animais (ALLOWAY, 1990).

Quanto à origem, os MPs no solo podem ser divididos em duas categorias: litogênicos (quando são provenientes de fontes geológicas, como resíduo de rocha ou liberados pelo intemperismo) e antropogênicos (quando são adicionados ao solo pela atividade humana, como mineração, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes) (ALLOWAY, 1995).

Os MPs no solo têm sua origem primária das rochas que, em sua maioria, são compostas por diversos metais. A solubilização das rochas e, conseqüentemente, sua lixiviação no solo constituem os processos naturais para a presença de metais em águas. O acúmulo desses metais no solo também é favorecido pelo uso contínuo e prolongado de fertilizantes minerais e corretivos de acidez, resíduos industriais e urbanos, água de irrigação poluída e pela própria deposição atmosférica (MEURER, 2004).

Normalmente, solos poluídos são simultaneamente contaminados por vários elementos. A competição entre esses elementos pode influenciar tanto sua mobilidade no solo como sua biodisponibilidade (McBRIDE, 1994; FONTES et al., 2000). Assim, a adsorção competitiva, ou multielementar, necessita ser mais bem investigada, bem como as comparações entre os comportamentos individual e competitivo (ANTONIADIS; TSADILAS, 2007).

Para Alloway (1990) e Kabata-Pendias e Pendias (1984), as adições anormais de MPs nos solos, onde ocorre agricultura altamente tecnificada, é resultado da deposição atmosférica e da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos e industriais, fertilizantes e corretivos. Accioly e Siqueira (2000) relatam que, além dos impactos com conseqüências danosas ao funcionamento e biodiversidade do ecossistema, a ocorrência de contaminação do solo é uma séria ameaça direta ou indireta à saúde pública, necessitando de ações remediadoras.

De acordo com Adriano (1986) e Alloway (1995), as fontes antropogênicas de MPs para o solo são: restos de mineração, insumos agrícolas, lodo de esgoto, queima de combustível fóssil, indústrias metalúrgicas, eletrônicas, manufaturados, indústrias químicas, depósitos de resíduos, esportes de caça e pesca e treinamento militar. Todavia, os MPs contidos no solo podem ser oriundos da rocha que lhes deu origem (ADRIANO, 1986). O acúmulo de MPs nos solos agrícolas é frequentemente causado pelo uso repetitivo e em excesso de fertilizantes, fungicidas, pesticidas e resíduos orgânicos (GIMENO-GARCIA et al., 1996; MARCHIORI JR., 2003).

De acordo com McBride (1994), solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinado elemento químico acima do esperado em condições naturais. O conhecimento das quantidades totais e formas fitodisponíveis do metal no solo é essencial no diagnóstico da contaminação e definição de estratégias de remediação.

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) estabeleceu valores orientadores para MPs para solos no Estado de São Paulo (Tabela 1). Esses valores dividem-se em: valor de referência de qualidade, que indica o limite de qualidade para que um solo seja considerado limpo; valor de prevenção, que indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos; e valor de intervenção para áreas agrícolas, que indica o limite de contaminação acima do qual existe risco à saúde humana (CETESB, 2005). Os valores orientadores foram estabelecidos para serem utilizados como um instrumento ágil e de fácil aplicação no suporte às decisões para as ações de prevenção e controle da poluição dos solos.

Tabela 1. Valores orientadores de alguns metais pesados para solo (mg kg^{-1} de peso seco) no Estado de São Paulo.

Elemento	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção Agrícola AP Máx ⁽¹⁾
Arsênio	3,5	15	35
Bário	75	150	300
Cádmio	<0,5	1,3	3
Chumbo	17	72	180
Cobre	35	60	200
Cromo	40	75	150
Mercúrio	0,05	0,5	12
Níquel	13	30	70
Zinco	60	300	450

Fonte: CETESB (2005). (1) Área de Proteção Máxima. Os teores dos metais foram obtidos pelos métodos 3050 e 3051 descrito em USEPA (1986), portanto não são teores totais.

Embora o acúmulo de MPs no solo pareça ser pequeno, requer monitoramento, em face ao uso repetitivo e em excesso de fertilizantes, fungicidas, pesticidas e resíduos orgânicos na mesma área agrícola (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; GIMENO-GARCIA et al., 1996; MARCHIORI JR, 2003), e também devido o solo ser a maneira mais fácil e barata para disposição de rejeitos (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

Para que os metais não sejam absorvidos em níveis tóxicos pelas plantas, essas apresentam vários mecanismos, dentre os quais se destacam: a) absorção seletiva de íons; b) diminuição da permeabilidade das membranas ou outras diferenças; c) imobilização dos íons

nas raízes, nas folhagens e sementes; d) remoção de íons do metabolismo por deposição em formas fixas ou insolúveis; e) alterações nos padrões metabólicos; f) adaptação para substituição de um metal tóxico por outro metal em uma enzima fisiológica e g) eliminação dos íons das plantas através das excreções das raízes (ALLOWAY, 1995).

2.4 Contaminação do solo pelo uso de fertilizantes

Na agricultura moderna, grandes quantidades de substâncias são distribuídas sobre a superfície do solo, na forma de fertilizantes químicos, fertilizantes orgânicos, corretivos, inseticidas e herbicidas, e até mesmo resíduos diversos (COSTA et al., 1999).

A contaminação do solo por MPs provenientes da aplicação de fertilizantes vem preocupando pesquisadores de diversos países (McLAUGHLIN et al., 1996; RAVEN; LOEPPERT, 1997). No Brasil, os trabalhos dessa natureza são recentes e em número crescente, resultado da maior conscientização da necessidade de preservação do ambiente e recursos naturais (ALCARDE; VALE, 1999; MARCHIORI JR, 2003; OLIVEIRA, 2003). As fontes de contaminação do solo comumente estudadas são os fertilizantes fosfatados, herbicidas e, atualmente, os biossólidos. Porém, fontes de micronutrientes não são comumente analisadas quanto aos teores de MPs.

Segundo Alloway (1995), a entrada de MPs em solos agrícolas ocorre através de: a) impurezas presentes nos fertilizantes, tais como Cd, Cr, Mo, Pb e Zn; b) utilização de lodo de esgotos, que contém especialmente Cd, Ni, Cu, Pb e Zn; c) adubos de origem animal, especialmente de porcos e aves, que podem conter Cu, As e Zn; d) pesticidas contendo Cu, As, Hg, Pb, Mn e Zn; e) dessecantes, que contêm As em sua composição; f) conservantes de madeira, que contêm As, Cu e Cr e g) corrosão de objetos metálicos, como telhas de metais galvanizados e cercas de arame, que contêm Zn e Cd.

Os fertilizantes minerais podem conter MPs em concentrações variáveis. Nos fosfatados, os MPs tóxicos são devido, em sua maioria, a rocha matriz usada na fabricação dos mesmos (McLAUGHLIN; PARKER; CLARKE, 1999; GRANT; SHEPPARD, 2008). Rochas sedimentares contêm maiores teores de MPs. No caso de fertilizantes, fontes de micronutrientes, no Brasil e no exterior, subprodutos industriais têm sido utilizados para fabricação de fertilizantes (MORTVEDT, 2001; MALAVOLTA, 1994), tais materiais podem conter MPs tóxicos em altas concentrações.

A composição da rocha fosfatada depende do tipo (sedimentar, ígnea ou metamórfica) e origem. Rochas sedimentares geralmente contêm elevadas concentrações de elementos pesados como urânio (U), tório (Th), além de MPs como vanádio (V), Cd, As, Sb, Cr, Zn, Cu e Ni (STOCIA et al., 1997).

Em um inventário de adição anual de MPs nos solos agrícolas da Inglaterra e País de Gales, Nicholson et al. (2003) verificaram outras fontes de contaminação além do uso de fertilizantes fosfatados. Para Zn e Cu, aproximadamente 40% da adição total anual foi derivado de esterco animal, 38 a 48% de deposição atmosférica e de 8 a 16% do uso de lodo de esgoto. Em contrapartida, 55 a 77% de Ni, Pb e As foram derivados de deposição atmosférica e somente de 6 a 27% de uso de esterco animal. Para Cd, 53% da adição anual foram de deposição atmosférica, 30% de fertilizantes inorgânicos (principalmente fertilizantes fosfatados) e 11% de esterco animal. A maior fonte de Cr para os solos agricultáveis foram fertilizantes fosfatados, lodo de esgoto e deposição atmosférica. Mais de 85% da adição de mercúrio (Hg) foram derivados da deposição atmosférica.

A problemática dos MPs tóxicos em fertilizantes minerais tem sido motivo de muitas discussões. Há uma ampla faixa de variação nos limites toleráveis de teores desses metais nos fertilizantes, nas taxas de adições por hectare e nos teores máximos no solo, entre as legislações de diversos países (MALAVOLTA et al., 2006). Isso demonstra orientações não uniformes no estabelecimento das normas e necessidade de mais pesquisas sobre o assunto. Alguns estudos nacionais e internacionais indicam que os MPs tóxicos adicionados via fertilizantes podem aumentar seus teores na parte comestível das plantas (PAN; STEVENS; LABNO, 2004; SILVA; FURTINI NETO; CHANG, 2009) e/ou apenas no solo, sem atingir níveis críticos (MORTVEDT, 1985; RAMALHO; AMARAL SOBRINHO; VELLOSO, 1999), ou ainda, podem não contribuir de modo relevante para aumentar o teor no solo e na planta (MULLA; PAGE; GANJE, 1980; MORTVEDT, 1987; CAMARGO et al., 2000; SANTOS et al., 2002). Argumenta-se que, as taxas de MPs tóxicos adicionadas são relativamente baixas, seja devido às doses aplicadas para suprimento dos micronutrientes serem sempre pequenas, ou pelo baixo teor nas fontes de macronutrientes (MALAVOLTA et al., 2006).

O lodo de esgoto tem se mostrado como potencial insumo de origem orgânica para as culturas, uma vez que possui importantes características para as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Esse resíduo fornece, em geral, os elementos N, P, Ca, Mg, S e micronutrientes, variando suas concentrações de acordo com a origem e método de tratamento do esgoto (MELO et al. 1994).

De modo geral, as concentrações de MPs encontradas no lodo são muito maiores que as naturalmente encontradas em solos, daí a necessidade de avaliação dos riscos associados ao aumento desses elementos no ambiente em decorrência da aplicação desse resíduo (NASCIMENTO et al., 2004).

A Tabela 2 mostra o conteúdo de MPs em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura. Como se pode observar, os fertilizantes nitrogenados podem conter quantidades elevadas de alguns MPs como arsênio e chumbo, dentre aqueles que são considerados nas legislações que regulamentam o uso de lodo de esgoto na agricultura.

Tabela 2. Concentração de metais pesados em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura

Elemento	LE	FF	Calcário	FN	Estercos	Pesticidas
	----- mg kg ⁻¹ -----					----- % -----
Arsênio	2 - 26	2 - 1200	0,1 - 24	2 - 120	3 - 150	22 - 60
Bário	150 - 4000	200	120 - 250	nd	270	nd
Cádmio	2 - 1500	0,1 - 170	0,04 - 0,1	0,05 - 8,5	0,3 - 0,8	nd
Chumbo	50 - 3000	7 - 225	20 - 1250	2 - 1450	6,6 - 3500	60
Cobre	50 - 3300	1 - 300	2 - 125	1 - 15	2 - 60	4 - 50
Cromo	20 - 40600	66 - 245	10 - 15	3 - 19	5,2 - 55	nd
Manganês	60 - 3900	40 - 2000	40 - 1200	nd	30 - 550	nd
Mercúrio	0,1 - 55	0,01 - 1,2	0,05	0,3 - 3	0,09 - 26	0,8 - 42
Níquel	16 - 5300	7 - 38	10 - 20	7 - 38	7,8 - 30	nd
Zinco	700 - 4900	50 - 1450	10 - 450	1 - 42	15 - 250	1,3 - 25

LE = lodo de esgoto; FF = fertilizante fosfatado; FN = fertilizante nitrogenado; nd = não determinado (Kabata-Pendias; Pendias, 2000)

Não há dúvidas de que as práticas de manejo da fertilidade do solo e da adubação constituem-se em estratégias necessárias para a manutenção ou aumento da produção agrícola. Entretanto, a produção de alimentos em quantidade e qualidade só será possível em um sistema de produção agrícola integrado, no qual o manejo da fertilidade do solo, a adubação e o melhoramento de plantas estejam baseados não somente nas exigências das culturas ou no aumento de produtividade, mas também na segurança do alimento e na sua capacidade de fornecer adequadamente nutrientes aos animais e ao homem. Para isso, é necessário o trabalho conjunto de profissionais de diversas áreas, principalmente agronomia, genética, biologia molecular, veterinária, nutrição e medicina (MORAES, 2008).

O estudo da adição de MPs nos solos agrícolas é de grande importância, visto que somente com esse conhecimento é possível o desenvolvimento de políticas de proteção de

solos com o objetivo de reduzir a adição e evitar a contaminação de toda a cadeia alimentar (NICHOLSON et al., 2003).

2.5 Metais pesados na planta e sua entrada na cadeia alimentar

A absorção, o transporte e a redistribuição dos MPs, micronutrientes ou não, têm muita semelhança aos macronutrientes de modo geral (MALAVOLTA, 1994).

Malavolta (1989) descreve três processos de absorção: interceptação radicular, fluxo de massa e difusão. O Mn, Cu e Fe são mais absorvidos devido ao processo do fluxo de massa no estabelecimento do contato íon-raiz. Já o Zn é absorvido em iguais proporções pelos três processos. O Pb deve entrar em contato por difusão, já que a facilidade com que é imobilizado no solo deve restringir o seu movimento por fluxo de massa. A baixa solubilidade e disponibilidade de Pb para as plantas ocorrem pela formação de precipitados como fosfatos e sulfatos, formas químicas comumente encontradas na rizosfera (BLAYLOCK; HUANG, 2000).

Os MPs podem ocorrer na solução do solo em forma iônica ou complexado com complexos orgânicos. Os íons absorvidos são: Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ($>\text{Fe}^{3+}$), Mn^{2+} , HMoO_4^- , MoO_4^{4-} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} (MALAVOLTA, 1994).

Baker (1981) sugere que as plantas podem ser classificadas em três categorias: (1) *excludentes*: aquelas que, mesmo em ambiente contaminado, mantém baixa a concentração de MPs na parte aérea; (2) *acumuladoras*: plantas que acumulam MPs na parte aérea; e (3) *indicadoras*: a absorção e o transporte de MPs para a parte aérea são regulados, de modo que a concentração interna reflita externamente na planta, ao menos até ocorrer toxicidade.

As plantas apresentam diversos mecanismos para diminuir ou neutralizar os efeitos dos MPs (de LA ROSA et al., 2005). Dentre eles, a complexação de MPs pela liberação de exsudatos, restrição no transporte da raiz para a parte aérea, exclusão de metais, produção de compostos intracelulares com propriedades quelantes e sequestro em organelas específicas como os vacúolos ou em estruturas como os tricomas (CLEMENS, 2001; STEFFENS, 1990). Em microrganismos e plantas, MPs podem ser incorporados do meio para o citoplasma por transportadores catiônicos de macro e micronutrientes, como Ca, Fe, Mn e Zn. Uma vez dentro do citoplasma, o metal pode ser expulso pela bomba de ATP-ase ou armazenado dentro do vacúolo (MILLS et al., 2003).

Marschner (1983) e Berton (2000) relatam que, de modo geral, os teores de MPs, incluindo micronutrientes, apresentam concentrações na matéria seca na seguinte ordem decrescente: folhas > raízes de reserva > tubérculos > frutos carnosos > sementes. Segundo Adriano (1986), os elementos B, Mn, Ni e Zn apresentam-se uniformemente distribuídos entre raízes e parte aérea. Os elementos Co, Cu, Mo e Cd encontram-se em maior concentração nas raízes e quantidades moderadas na parte aérea; já os elementos Cr, Pb, Ag, Sn, Ti e V encontram-se principalmente nas raízes, e em menores concentrações na parte aérea. Esses padrões de distribuição, entretanto, podem ser modificados com a espécie vegetal e níveis do elemento no solo.

A concentração e o acúmulo de MPs nos tecidos das plantas dependem das características do solo, como teor de matéria orgânica, pH e mineralogia da fração argila, sendo estes os principais fatores que influenciam a biodisponibilidade dos MPs na solução do solo (MARQUES et al. 2000; SANTOS et al., 2004). Hooda et al. (1997) verificaram que a concentração total do MP no solo é o principal fator que controla o conteúdo de MPs nas plantas, seguido do pH, e sugerem que a fração argila dos solos não prediz a acumulação de metais nos vegetais.

Os níveis tóxicos dos MPs para as plantas ainda são pouco conhecidos. Concentrações tóxicas foram sugeridas para alguns MPs (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000), porém esses valores são muito amplos e variáveis.

A acumulação excessiva de MPs em solos agrícolas resulta não somente na contaminação do solo, mas também afeta a qualidade e segurança alimentar (MUCHUWETI et al., 2006). Como os vegetais constituem parte importante da dieta humana, já que contêm carboidratos, proteínas, assim como vitaminas e minerais, a qualidade do alimento deve ser monitorada, pois a absorção pelas plantas é uma das principais vias de acesso de MPs à cadeia alimentar (ANTONIOUS; KOCHHAR, 2009).

Chaney e Oliver (1996) afirmaram que as plantas se comportam não só como mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos na cadeia trófica, mas também como importante barreira para essa transferência. Chaney (1980) propôs o conceito de “Barreira Solo-Planta”, referindo-se aos diferentes grupos de elementos e sua absorção pelas plantas: Grupo 1 - encaixam-se os elementos insolúveis no solo (titânio (Ti), Cr, zircônio (Zr), prata (Ag) e estanho (Sn)), de forma que a planta não constitui fonte de transferência, mesmo quando o solo está altamente contaminado. Grupo 2 - inclui elementos passíveis de absorção (Hg e Pb), embora não são translocados para a parte aérea em quantidades suficientes para causar risco à cadeia trófica. Grupo 3 - compreendem os

elementos Zn, Cu, Ni, B, Mn e aqueles para os quais a planta não consegue fazer proteção contra a sua entrada na cadeia alimentar. Grupo 4 - encaixam-se os elementos Se, Mo e Cd, conhecidos pela toxicidade aos seres humanos.

Dessa maneira, o consumo de alimentos sem devidas precauções pode ser perigoso, já que estes, mesmo não apresentando sintomas visíveis, podem estar contaminados com MPs.

2.6 Metais pesados essenciais e nutrição humana

A essencialidade do Zn foi descoberta por Raulin em 1869 para *Aspergillus Níger* e posteriormente, em 1934, para ratos por Toddy, Evehjem e Hart. Em 1955, Tucker e Salmon observaram lesões cutâneas associadas à deficiência de Zn em seres humanos (MAFRA; COZZOLINO, 2004).

O Zn é o segundo elemento-traço mais abundante no corpo humano, sendo esse elemento componente essencial para a atividade de mais de 300 enzimas. As funções do Zn são estruturais, enzimáticas e reguladoras no corpo humano (GIBNEY; VORSTER; KOK, 2005), sendo indispensável para atividade de enzimas envolvidas diretamente na síntese de DNA e RNA (MAFRA; COZZOLINO, 2004). É absorvido no intestino delgado (jejuno, principalmente) por meio de transporte ativo e passivo. O organismo humano contém 2 a 3 g de Zn, distribuídos pelo músculo esquelético (57%) e osso (29%) (KING; KEEN, 1999; KOHLMEIER, 2003). A taxa de absorção do Zn varia em aproximadamente 15 a 40%, sendo que fatores dietéticos influenciam na absorção, por exemplo, fibras e fitato se ligam ao Zn, limitando sua biodisponibilidade (ADAMS et al., 2002).

Os sintomas de deficiência incluem retardo de crescimento, atraso da maturação sexual, queda capilar, lesões nos olhos e na pele (WHITNEY; ROLFES, 2007). Os sintomas de toxicidade de Zn incluem anemia (induzida pela deficiência de Cu), vômitos, diarreia, depleção da função imune e lesão renal, observados depois da ingestão de 4 a 8g de Zn. A ingestão de 150 mg de Zn dia⁻¹ pode induzir a deficiência de Cu (COUSINS, 1997).

A essencialidade do Cu foi reconhecida em 1928 em experimento com ratos, observando o papel importante juntamente com o Fe na prevenção da anemia, sendo em 1930 estabelecida sua essencialidade na nutrição humana (LINDER, 1997).

As ações do Cu no organismo relacionam-se ao papel das cuproenzimas como agentes catalisadores de várias reações, sendo indispensável, juntamente com o Fe, na eritropoiese normal (ROSADO; ROSADO, 2003).

O Cu é absorvido no estômago e no intestino delgado, sendo o duodeno o maior sítio de absorção. O organismo humano contém 100 mg de Cu (WHITNEY; ROLFES, 2007). Estima-se a taxa de absorção de 15 a 97%, sendo regulada pela necessidade do organismo (OMS, 1998).

A consequência principal da deficiência de Cu é a anemia que decorre da deficiência de várias enzimas dependentes de Cu necessárias ao metabolismo normal de Fe. A deficiência grave pode provocar cardiopatia, transtornos neurológicos e do sistema nervoso central (OMS, 1998). Em seres humanos, a toxidez por Cu tem sido considerada rara, decorrente de ingestão acidental ou deliberada. Os efeitos atribuídos à toxicidade incluem salivação, dor epigástrica, náuseas, vômitos, diarreia e dano hepático (ROSADO; ROSADO, 2003).

O Fe foi conhecido como nutriente essencial há mais de um século pelo médico francês Pierre Bland, que observou os sintomas de fraqueza e palidez em mulheres jovens (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2003).

As ações do Fe no organismo relacionam-se pelas enzimas envolvidas na produção de aminoácidos, colágeno, hormônios e neurotransmissores, sendo encontradas principalmente em duas proteínas, a hemoglobina e mioglobina (WHITNEY; ROLFES, 2007). O organismo humano contém de 2,5 a 3,5 g de Fe (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2003).

O Fe se apresenta em duas formas nos alimentos. O Fe *heme* é encontrado apenas em alimentos derivados da carne de animais, como carne bovina, aves e peixes. O Fe *não-heme* é encontrado tanto em alimentos de origem vegetal quanto de origem animal. Em comparação, 25% do Fe *heme* é absorvido pelo organismo, enquanto o Fe não-heme é apenas 17% (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000). A absorção desse elemento ocorre no intestino delgado, principalmente pelo duodeno e jejuno (MIRET; SIMPSON; MCKIE, 2003). A suplementação de ácido ascórbico melhora a sua biodisponibilidade na dieta, pois converte o Fe férrico (Fe^{3+}) em Fe ferroso (Fe^{2+}), tornando-o solúvel no meio alcalino do intestino delgado (WHO, 2001).

A deficiência de Fe e a anemia ferropriva não são sinônimos, pois a pessoa pode ter deficiência de Fe e não ser anêmica. O termo deficiência de Fe diz respeito à diminuição nos estoques deste elemento no organismo sem relação com o grau de depleção ou com a presença de anemia. Já o termo anemia ferropriva se refere à grave diminuição de estoques de Fe que resulta em uma concentração baixa de hemoglobina, tornando os glóbulos vermelhos pálidos e pequenos mioglobina (WHITNEY; ROLFES, 2007).

Os sintomas da deficiência de Fe incluem fraqueza, fadiga, dores de cabeça, imunidade comprometida, dentre outros. Já os sintomas típicos de toxidez são as perturbações gastrointestinais (ANDREWS, 1999).

O Mn age como co-fator de muitas enzimas que facilitam o metabolismo de carboidratos, lipídios e aminoácidos. Menos de 5% da quantidade de Mn ingerido via oral são absorvidos no intestino delgado (principalmente, duodeno). O organismo humano contém cerca de 20 mg de Mn (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2003).

Os sintomas da deficiência de Mn incluem perda de peso, mudança de coloração dos cabelos e barba, crescimento lento das unhas e dermatite (DEMLING; DEBIASSE, 1995). Casos de esquizofrenia e desordens psiquiátricas semelhantes à doença de Parkinson ocorrem em pessoas expostas à grande concentração de pó desse elemento (WARDLE et al., 1999).

2.7 Biofortificação com zinco

A biofortificação de partes comestíveis de vegetais pode ser uma nova estratégia para reduzir o problema da deficiência de micronutrientes na dieta alimentar da população. A biofortificação pode ser desenvolvida efetivamente por duas estratégias: genética e agronômica. A biofortificação genética envolve o melhoramento de plantas e desenvolve novas cultivares capazes de acumular relativamente altas concentrações de Zn nas partes comestíveis (CAKMAK, 2008). Na biofortificação agronômica, propõe-se a aplicação de fertilizantes nos solos, nas folhas e/ou sementes, visando aumentar as concentrações de Zn em suas partes comestíveis (ALLOWAY, 2009).

Através da biofortificação agronômica, respostas de plantas têm sido relatadas em vários países do mundo. Registros demonstram que os fertilizantes a base de Zn, utilizados nos campos de trigo na Índia e Turquia, proporcionaram aumento dos teores desse metal nos grãos e proporcionando também aumento no rendimento da cultura, acarretando em grande benefício na economia destes países (CAKMAK, 2004). Diversos autores têm observado que o adequado fornecimento dos nutrientes no sistema solo-planta, através de práticas agronômicas, além de proporcionar melhor nutrição das plantas, aumenta o rendimento das culturas e o teor de Zn nas partes comestíveis, consequentemente melhorando a nutrição e a saúde humana (BROADLEY et al., 2007; WELCH; BOUIS, 2009). Porém, cultivar uma percentagem cada vez maior de plantas que acumulam alta concentração de Zn irá,

provavelmente, intensificar a falta de Zn disponível em solos; desse modo, a biofortificação genética precisa ser aplicada em conjunto com a biofortificação agrônômica (WELCH, 2008).

Outra estratégia de biofortificação vem sendo desenvolvida visando reduzir o teor de substâncias “antinutrientes” presentes nas partes comestíveis dos vegetais que reduzem a absorção de Zn pelo organismo humano. Dentre as substâncias, pode-se citar o ácido fítico, encontrado em sementes de leguminosas e grãos de cereais; ácido oxalacético, presente em folhas de espinafre; e MPs tóxicos (Cd, Hg, Pb), presentes em vegetais folhosos e tuberosos contaminados (GRAHAM; WELCH; BOUIS, 2001; RAMÍREZ-CÁRDENAS; COSTA; LEONEL, 2008). Cakmak (2008) declara que, além de aumentar as concentrações de Zn nas sementes, a fertilização com Zn também reduz o teor de fitato da semente e assim reduz a proporção fitato:zinco. Assim, ela não aumenta somente o teor de Zn na semente, mas também a torna mais biodisponível ao consumidor.

A biofortificação representa um método sustentável de prevenção da desnutrição em seres humanos, tendo em vista que os vegetais são fontes naturais de micronutrientes, como Zn, na dieta alimentar (BOSIACKI; TYKSIŃSKI, 2009), principalmente nas regiões onde é mais difícil garantir que todos tenham acesso a dietas suplementadas com este elemento (MAYER; PFEIFFER; BEYER, 2008; ALLOWAY, 2009). Outro fator relevante da biofortificação refere-se a não necessidade de processamento industrial prévio dos alimentos, tornando-os mais acessíveis a toda população (HOTZ, 2009).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 1ª ETAPA

3.1.1 Seleção de amostras vegetais

Amostras vegetais foram coletadas na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP), localizado na cidade de São Paulo (23°32'14" S e 46°44'14" W; 723 m), que mantém a maior rede pública de armazéns do Estado de São Paulo e um complexo de 13 centrais atacadistas, que asseguram o abastecimento de grande parte do estado. A CEAGESP administra o maior entreposto atacadista de hortifrutigranjeiros da América Latina, sendo o terceiro maior do mundo em volume de comercialização. Destaca-se pelo volume comercializado que, em 2009, atingiu a marca de 3,943 milhões de toneladas de frutas, verduras, legumes, flores, pescado e outros (CEAGESP, 2009).

Os vegetais coletados foram classificados em frutas, legumes, verduras e diversos (tubérculos, bulbos, arroz e feijão), conforme a organização estabelecida pela CEAGESP. Em função da diversidade de espécies vegetais, foram selecionados os produtos mais comercializados no ano de 2009 dentro de cada grupo, os quais foram coletados compreendendo 262 amostras de 81 espécies vegetais.

3.1.2 Definição das amostras vegetais

Para as frutas, legumes e diversos, a amostra constitui-se de uma unidade, independente do peso ou tamanho; uvas, de um cacho, e no caso de morango, cinco unidades. Cada amostra de arroz e feijão foi constituída de 100 gramas. Para as verduras, a amostra constitui-se um “pé”, no caso de alface, ou um maço, no caso de rúcula, independente do peso ou tamanho.

3.1.3 Tratamento das amostras

As amostras foram identificadas e armazenadas em sacos plásticos até o retorno ao laboratório, onde foram pesadas e lavadas com água corrente para a remoção de impurezas na

superfície, da mesma maneira que seria feito durante o processo de preparo do alimento por uma dona de casa (CHARY; KAMALA; RAJ, 2008). Em seguida, os vegetais foram separados em partes comestíveis e não comestíveis. As partes comestíveis foram pesadas, lavadas em água deionizada, secas em papel toalha para retirada do excesso de água, colocadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação forçada de ar a 65°C por 72 horas. Feito isso, procedeu-se a pesagem, em balança analítica com exatidão de 0,01 g, e moagem das amostras em moinho tipo Willey.

3.1.4 Digestão das amostras

As amostras vegetais foram submetidas à digestão por via úmida, com ácido nítrico (HNO_3) e ácido perclórico (HClO_4) na proporção de 3:1. Pesou-se 1,0 g do material vegetal em tubo digestor, adicionou-se 8,0 ml da mistura ácida, deixando em repouso por 12 horas. A seguir, os tubos foram levados ao bloco digestor e aquecidos lentamente até 120°C, mantendo a temperatura até cessar o desprendimento do vapor castanho de NO_2 . Em seguida, a temperatura foi aumentada gradativamente até 220°C e mantida até cessar o desprendimento do vapor branco de HClO_4 e iniciar clareamento e redução do volume do extrato. Após esfriar, os extratos foram diluídos com água deionizada a 25 ml e transferidos para frascos (MIYAZAWA et al., 2009).

Todas as análises foram feitas em triplicata. Os teores de Zn, Cu, Fe e Mn foram determinados por espectrometria de absorção atômica (Varian AA140), no Laboratório de Fertilidade do Solo, do CENA/USP.

3.1.5 Controle de qualidade

Para verificar a confiabilidade das análises, foram analisadas amostras certificadas pelo “National Institute of Standards and Technology” (NIST) – SRM 1515 (Apple Leaves) e SEM 2710 (Montana Soil). Essas amostras certificadas foram também utilizadas para verificar o desempenho dos métodos de extração nas etapas posteriores.

3.1.6 Análises dos dados

3.1.6.1 Ingestão diária de metais pesados essenciais

Para a avaliação da ingestão diária, foi calculada a concentração média de MPs em cada vegetal e multiplicada pela respectiva taxa de consumo *per capita* estabelecida pelo IBGE (2010), que para crianças (0-6 anos) foi considerada em 1/3 da dos adultos. A estatística descritiva (média e desvio padrão) foi realizada com auxílio do software Excel

3.1.6.2 Coeficiente de avaliação de risco (HQ)

O risco à saúde humana pela ingestão de alimentos contaminados por MPs foi caracterizado pelo coeficiente de avaliação de risco (HQ) (US EPA, 1989; CHIEN et al., 2002; CHARY; KAMALA; RAJ, 2008). HQ é a razão entre a exposição e a ingestão máxima permitida (R_fD). Se a razão for inferior a um (1), não haverá risco aparente ao consumir o alimento. O coeficiente de avaliação de risco (HQ) foi calculado segundo a equação (1),

$$HQ = (Div) \times (C_{metal}) / R_fD \times B \dots\dots\dots(1)$$

em que (*Div*) é a ingestão diária de vegetais (kg dia⁻¹), (*C_{metal}*) é a concentração média de metal pesado no vegetal (mg kg⁻¹ peso úmido), *R_fD* é a ingestão diária máxima permitida para cada metal pesado (mg kg⁻¹ de peso corpóreo dia⁻¹) e *B* é o massa corpórea humana (kg). *R_fD* é uma estimativa de exposição oral diária para a população humana, que não apresenta risco de efeitos deletérios durante o decorrer da vida, geralmente utilizado nas avaliações de efeitos cancerígenos da US EPA.

Valores de *R_fD* para Zn (0,3 mg kg⁻¹), Cu (0,04 mg kg⁻¹), Fe (0,7 mg kg⁻¹) e Mn (0,14 mg kg⁻¹) foram retirados da Integrated Risk Information System (US EPA, 2011). A massa corpórea (*B*) foi considerada como sendo um indivíduo adulto de 70 kg (WHO, 1993), e 19,25 kg para crianças de 0-6 anos de idade (IBGE, 2010).

3.1.6.3 Índice de avaliação de risco (HI)

Para avaliar o potencial de risco à saúde humana por meio da interação e/ou adição de dois ou mais MPs, foi calculado o índice de avaliação de risco (HI) (US EPA, 1989; HUANG; ZHOU; ZHAO, 2008; HANG et al., 2009). O índice de risco é o somatório dos coeficientes de risco, como demonstrado na equação (2).

$$HI = \sum HQ = HQ_{Zn} + HQ_{Cu} + HQ_{Fe} + HQ_{Mn} \dots\dots\dots (2)$$

3.1.7 Seleção das culturas para as etapas posteriores

As cinco culturas foram selecionadas em função das que tiveram expressivo aumento de consumo alimentar no estado de São Paulo. Para isso utilizou-se o critério do aumento percentual da *aquisição alimentar domiciliar per capita anual (kg)* do estado de São Paulo referente ao período 2002-2003 e 2008-2009, através dos dados compilados do IBGE (2004) e (2010).

Sobre a aquisição alimentar domiciliar per capita anual do estado de São Paulo, observou-se um decréscimo no consumo de arroz (-52,1%), feijão (-24,0%) e batata-inglesa (-37,5%). Já as hortaliças folhosas e florais tiveram um aumento de consumo de 36,5% em média, sendo composta pela couve (+232,0%), rúcula (+156,5%), espinafre (+132,2%), brócolis (+53,0%), alface (+52,2%) e repolho (+9,1%), dentre outros (Tabela 3).

Tabela 3. Aquisição alimentar domiciliar per capita anual (kg) - São Paulo*

Produto / Período	2002-2003	2008/2009	Variação (%)
Arroz	26,536	12,719	-52,1
Feijão	8,763	6,661	-24,0
Batata-inglesa	4,84	3,026	-37,5
Hortaliças folhosas e florais	2,87	3,917	36,5
Alface	0,86	1,309	52,2
Repolho	0,908	0,991	9,1
Couve	0,1	0,332	232,0
Brócolis	0,164	0,251	53,0
Rúcula	0,085	0,218	156,5
Espinafre	0,087	0,202	132,2

* mais expressivos

Fonte: IBGE (2004) e (2010)

O aumento da produção de hortaliças folhosas está ocorrendo devido ao aumento do consumo, a crescente elevação populacional e a tendência de mudança no hábito alimentar do consumidor, bem como a conscientização sobre a importância nutricional das hortaliças (CORTEZ et al., 2002).

Desse modo, as culturas selecionadas foram: i) couve, ii) rúcula, iii) espinafre, iv) brócolis e v) alface.

3.2 2ª ETAPA

A partir da etapa anterior, as cinco culturas foram avaliadas diretamente nos campos de produção através da análise do nível de contaminação dos solos agrícolas, assim como os teores de Zn nas plantas coletadas nesses locais. Para avaliação, foram selecionados cinco locais diferentes de produção por cultura selecionada da primeira etapa.

3.2.1 Caracterização dos campos de produção

As culturas selecionadas na etapa anterior foram coletadas diretamente nos campos de produção em cinco municípios do Estado de São Paulo. Localizados em pontos estratégicos do estado, nas proximidades das principais rodovias, os municípios caracterizam-se por intensa atividade agrícola e/ou industrial, e pela facilidade de escoamento da produção. Dois municípios (Ibiúna e Mogi das Cruzes) fazem parte do “Cinturão Verde”, onde estão concentradas as maiores produções de hortaliças do estado de São Paulo. A produção de hortaliças nos municípios é destinada a pequenos varejões e supermercados no próprio município, como também aos grandes centros comerciais.

3.2.1.1 Locais de coleta

Município de Botucatu (22°53'09" S e 48°26'42" W; altitude 804 metros): propriedade familiar focada na produção de hortaliças, destinadas a supermercados locais. Propriedade situada em zona rural.

Município de Leme (22°11'08" S e 47°23'25" W; altitude 619 metros): propriedade familiar focada na produção de hortaliças, destinadas a supermercados locais e da região. Propriedade situada em zona rural, próxima à Rodovia Anhanguera e mineradora de pedra brita.

Município de Ibiúna (23°39'23" S e 47°13'21" W; altitude 996 metros): produção de hortaliças em larga escala, destinadas a centrais de abastecimento do Estado de São Paulo e cooperativa local. Propriedade situada em zona rural do município.

Município de Mogi das Cruzes (23°31'29" S e 46°11'14" W; altitude 746 metros): produção de hortaliças em larga escala, destinadas a redes de hipermercados e centrais de abastecimento do Estado de São Paulo. Propriedade situada em zona rural, cujo local de produção está sobre um antigo depósito de lixo.

Município de Piracicaba (22°43'31" S e 47°38'57" W; altitude 547 metros): produção focada em hortaliças, as quais são comercializadas no próprio local de produção ou destinadas a pequenos varejões do município. A produção está localizada em área urbana.

3.2.2 Coleta de solo

As amostras de terra foram coletadas da camada superficial (0-0,2 m), utilizando material em aço inoxidável, de acordo com os procedimentos estabelecidos pela CETESB (2001), de forma a evitar a contaminação das amostras. Dentro de cada canteiro de produção, foram retiradas 20 subamostras para composição de uma amostra composta, totalizando três amostras por canteiro. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, identificadas e transportadas ao laboratório. Na Tabela 4, encontram-se as identificações das amostras de terra.

Tabela 4 – Identificação das amostras de terra

Amostra	Cidade	Cultura
1	Ibiúna	Alface
2	Ibiúna	Brócolis
3	Ibiúna	Couve / Espinafre
4	Ibiúna	Rúcula
5	Leme	Alface
6	Leme	Brócolis / Couve
7	Leme	Espinafre
8	Leme	Rúcula
9	Piracicaba	Alface / Espinafre / Rúcula
10	Piracicaba	Brócolis / Couve
11	Botucatu	Alface
12	Botucatu	Brócolis
13	Botucatu	Couve
14	Botucatu	Espinafre
15	Botucatu	Rúcula
16	Mogi das Cruzes	Alface
17	Mogi das Cruzes	Brócolis
18	Mogi das Cruzes	Couve
19	Mogi das Cruzes	Espinafre
20	Mogi das Cruzes	Rúcula

As amostras de solo foram secas ao ar, passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm, de aço inoxidável, e quimicamente caracterizadas conforme métodos rotineiros descritos em Raij et al. (2001): pH em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, matéria orgânica, P disponível (resina), Ca, Mg, K, acidez total (H+Al), soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases (V%). As análises físicas foram realizadas conforme metodologia descrita por Camargo et al. (1986).

Os atributos físicos e químicos das amostras de terra encontram-se representados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - Análises físicas das amostras de terra

Cidade	Argila	Silte	Areia	Classe de textura
	----- g kg ⁻¹ -----			
Ibiúna	464	146	390	argilosa
Leme	361	159	480	argilosa
Piracicaba	417	333	250	argilosa
Botucatu	220	120	660	média arenosa
Mogi das Cruzes	281	109	610	média argilosa

Granulometria: método da pipeta (Camargo et al., 1986)

Tabela 6 - Características químicas das amostras de terra

Amostra	P	MO	pH	K	Ca	Mg	H+AL	SB	CTC	V	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg dm ⁻³	g dm ⁻³	CaCl ₂				mmol _c dm ⁻³			%			mg dm ⁻³	
1	619,0	22,4	5,9	5,8	162,4	44,2	31,2	212,4	243,6	87,2	5,6	40,0	24,6	27,9
2	571,0	16,4	6,2	4,0	152,2	44,7	29,3	200,9	230,2	87,3	3,8	38,0	18,8	15,9
3	490,8	10,4	6,3	2,4	141,6	42,6	33,2	186,6	219,8	84,9	3,5	19,9	10,1	16,0
4	519,7	22,4	6,2	4,4	134,6	35,4	32,2	174,3	206,5	84,4	2,9	29,5	15,6	14,9
5	808,1	14,9	6,4	6,8	112,2	37,0	21,1	156,0	177,1	88,1	21,6	44,3	32,6	38,6
6	144,7	10,4	6,0	5,4	55,4	22,3	28,0	83,1	111,1	74,8	9,3	30,9	50,8	27,8
7	346,6	17,9	4,9	4,9	34,0	15,4	49,5	54,4	103,9	52,3	20,0	119,0	108,2	30,2
8	378,7	17,9	5,5	8,4	77,8	28,9	30,8	115,2	146,0	78,9	16,2	79,5	105,8	23,9
9	343,4	20,9	5,1	3,5	53,9	11,9	30,2	69,2	99,4	69,6	13,0	212,6	112,8	19,2
10	199,2	11,9	6,0	5,3	51,7	14,6	20,2	71,6	91,9	78,0	6,5	173,0	9,6	9,0
11	346,6	31,3	6,3	10,8	91,5	35,6	21,1	138,0	159,1	86,7	29,2	69,9	10,3	21,6
12	266,5	32,8	6,2	8,6	81,7	33,0	24,5	123,3	147,7	83,4	28,9	63,0	16,0	21,2
13	660,7	35,8	6,4	8,7	120,8	39,4	21,1	168,9	190,0	88,9	41,2	118,7	7,7	39,4
14	609,4	34,3	6,6	6,1	211,9	27,5	22,3	245,5	267,7	91,7	22,1	60,0	6,0	42,8
15	593,4	10,4	6,5	4,3	43,5	30,3	21,0	78,0	99,0	78,8	1,1	41,9	3,1	3,3
16	558,1	23,9	6,0	4,4	150,9	46,9	36,5	202,2	238,7	84,7	4,7	42,4	8,4	11,6
17	276,1	10,4	6,0	3,7	79,4	30,7	34,6	113,8	148,4	76,7	2,0	33,3	4,8	7,1
18	436,4	20,9	6,1	6,7	129,7	33,8	32,5	170,1	202,6	84,0	19,4	144,5	9,7	19,2
19	827,4	14,9	5,8	3,0	69,4	28,9	47,0	101,3	148,2	68,3	1,8	25,9	2,6	7,1
20	244,1	11,9	5,9	5,6	106,6	38,7	39,3	151,0	190,2	79,3	4,7	35,6	5,7	10,7

MO: método Walkley e Black (Raij et al., 2001); P, K, Ca e Mg: método da resina trocadora de íons; H+Al (acidez potencial): tampão SMP; micronutrientes: DTPA a pH 7,3 (Raij et al, 2001).

3.2.2.1 Análises químicas

3.2.2.1.1 Determinação do teor total de Zn

A digestão total das amostras de terra foi realizada pelo método via úmida, através da mistura dos ácidos fluorídrico (HF), nítrico (HNO_3) e perclórico (HClO_4) na proporção de 3:3:1 (MURAOKA, 1984). Essa mistura é capaz de colocar em solução os MPs que estejam associados a todas as fases ou frações geoquímicas, ou seja, as frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residuais.

Foram pesados 0,5 g de TFSA e transferidos para cadinhos de teflon, adicionando-se 5 ml de HF e 5 ml de HNO_3 , deixando em repouso por 3 horas, e depois por mais 1 hora com adição de 2 ml de HClO_4 . Em seguida, foram levados ao banho de areia e aquecidos lentamente até 120 °C, mantido até cessar o desprendimento do vapor castanho de NO_2 . A temperatura foi elevada gradativamente até 200 °C e mantida até cessar o desprendimento do vapor branco de HClO_4 e iniciar o clareamento e redução do volume do extrato. Além da própria digestão, a função do HClO_4 é eliminar o HF. Após o término da digestão, os cadinhos foram deixados para esfriar e os extratos transferidos para balões volumétricos de 50 ml com ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L^{-1} e aferidos.

Todas as análises foram conduzidas em triplicata. As concentrações de Zn foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (Varian AA140), no Laboratório de Fertilidade do Solo, do CENA/USP.

3.2.2.1.2 Determinação dos teores disponíveis de Zn

Os teores disponíveis de Zn nas amostras de terra foram extraídos por DTPA (LINDSAY; NORVELL, 1978), Mehlich-1 (MEHLICH, 1978), Mehlich-3 (MEHLICH, 1984) e Ácidos orgânicos (PIRES; MATTIAZZO; BERTON, 2004). As concentrações de Zn nos extratos dos quatro extratores químicos foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (Varian AA140).

3.2.3 Coleta e preparo das amostras vegetais

Foram coletadas 10 amostras de planta para composição de uma amostra composta, perfazendo um total de três amostras compostas por cultura. As amostras vegetais foram identificadas e armazenadas em sacos plásticos até o retorno ao laboratório. O procedimento de tratamento e digestão das amostras foi o mesmo descrito nos itens 3.1.3 e 3.1.4 da etapa anterior (CHARY; KAMALA; RAJ, 2008; MIYAZAWA et al., 2009). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A partir do extrato proveniente da parte comestível das plantas, os teores de Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica (Varian AA140).

3.2.4 Análise dos dados

Os teores totais de Zn encontrados nos solos foram comparados com o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Já os teores de Zn encontrados nas plantas foram comparados com os valores de referências para alimentos estabelecidos pela ANVISA (1965).

3.2.4.1 Razão de transferência

A razão de transferência solo-planta é um dos componentes principais da exposição humana aos MPs através da cadeia alimentar (KHAN et al., 2008). A razão de transferência (R_t) do Zn foi calculada conforme a equação (3),

$$R_t = C_{PLANTA} / C_{SOLO} \dots\dots\dots (3)$$

em que C_{PLANTA} e C_{SOLO} representam a concentração de Zn no vegetal e no solo, respectivamente (HOODA et al., 1997; CUI et al., 2005).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 1ª ETAPA

4.1.1 Concentração de Zn, Cu, Fe e Mn nos alimentos

Os resultados obtidos para a concentração média de MPs nos vegetais estão apresentados nas Tabelas 7, 8, 9 e 10. A concentração de MPs na parte comestível dos vegetais foi comparada com os limites máximos de tolerância (LMT) estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1965 - Decreto nº 55.871; ANVISA, 1998 - Portaria nº 685). De acordo com a ANVISA (1965), o LMT para Zn em alimentos é 50 mg kg⁻¹ (massa fresca). Já para Cu, o LMT estabelecido para frutas, hortaliças e oleaginosas *in natura* é 10 mg kg⁻¹ (ANVISA, 1998). Até o momento, não há nenhuma recomendação estabelecida de limite máximo de tolerância para Fe e Mn no Brasil.

A concentração de Zn e Cu variou de 0,01 a 10,85 mg kg⁻¹ e 0,14 a 3,82 mg kg⁻¹, respectivamente, não excedendo o LMT para todos os vegetais. Os alimentos que apresentaram maior concentração de Zn foram alho nacional, inhame, feijão, abóbora japonesa e mandioca. Quando comparamos os valores obtidos com os relatados na literatura, a concentração de Zn foi maior para abacaxi, abóbora, batata, cebola e mandioca; semelhante para arroz, banana, chuchu, laranja e tomate; e menor para agrião, alface, couve, couve-flor, espinafre e maçã (SAKUMA, et al., 1989; SANTOS; LAURIA; PORTO DA SILVEIRA, 2004). Ferreira et al. (2002) reportaram concentração superior de Zn em abacaxi, maçã, mamão papaia, maracujá, melancia, melão, tomate, alface, brócolis, couve e espinafre; semelhante em goiaba, uva, cebola e repolho; e inferior em arroz, feijão, batata, abacate, banana prata e laranja. Os alimentos que apresentaram maior concentração de Cu foram abacate, batata doce rosada, alho chinês, alho nacional e feijão. Para a concentração de Cu, os valores foram semelhantes ao reportado por TORO et al. (1994).

Para Fe e Mn, a concentração variou 0,01 a 28,13 mg kg⁻¹ e 0,09 a 14,76 mg kg⁻¹, respectivamente. Os alimentos que apresentaram maior concentração de Fe foram coentro, salsa, rúcula, abóbora japonesa e agrião. A concentração de Fe encontrada nos alimentos foi semelhante ao reportado na literatura (ANDERSON; BRYDEN; POLANSKY, 1993; BARBERÁ; FARRÉ; MESADO, 1993). A maior concentração de Mn foi observada em abacaxi havaí, salsa, espinafre, batata doce rosada e coentro, a qual foi mais elevada quando

comparada aos valores reportados pela literatura (TSOUMBARIS; TSOUKALI-PAPADOPOULOU, 1994; TRIPATHI et al., 2000).

A concentração dos nutrientes nos alimentos vegetais é influenciada pela concentração do mineral no solo, pelo genótipo, pela idade da planta, por outras substâncias do solo, inclusive minerais, pelo pH e pela compactação e aeração do solo, etc. Em alguns casos, são fatores que favorecem, enquanto em outros são fatores que reduzem os teores de nutrientes específicos (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Tabela 7 - Concentração de metais pesados em frutas consumidas no Estado de São Paulo: média e desvio padrão

Vegetais	Nome Científico	Estado de Procedência	$n^{(1)}$	Consumo ⁽²⁾ (kg ano ⁻¹)	Zn	Cu	Fe	Mn
					(mg kg ⁻¹)			
Abacate	<i>Persea americana</i>	SP	3	0,34	3,56 ± 0,75	3,82 ± 0,23	6,62 ± 0,10	1,04 ± 0,04
Abacaxi Hawaií	<i>Ananas comosus</i> L. Merrill	SP	3	0,44	1,06 ± 0,12	0,38 ± 0,03	3,17 ± 0,47	4,02 ± 0,49
Abacaxi Pérola	<i>Ananas comosus</i> L. Merrill	BA	3	0,44	0,82 ± 0,12	0,44 ± 0,02	3,08 ± 0,19	4,19 ± 0,44
Banana Nanica	<i>Musa ssp.</i>	SP	5	1,48	1,74 ± 0,16	0,86 ± 0,06	5,95 ± 0,30	2,93 ± 0,11
Banana Prata	<i>Musa sapientum</i> Schum.	SP	5	2,91	2,27 ± 0,25	0,47 ± 0,06	4,90 ± 0,51	2,28 ± 0,12
Goiaba Vermelha	<i>Psidium guajava</i> L.	SP	4	0,21	2,17 ± 0,31	1,19 ± 0,04	3,86 ± 0,08	0,99 ± 0,01
Laranja Bergamota	<i>Citrus reticulata</i>	SP	4	0,97	1,31 ± 0,16	0,59 ± 0,01	2,75 ± 0,40	0,76 ± 0,03
Laranja Lima	<i>Citrus sinenses</i> (L.) Osbeck	SP	4	0,45	1,66 ± 0,10	0,44 ± 0,01	2,74 ± 0,03	0,55 ± 0,03
Laranja Mexerica	<i>Citrus reticulata</i>	MG	4	0,97	1,26 ± 0,16	1,13 ± 0,15	2,74 ± 0,21	0,65 ± 0,23
Laranja Pêra	<i>Citrus sinenses</i>	SP	4	2,91	1,17 ± 0,03	0,42 ± 0,01	2,49 ± 0,09	0,24 ± 0,04
Limão Tahiti	<i>Citrus aurantifolia</i> (Christm.) Swingle	SP	4	0,81	0,95 ± 0,01	0,38 ± 0,04	3,39 ± 0,35	0,18 ± 0,01
Maçã Fuji	<i>Malus silvestris</i> Mill.	SC	3	0,53	0,28 ± 0,05	0,47 ± 0,06	2,41 ± 0,34	0,29 ± 0,05
Maçã Gala	<i>Malus silvestris</i> Mill.	SC	3	0,53	0,97 ± 0,02	0,53 ± 0,05	2,51 ± 0,21	1,43 ± 0,11
Maçã Gala	<i>Malus silvestris</i> Mill.	PR	3	0,53	0,53 ± 0,08	0,42 ± 0,03	2,68 ± 0,42	1,00 ± 0,14
Maçã Granny Smith	<i>Malus silvestris</i> Mill.	SC	3	0,53	0,18 ± 0,02	0,39 ± 0,04	2,31 ± 0,03	0,67 ± 0,08
Mamão Formosa	<i>Carica papaya</i> L.	ES	3	1,20	0,50 ± 0,05	0,18 ± 0,004	1,35 ± 0,19	0,09 ± 0,01
Mamão Papaia	<i>Carica papaya</i> L.	ES	3	1,20	0,34 ± 0,04	0,21 ± 0,002	3,42 ± 0,38	0,19 ± 0,02

(1) n = número de amostras; (2) *per capita*

Tabela 7 - Concentração de metais pesados em frutas consumidas no Estado de São Paulo: média e desvio padrão (continuação)

Vegetais	Nome Científico	Estado de Procedência	$n^{(1)}$	Consumo ⁽²⁾ (kg ano ⁻¹)	Zn	Cu	Fe	Mn
					----- (mg kg ⁻¹) -----			
Manga	<i>Mangifera indica</i> L.	PE	3	0,97	0,98 ± 0,10	1,17 ± 0,14	2,48 ± 0,32	0,93 ± 0,15
Maracujá Azedo	<i>Passiflora edulis</i> f. <i>flavicarpa</i>	BA	4	0,36	3,15 ± 0,04	0,88 ± 0,02	7,84 ± 0,69	2,10 ± 0,03
Melancia	<i>Citrullus lanatus</i>	GO	3	2,13	0,74 ± 0,10	0,32 ± 0,02	2,41 ± 0,26	0,37 ± 0,04
Melão	<i>Cucumis melo</i> L.	PE	3	0,39	1,12 ± 0,10	0,30 ± 0,02	3,84 ± 0,41	0,66 ± 0,18
Morango	<i>Fragaria X ananassa</i> Duch.	SP	5	0,12	1,26 ± 0,05	0,38 ± 0,02	6,69 ± 0,78	2,09 ± 0,07
Uva Benitaca	<i>Vitis vinifera</i> L.	PE	3	0,16	0,34 ± 0,04	0,24 ± 0,03	2,10 ± 0,08	0,36 ± 0,05
Uva Itália	<i>Vitis vinifera</i> L.	PE	3	0,16	0,48 ± 0,05	0,45 ± 0,05	4,03 ± 0,56	0,88 ± 0,11
Uva Niágara	<i>Vitis vinifera</i> L.	MG	3	0,16	0,58 ± 0,08	0,31 ± 0,02	3,15 ± 0,41	1,02 ± 0,13
Uva Rubi	<i>Vitis vinifera</i> L.	MG	3	0,16	1,07 ± 0,14	0,53 ± 0,08	3,55 ± 0,37	0,76 ± 0,11

(1) n = número de amostras; (2) *per capita*

Tabela 8 - Concentração de metais pesados em verduras consumidas no Estado de São Paulo: média e desvio padrão

Vegetais	Nome Científico	Estado de Procedência	n ⁽¹⁾	Consumo ⁽²⁾ (kg ano ⁻¹)	Zn	Cu	Fe	Mn
					----- (mg kg ⁻¹) -----			
Acelga	<i>Beta vulgaris</i> L. var. <i>cicla</i>	SP	3	0,12	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,01	11,08 ± 0,17	1,23 ± 0,04
Agrião	<i>Nasturtium officinale</i> sp.	SP	3	0,19	0,11 ± 0,02	0,62 ± 0,04	19,23 ± 3,36	2,34 ± 0,14
Alface Americana	<i>Lactuca sativa</i> L.	SP	3	0,47	0,14 ± 0,002	0,14 ± 0,002	18,70 ± 0,21	1,00 ± 0,15
Alface Crespa	<i>Lactuca sativa</i> L.	SP	3	0,47	0,06 ± 0,003	0,34 ± 0,02	9,25 ± 0,37	1,54 ± 0,38
Alface Lisa	<i>Lactuca sativa</i> L.	SP	3	0,47	0,05 ± 0,01	0,33 ± 0,05	6,31 ± 0,04	2,38 ± 0,36
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i> L.	SP	3	0,02	0,18 ± 0,002	0,87 ± 0,01	28,13 ± 0,73	4,21 ± 0,19
Couve	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>acephala</i> D.C.	SP	3	0,33	0,39 ± 0,04	0,29 ± 0,002	7,16 ± 0,18	3,39 ± 0,12
Couve-Brócolis	<i>Brassica oleracea</i> L.	SP	3	0,25	0,44 ± 0,01	0,44 ± 0,002	9,30 ± 1,11	1,94 ± 0,02
Couve-Flor	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>	SP	3	0,29	1,55 ± 0,18	0,25 ± 0,01	3,31 ± 0,18	3,71 ± 0,03
Escarola	<i>Cichorium endivia</i> L.	SP	3	0,02	0,15 ± 0,01	0,67 ± 0,05	5,87 ± 0,36	1,19 ± 0,01
Espinafre	<i>Tetragonia tetragonoides</i>	SP	3	0,20	0,47 ± 0,03	0,60 ± 0,01	15,25 ± 1,11	7,65 ± 0,41
Milho Verde	<i>Zea Mays</i> L.	SP	3	0,34	4,01 ± 0,03	0,48 ± 0,03	7,59 ± 0,10	1,36 ± 0,13
Repolho Branco	<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>capitata</i>	SP	3	0,50	1,80 ± 0,13	0,16 ± 0,01	3,52 ± 0,34	1,52 ± 0,06
Repolho Roxo	<i>Brassica oleracea</i> L.	SP	3	0,50	2,63 ± 0,12	0,20 ± 0,02	8,19 ± 0,24	2,68 ± 0,12
Rúcula	<i>Eruca sativa</i> L.	SP	3	0,23	0,12 ± 0,001	0,40 ± 0,03	20,73 ± 2,18	1,17 ± 0,04
Salsa	<i>Petroselinum crispum</i> (Mill.) Nym.	SP	3	0,02	0,07 ± 0,003	0,19 ± 0,03	25,30 ± 1,85	9,98 ± 1,56
Salsão	<i>Apium graveolens</i> L.	SP	3	0,02	0,95 ± 0,05	0,21 ± 0,01	6,42 ± 0,23	0,76 ± 0,03

(1) n = número de amostras; (2) *per capita*

Tabela 9 - Concentração de metais pesados em legumes consumidos no Estado de São Paulo: média e desvio padrão

Vegetais	Nome Científico	Estado de Procedência	$n^{(1)}$	Consumo ⁽²⁾ (kg ano ⁻¹)	Zn	Cu	Fe	Mn
					(mg kg ⁻¹)			
Abóbora Seca	<i>Cucurbita moschata</i>	SP	3	0,25	0,94 ± 0,06	0,32 ± 0,003	2,16 ± 0,07	0,77 ± 0,01
Abóbora Italiana	<i>Cucurbita pepo</i> L.	SP	3	0,25	1,83 ± 0,16	0,36 ± 0,01	3,74 ± 0,41	0,78 ± 0,04
Abóbora Japonesa	<i>Cucurbita pepo</i> L.	BA	3	0,25	5,95 ± 0,09	1,13 ± 0,02	19,54 ± 0,70	3,68 ± 0,81
Abóbora Moranga	<i>Cucurbita maxima</i> Duch	SP	3	0,25	1,72 ± 0,08	0,61 ± 0,05	2,70 ± 0,41	0,32 ± 0,02
Abóbora Paulista	<i>Cucurbita moschata</i>	SP	3	0,25	1,45 ± 0,12	0,37 ± 0,03	2,41 ± 0,16	0,47 ± 0,01
Abobrinha Italiana	<i>Cucurbita pepo</i> L.	SP	3	0,31	1,31 ± 0,11	0,55 ± 0,01	4,28 ± 0,07	1,54 ± 0,07
Abobrinha Paulista	<i>Cucurbita moschata</i>	SP	3	0,31	2,10 ± 0,12	0,62 ± 0,01	4,08 ± 0,09	2,19 ± 0,02
Batata Doce Amarela	<i>Ipomoea batatas</i> L.	SP	3	0,13	1,73 ± 0,20	1,52 ± 0,01	7,07 ± 0,39	3,63 ± 0,13
Batata Doce Branca	<i>Ipomoea batatas</i> L.	SE	3	0,13	1,92 ± 0,19	0,92 ± 0,01	6,51 ± 0,26	3,12 ± 0,12
Batata Doce Rosada	<i>Ipomoea batatas</i> L.	SP	5	0,13	3,85 ± 0,53	2,43 ± 0,08	9,57 ± 0,39	5,02 ± 0,14
Berinjela	<i>Solanum melongena</i> L.	SP	3	0,38	1,43 ± 0,01	0,70 ± 0,03	3,25 ± 0,41	1,44 ± 0,08
Beterraba	<i>Beta vulgaris</i> L.	SP	3	0,44	0,39 ± 0,01	0,76 ± 0,01	4,90 ± 0,58	2,71 ± 0,13
Cenoura	<i>Daucus corota</i> L.	MG	3	2,09	1,35 ± 0,12	0,77 ± 0,05	2,58 ± 0,02	0,09 ± 0,01
Chuchu	<i>Sechium edule</i> Sw.	ES	3	1,07	1,13 ± 0,03	0,14 ± 0,001	1,86 ± 0,21	0,35 ± 0,01
Inhame	<i>Dioscorea spp.</i>	SP	3	0,11	7,18 ± 1,02	1,56 ± 0,03	15,40 ± 1,14	3,58 ± 0,61
Jiló	<i>Solanum gilo</i> Raddi.	SP	3	0,33	1,63 ± 0,16	0,91 ± 0,06	5,16 ± 0,53	2,32 ± 0,07
Mandioca	<i>Manihot esculenta</i> Crantz.	SP	3	1,64	4,46 ± 0,56	1,63 ± 0,01	9,17 ± 0,07	2,91 ± 0,08

(1) n = número de amostras; (2) per capita

Tabela 9 - Concentração de metais pesados em legumes consumidos no Estado de São Paulo: média e desvio padrão (continuação)

Vegetais	Nome Científico	Estado de Procedência	n ⁽¹⁾	Consumo ⁽²⁾ (kg ano ⁻¹)	Zn	Cu	Fe	Mn
					----- (mg kg ⁻¹) -----			
Mandioquinha	<i>Arracacia xanthorrhiza</i> Banc.	SP	4	0,65	1,94 ± 0,07	0,80 ± 0,04	6,23 ± 0,59	0,53 ± 0,01
Pepino Caipira	<i>Cucumis sativus</i> L.	GO	3	0,16	0,01 ± 0,001	0,38 ± 0,02	2,18 ± 0,20	1,18 ± 0,03
Pepino Comum	<i>Cucumis sativus</i> L.	GO	3	0,16	0,11 ± 0,01	0,31 ± 0,01	1,60 ± 0,16	1,00 ± 0,01
Pepino Japonês	<i>Cucumis sativus</i> L.	SP	3	0,16	1,46 ± 0,10	0,23 ± 0,004	2,12 ± 0,17	0,87 ± 0,01
Pimentão Verde	<i>Capsicum annuum</i> L.	SP	3	0,28	1,39 ± 0,13	1,27 ± 0,01	3,87 ± 0,09	3,49 ± 0,02
Pimentão Vermelho	<i>Capsicum annuum</i> L.	SP	3	0,28	1,19 ± 0,09	0,43 ± 0,02	3,92 ± 0,37	1,01 ± 0,08
Quiabo	<i>Abelmoschus esculentus</i> (L.) Moench.	SP	5	0,50	0,03 ± 0,002	0,93 ± 0,004	7,18 ± 0,14	1,86 ± 0,04
Tomate Andrea	<i>Lycopersicum esculentum</i> Mill.	MG	3	1,38	1,01 ± 0,08	0,48 ± 0,01	3,37 ± 0,40	0,85 ± 0,03
Tomate Caqui	<i>Lycopersicum esculentum</i> Mill.	SP	3	1,38	1,06 ± 0,17	0,34 ± 0,02	2,55 ± 0,18	0,71 ± 0,06
Tomate Longa Vida	<i>Lycopersicum esculentum</i> Mill.	MG	3	1,38	0,87 ± 0,13	0,31 ± 0,02	2,48 ± 0,28	0,62 ± 0,04
Tomate Rasteiro	<i>Lycopersicum esculentum</i> Mill.	SP	3	1,38	0,69 ± 0,03	0,46 ± 0,05	1,97 ± 0,02	0,60 ± 0,04
Feijão Vagem	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.	SP	4	0,33	0,26 ± 0,02	0,58 ± 0,04	5,99 ± 0,61	2,46 ± 0,12

(1) n = número de amostras; (2) per capita

Tabela 10 - Concentração de metais pesados em diversos consumidos no Estado de São Paulo: média e desvio padrão

Vegetais	Nome Científico	Estado de Procedência	$n^{(1)}$	Consumo ⁽²⁾ (kg ano ⁻¹)	Zn	Cu	Fe	Mn
					----- (mg kg ⁻¹) -----			
Alho Chinês	<i>Allium sativum</i> L.	MG	3	0,30	0,92 ± 0,05	2,36 ± 0,41	15,63 ± 1,83	3,72 ± 0,53
Alho Nacional	<i>Allium sativum</i> L.	MG	3	0,30	10,85 ± 1,32	2,21 ± 0,23	18,99 ± 1,98	2,86 ± 0,29
Arroz	<i>Oryza sativa</i>	RS	3	12,71	3,08 ± 0,09	0,75 ± 0,03	0,02 ± 0,001	3,30 ± 0,17
Batata Ágata	<i>Solanum tuberosum</i> ssp.	SP	3	0,76	2,37 ± 0,06	0,38 ± 0,004	5,83 ± 0,41	1,04 ± 0,01
Batata Asterix	<i>Solanum tuberosum</i> ssp.	SP	3	0,76	3,73 ± 0,24	0,98 ± 0,03	7,17 ± 0,70	1,79 ± 0,08
Batata Caesar	<i>Solanum tuberosum</i> ssp.	SP	3	0,76	3,89 ± 0,37	0,88 ± 0,04	5,27 ± 0,11	1,48 ± 0,09
Batata Monalisa	<i>Solanum tuberosum</i> ssp.	SP	3	0,76	4,08 ± 0,11	1,19 ± 0,06	6,27 ± 0,51	1,45 ± 0,01
Cebola	<i>Allium cepa</i> L.	MG	3	3,47	1,61 ± 0,22	0,56 ± 0,03	2,70 ± 0,09	0,61 ± 0,07
Feijão	<i>Phaseolus vulgaris</i>	SP	3	6,66	6,65 ± 0,15	1,94 ± 0,13	11,41 ± 1,73	2,92 ± 0,36

(1) n = número de amostras; (2) per capita

4.1.2 Ingestão diária de metais pesados essenciais

A ingestão diária de MPs depende da concentração de cada elemento presente nos alimentos, além da respectiva taxa de consumo (IBGE, 2010). Uma breve discussão foi realizada sobre a estimativa da ingestão diária de MPs através da taxa de consumo dos alimentos.

4.1.2.1 Zinco

A ingestão diária de Zn foi estimada em 0,577 mg, o que representa aproximadamente 2,8% da R_D estabelecida em 0,3 mg kg⁻¹ dia⁻¹, equivalente à 21,0 mg dia⁻¹ para um adulto de 70 kg (WHO, 1993). A ingestão diária é muito inferior a ingestão máxima permitida (21,0 mg dia⁻¹). A ingestão dietética recomendada (RDA) de Zn para homens e mulheres é de 11 mg dia⁻¹ e 8 mg dia⁻¹, respectivamente (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000). Portanto, nesse caso, poderíamos observar um caso de deficiência nutricional de Zn para o indivíduo que faz uso desse tipo de dieta, pois representa apenas 5,3% e 7,2% da RDA, para homens e mulheres, respectivamente.

Uma ingestão de Zn menor que 7 mg dia⁻¹ foi relatada para uma dieta típica baseada em peixe da área amazônica do Brasil (SHRIMPTON, 1984). Outras baixas ingestões de Zn foram observadas na população de Papua Nova Guiné, onde as principais fontes alimentares são as raízes, tubérculos e folhas (ROSS; GIBSON; SABRY, 1986). As análises de dietas vegetarianas de índios sugerem ingestão típica de Zn de 1,4 mg dia⁻¹ (SOMAN et al., 1969).

O valor encontrado de ingestão diária de Zn está muito abaixo da faixa apresentada na literatura, que varia entre 4,8 a 18 mg dia⁻¹ (SHIRAISHI et al., 1988; TSOUMBARIS; TSOUKALI-PAPADOPOULOU, 1994; BRÄTTER et al., 1995; BIEGO et al., 1998; DANG, 1998; SANTOS; LAURIA; PORTO DA SILVEIRA, 2004).

A maior contribuição para a ingestão de Zn vem do arroz (0,23 mg dia⁻¹) e feijão (0,11 mg dia⁻¹), correspondendo a 59,1% do total ingerido por dia, seguida da mandioca (0,020 mg dia⁻¹), banana prata (0,018 mg dia⁻¹) e batata monalisa (0,017 mg dia⁻¹). O Zn está em maior quantidade nos alimentos ricos em proteínas, tais como, mariscos (especialmente ostras), carnes, peixe, aves e leite, que representa 80% do total de Zn da dieta. Leguminosas e produtos que contém cereais integrais são boas fontes de Zn se ingeridos em grandes

quantidades. As hortaliças variam no conteúdo de Zn, dependendo do solo no qual são cultivadas (MOSER-VEILLON, 1990; WHITNEY; ROLFES, 2007). O Zn é semelhante ao Fe quanto ao fato de que a carne é a fonte de alimento mais rica, e o Zn de fontes vegetais não é bem absorvido devido a interação fitato:zinco (HUNT, 2002).

4.1.2.2 Cobre

A ingestão diária de Cu foi estimada em 0,177 mg, o que representa aproximadamente 6,3% da R_D estabelecida em 0,04 mg kg⁻¹ dia⁻¹, equivalente à 2,8 mg dia⁻¹ para um adulto de 70 kg (WHO, 1993). A ingestão diária de Cu é menor que a ingestão máxima permitida (2,8 mg dia⁻¹). A ingestão dietética recomendada (RDA) de Cu para adultos é de 0,9 mg dia⁻¹ (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000). Portanto, nesse caso, poderíamos observar um caso de deficiência nutricional de Cu para o indivíduo que faz uso desse tipo de dieta, pois representa apenas 19,7% da RDA.

Higuchi (1988) descreveu que pacientes que receberam dieta de baixo teor de Cu (0,15 mg dia⁻¹) exibiram anemia e perda de densidade óssea. Em um estudo que forneceu dietas de Cu de 0,17 mg dia⁻¹ durante 4 semanas, observou-se que os indivíduos apresentaram anormalidades eletrocardiográficas, arritmia cardíaca e pressão sanguínea elevada (LUKASKI; KLEVAY; MILNE, 1988).

O valor encontrado de ingestão diária de Cu está abaixo da faixa apresentada na literatura (0,6 – 4,8 mg dia⁻¹) (BRÄTTER et al., 1995; BIEGO et al., 1998; DANG, 1998; SANTOS; LAURIA; PORTO DA SILVEIRA, 2004).

A maior contribuição para a ingestão de Cu vem do arroz (0,056 mg dia⁻¹) e feijão (0,032 mg dia⁻¹), correspondendo a 49,8% do total ingerido por dia, seguida da mandioca (0,0073 mg dia⁻¹), cebola (0,0053 mg dia⁻¹) e batata monalisa (0,0049 mg dia⁻¹). Boas fontes da dieta de Cu (> 2 mg kg⁻¹) incluem frutos do mar, carnes, leguminosas e nozes. Frutas, vegetais, leite e demais produtos lácteos são pobres (< 2 mg kg⁻¹) do metal (PENNINGTON; CALLOWAY, 1974).

4.1.2.3 Ferro

A ingestão diária de Fe foi estimada em 0,805 mg, o que representa 1,6% da R_D estabelecida em 0,7 mg kg⁻¹ dia⁻¹, equivalente à 49 mg dia⁻¹ para um adulto de 70 kg (WHO, 1993). A ingestão diária é menor que a ingestão máxima permitida (49 mg dia⁻¹). A ingestão dietética recomendada (RDA) de Fe para homens e mulheres é de 8 mg dia⁻¹. Para mulheres em idade fértil, essa recomendação sobe para 18 mg dia⁻¹ (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000). Portanto, nesse caso, poderíamos observar um caso de deficiência nutricional de Fe para o indivíduo que faz uso desse tipo de dieta, pois representa 10,1% da RDA para homens e mulheres. Já para mulheres em idade fértil, representa apenas 4,5% da RDA.

A deficiência de Fe é a mais comum no mundo, afetando mais de 1,2 bilhão de pessoas (BEARD; CONNOR, 2003). Mulheres em idade fértil são particularmente propensas à deficiência de Fe devido às repetidas perdas de sangue durante a menstruação (BEARD, 2003). Nos países em desenvolvimento, quase metade das crianças em idade pré-escolar e das mulheres grávidas sofrem de anemia ferropriva (BROWNLIE et al., 2002).

O feijão contribui com aproximadamente 23,59% da ingestão de Fe (0,19 mg dia⁻¹), seguida da mandioca (0,041 mg dia⁻¹), banana prata (0,039 mg dia⁻¹), batata asterix (0,030 mg dia⁻¹) e batata monalisa (0,026 mg dia⁻¹). Carne, peixes, aves e ovos possuem grande quantidade de Fe (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2003). Porém, alimentos de origem vegetal, como as leguminosas, hortaliças folhosas verdes e cereais, o Fe é pobremente absorvido pelo organismo (HUNT, 2002).

4.1.2.4 Manganês

A ingestão diária de Mn foi estimada em 0,467 mg, o que representa aproximadamente 4,8% da R_D estabelecida em 0,14 mg kg⁻¹ dia⁻¹, equivalente à 9,8 mg dia⁻¹ para um adulto de 70 kg (WHO, 1993). A ingestão diária é menor que a ingestão máxima permitida (9,8 mg dia⁻¹). A ingestão dietética recomendada (RDA) de Mn para homens e mulheres é de 2,3 mg dia⁻¹ e 1,8 mg dia⁻¹, respectivamente (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000). Portanto, nesse caso, poderíamos observar um caso de deficiência nutricional de Mn para o indivíduo que faz uso desse tipo de dieta, pois representa 20,3% e 25,6% da RDA, para homens e mulheres, respectivamente.

Friedman et al. (1987) relataram que homens alimentados por uma fórmula de dieta semipurificada encontrada como sendo de baixo teor de Mn ($0,35 \text{ mg dia}^{-1}$) perdeu peso e sofreu diminuição do crescimento de cabelo e unhas, além de dermatite.

O valor encontrado de ingestão diária de Mn está abaixo da faixa apresentada na literatura ($2,2 - 4,6 \text{ mg dia}^{-1}$) (BUCHET; LAUWERYS, 1983; MUNCU; ARAS, 1988; FARDY; MCORIST; FARRAR, 1992; BIEGO et al., 1998; DANG, 1998; TRIPATHI et al., 2000; NKWENKEU et al., 2002; SANTOS; LAURIA; PORTO DA SILVEIRA, 2004).

A maior contribuição para a ingestão de Mn vem do arroz ($0,25 \text{ mg dia}^{-1}$) e feijão ($0,049 \text{ mg dia}^{-1}$), correspondendo a 63,2% do total ingerido por dia, seguida da banana prata ($0,018 \text{ mg dia}^{-1}$), mandioca ($0,013 \text{ mg dia}^{-1}$) e banana nanica ($0,012 \text{ mg dia}^{-1}$). O teor de Mn dos alimentos varia muito. As fontes mais ricas são os grãos integrais, leguminosas, nozes, café e chá (WHITNEY; ROLFES, 2007).

Os valores obtidos de ingestão diária estimada nesse trabalho são muito inferiores aos encontrados na literatura, porém se acrescentarmos apenas carne vermelha, aves e peixes na dieta, relacionando consumo anual *per capita* e concentração de metais presentes nesses alimentos (McCANCE; WIDDOWSON, 1997; SOUZA-SOARES; SIEWERDT, 2005), a ingestão diária estimada seria $3,84 \text{ mg dia}^{-1}$ de Zn e $3,81 \text{ mg dia}^{-1}$ de Fe. Portanto, com a inserção desses alimentos de origem animal, o aumento na ingestão seria de 566% de Zn e 373% de Fe, salientando que a vitamina C ingerida após uma refeição rica em Fe, aumenta significativamente a absorção desse elemento (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2003).

Dessa forma, observa-se a necessidade e importância de uma dieta balanceada com grande diversidade de alimentos para que uma pessoa possa ingerir a quantidade de nutrientes necessária para a manutenção fisiológica do organismo, conciliando os alimentos descritos nas Tabelas 7, 8, 9 e 10, com outros alimentos de expressivo consumo anual, tais como, farinha de mandioca, farinha de trigo, farinha de milho e, principalmente, os alimentos de origem animal, tais como, carne vermelha, aves, peixes, ovos, leite e derivados.

No Brasil, a partir de 18 de Junho de 2004, as farinhas de trigo e milho utilizadas em alimentos industrializados (massas, pães, salgadinhos e bolachas) passaram a ser enriquecidas com 4,2 mg de Fe para cada 100g do produto, de acordo com determinação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Uma porção de cereal ou pão enriquecido fornece um pouco de Fe, mas, uma vez que as pessoas ingerem muitas porções desses alimentos, a contribuição pode ser significativa. O Fe adicionado aos alimentos não é absorvido tão bem quanto o Fe provindo de produtos de

origem animal, porém, quando ingeridos em alimentos que aumentam a absorção, o Fe proveniente do enriquecimento pode fazer a diferença (BACKSTRAND, 2002).

Uma alternativa seria a utilização da engenharia genética para melhorar a composição nutricional dos alimentos (YAN; KERR, 2002). Em vez de os fabricantes adicionarem nutrientes aos alimentos durante seu processamento, as plantas podem ser modificadas geneticamente para fazer seu próprio trabalho de fortificação (BOUIS, 2002).

As estratégias do melhoramento de plantas para controlar deficiência de Zn incluem o aumento de sua concentração, a redução da quantidade de ácido fítico e elevação do teor de aminoácidos sulfurados, já que eles aumentam a absorção de Zn pelas plantas (RUEL; BOUIS, 1998). Um aumento de 75% no conteúdo do mineral foi associado à elevação de 40% na quantidade de Zn total absorvida (ZIMMERMANN; HURRELL, 2002). Espécies de feijão apresentaram variabilidades semelhantes quanto ao teor de Zn, entretanto a proporção de aminoácidos sulfurados tende a ser superior nas espécies melhoradas (GRAHAM et al., 1999).

4.1.3 Coeficiente de avaliação de risco (HQ)

Embora o método baseado no coeficiente de avaliação de risco (HQ) não forneça probabilidade de uma população exposta ter efeito nocivo à saúde, dá indicação do nível de risco pela exposição aos poluentes (CHARY; KAMALA; RAJ, 2008). Muitos pesquisadores consideram HQ como coeficiente confiável para avaliação do risco à saúde humana associado ao consumo de vegetais contaminados com MPs (CHIEN et al., 2002; HOUGH et al., 2004; RATTAN et al., 2005; WANG et al., 2005; KHAN et al., 2008), não levando em consideração outras vias como contato dérmico, ingestão de solos e outros fatores, como por exemplo, presença de defensivos agrícolas, moléculas de herbicidas, entre outros.

Dessa forma, observa-se a necessidade e importância de uma dieta balanceada com grande diversidade de alimentos para que uma pessoa possa ingerir a quantidade de nutrientes necessária para a manutenção fisiológica do organismo.

Quando analisados individualmente, os vegetais apresentam $HQ < 1$ para todos os elementos, independente do tipo de população. HQ para Zn, Cu, Fe e Mn variam entre 0 a 0,0110; 0 a 0,0200; 0 a 0,0039 e 0 a 0,0251 para adultos e entre 0 a 0,0117; 0 a 0,0213; 0 a 0,0041 e entre 0 a 0,0268 para crianças.

Quando analisado o hábito de consumo do Estado de São Paulo para adultos e crianças, o HQ para todos os MPs foram < 1 (Tabela 11). Sendo assim, o consumo desses alimentos pode ser considerado seguro, pois não estão em excesso.

A sequência de HQ para adultos e crianças segue a ordem decrescente $\text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe}$ (Tabela 11). Embora a sequência seja a mesma para ambos, os valores para as crianças são superiores aos encontrados para a população adulta, conforme apresentados também por outros autores (NADAL; SCHUHMACHER; DOMINGO, 2004; ZHENG; WANG; ZHENG, 2007; HUANG; ZHOU; ZHAO, 2008).

4.1.4 Índice de avaliação de risco (HI)

Quando o índice de avaliação de risco (HI) excede a unidade (1), há preocupação com possíveis efeitos nocivos à saúde humana (HUANG; ZHOU; ZHAO, 2008). Embora não exista risco aparente quando cada MP é analisado individualmente, esse pode ser multiplicado quando considerados todos os MPs. Os valores de HI para adultos e crianças no Estado de São Paulo são 0,15 e 0,19, respectivamente (Tabela 11). Embora o valor de HI seja maior para a população infantil, ambas as populações não sofrem com a ingestão de alimentos contaminados por diferentes MPs.

As contribuições relativas de Zn, Cu, Fe e Mn para o valor de HI foram 17,5%, 40,9%, 10,4% e 31,2% para adultos e 17,6%, 41,0%, 10,6% e 30,9% para crianças, respectivamente. Huang, Zhou e Zhao (2008) também encontraram elevada contribuição do Cu para HI através do consumo de grãos de trigo e vegetais em Kunshan, China.

Tabela 11. Valores de Coeficientes de Avaliação de Risco (HQ) e Índice de Risco (HI)

MPs	Zn	Cu	Fe	Mn	HI
Adultos	0,027	0,063	0,016	0,048	0,154
Crianças	0,033	0,077	0,020	0,058	0,188

MPs = Metais pesados

4.2 2ª ETAPA

4.2.1 Caracterização dos solos

Em geral, os solos são ligeiramente ácidos, variando o pH de 4,9 a 6,6 (Tabela 6). A faixa adequada de pH para o desenvolvimento da maioria das cinco hortaliças é de 6,0 a 6,8, embora espinafre, considerada hortaliça rústica, seja pouco exigente em adubação e tolerantes à acidez (FILGUEIRA, 2003).

Os solos não apresentaram limitações quanto à fertilidade, pois revelaram teores altos tanto dos macros como micronutrientes. Suprem as necessidades das culturas em relação à saturação por bases (V%), que é de 80% para todas (RAIJ et al., 1997; FILGUEIRA, 2003), exceto para Leme (amostras 6 e 7), Piracicaba e Mogi das Cruzes (amostras 17 e 19). Os valores de pH e V% indicam ineficiência na correção da acidez do solo, principalmente para a cultura do espinafre na cidade de Leme.

Os teores de matéria orgânica (MO) variaram de 10,4 a 35,8 g dm⁻³ nas cinco cidades, sendo mais elevada em Botucatu (exceto amostra 15). Os mesmos solos apresentaram valores da capacidade de troca de cátions (CTC), variando de 91,9 a 267,7 mmol_c dm⁻³, sendo os mais elevados em Ibiúna.

Os teores de P encontrado são muito alto (> 120 mg dm⁻³) para hortaliças (RAIJ et al., 1997), variando de 144,7 a 827,4 mg dm⁻³. Foram observados elevados teores de K (exceto amostra 3 em Ibiúna), principalmente na alface, brócolis e couve em Botucatu. Para Ca e Mg, todas as amostras apresentam altos teores.

Para Cu, Fe, Mn e Zn, foram encontrados altos teores, sendo que as cidades de Leme e Botucatu apresentaram os maiores níveis de Zn no solo.

Esses valores expressam esse grupo de plantas com características próprias de cultivo, pelo uso intensivo do solo com dois ou três cultivos por ano, requerendo utilização de quantidades elevadas de fertilizantes e corretivos, que podem representar de 20 a 30% dos custos de produção (RAIJ et al., 1997). As hortícolas extraem do solo e exportam, em suas partes comerciáveis, maior quantidade de nutrientes, por hectare, em relação a outras culturas. Isso ocorre em razão de suas exigências peculiares e, principalmente, da sua maior capacidade de produção (FILGUEIRA, 2003).

4.2.2 Concentração de Zn nos solos

Os teores de Zn encontrados nos solos foram comparados com os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Os valores orientadores são divididos em valor de referência de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de intervenção (VI). O VRQ é a concentração de determinada substância no solo, que o define como “limpo”. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e de controle de áreas contaminadas. O VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo, ou seja, na capacidade de sustentar suas funções primárias. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes. O VI é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. A área será classificada como *Área Contaminada sob Investigação* quando houver constatação da presença de contaminantes no solo em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco. O teor total e os disponíveis de Zn nos solos agrícolas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Concentração do teor total e disponível de Zn (mg kg^{-1} peso seco) nas amostras de solos

Cidade	Amostra	Zn <i>Total</i>	Zn <i>AO</i> ⁽²⁾	Zn <i>MI</i> ⁽³⁾	Zn <i>DTPA</i> ⁽⁴⁾	Zn <i>M3</i> ⁽⁵⁾
Ibiúna	1	105,2	31,8	28,0	27,9	25,5
	2	65,9	18,4	18,5	15,9	14,3
	3	72,4	19,8	17,0	16,0	14,8
	4	59,7	17,8	16,0	14,9	13,2
Leme	5	129,1	45,2	42,5	38,6	37,0
	6	101,3	13,4	8,1	7,8	5,3
	7	115,2	33,6	24,5	30,2	21,0
Piracicaba	8	108,8	31,4	22,0	23,9	18,5
	9	52,9	21,4	17,1	19,2	15,4
	10	41,6	11,0	8,7	9,0	7,9
Botucatu	11	135,2	23,6	19,5	21,6	14,5
	12	151,4	24,2	18,0	21,2	13,4
	13	161,1	41,2	38,5	39,4	28,0
	14	163,2	42,8	41,5	42,8	32,5
Mogi das Cruzes	15	23,9	3,6	2,9	3,3	3,0
	16	62,7	18,2	15,5	11,6	13,8
	17	47,5	13,8	9,2	7,1	8,0
	18	53,5	15,6	14,2	19,2	12,6
	19	38,4	18,4	6,9	7,1	12,7
	20	50,7	42,4	14,5	10,7	10,0
Valor de ref. de qualidade ⁽¹⁾		60,0	-	-	-	-
Valor de Prevenção ⁽¹⁾		300,0	-	-	-	-
Valor de Intervenção ⁽¹⁾		450,0	-	-	-	-

⁽¹⁾ Valores Orientadores CETESB (2005) ⁽²⁾ Ácidos Orgânicos ⁽³⁾ Mehlich-1 ⁽⁴⁾ DTPA a pH 7,3 ⁽⁵⁾ Mehlich-3

Nos cinco municípios estudados, o teor total de Zn variou de 23,9 a 163,2 mg kg^{-1} . De uma maneira geral, observa-se grande variação dos teores encontrados entre os municípios, e até mesmo variação dentro da mesma propriedade, como no caso de Botucatu (amostras 14 e 15). Grande parte das amostras encontra-se acima do VRQ, porém todas situam-se abaixo do VP e VI.

A contaminação de hortaliças por MPs ocorre devido à contaminação do solo e atmosférica representando uma ameaça à sua qualidade e segurança. A ingestão de MPs representa risco aos animais e saúde humana. Altas concentrações de MPs (Cu, Cd, Pb e Zn) em frutas e vegetais foram relacionados à alta prevalência de câncer do trato gastrointestinal (TURKDOGAN et al., 2002; YUSUF; OLUWOLE, 2009).

Embora significativo o uso da concentração total de MPs nos solos como parâmetros de qualidade, esse conceito apresenta dificuldades em prover adequada avaliação do potencial

de risco, devido às mudanças das condições ambientais que afetam a biodisponibilidade de MPs (JACKSON; ALLOWAY, 1991; CHEN; SHAN; QIAN, 1996; BROWN et al., 1998). Outros fatores, além da concentração total, controlam a mobilidade de MPs no sistema solo-planta, principalmente pH e conteúdo de MO (BASAR, 2009). Alguns autores indicaram que somente a concentração total de MPs não é ferramenta adequada para determinar o efeito às atividades ecológicas ou à saúde humana (VENUGOPAL; LUCKEY, 1978; CALMANO; FORSTNER; KERSTEN, 1986). Dessa maneira, a biodisponibilidade de MPs para as plantas deve ser considerada como base de critérios de qualidade ambiental do solo e avaliação de risco (YANG et al., 2009).

Os teores disponíveis de Zn extraídos por Ácidos Orgânicos, Mehlich-1, DTPA e Mehlich-3 variam de 3,6 a 45,2 mg kg⁻¹, 2,9 a 42,5 mg kg⁻¹, 3,3 a 42,8 mg kg⁻¹ e 3,0 a 37,0 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 13). Áreas anteriormente classificadas como contaminadas podem ser consideradas aptas ao uso agrícola, embora não haja nenhum valor de referência sobre os teores fitodisponíveis. Todavia, essas áreas devem continuar a ser monitoradas e manejadas adequadamente, para evitar que MPs anteriormente indisponíveis, passem a ser disponíveis às plantas. O conhecimento da disponibilidade de MPs em solos agrícolas é importante para a avaliação do potencial de entrada desses elementos na cadeia alimentar, podendo auxiliar no isolamento de áreas agrícolas contaminadas ou no manejo adequado das mesmas.

4.2.3 Concentração de Zn em vegetais

As concentrações de Zn na parte comestível da alface crespa, brócolis, couve, espinafre e rúcula são apresentadas na Tabela 13. As concentrações de Zn nos vegetais em Ibiúna, Leme, Piracicaba, Botucatu e Mogi das Cruzes variaram de 7,92 a 14,14 mg kg⁻¹, 8,36 a 38,52 mg kg⁻¹, 12,05 a 27,47 mg kg⁻¹, 7,00 a 15,13 mg kg⁻¹ e 8,50 a 29,45 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 13).

Tabela 13. Concentração de Zn (mg kg^{-1} massa fresca) em vegetais

Vegetais	Ibiúna		Leme		Piracicaba		Botucatu		Mogi das Cruzes	
	Zn	cv ⁽¹⁾	Zn	cv	Zn	cv	Zn	cv	Zn	cv
Alface crespa	7,92	8,5	8,36	9,2	12,49	8,8	7,00	9,4	8,50	9,1
Brócolis	13,85	10,4	20,60	11,9	19,21	9,1	13,63	12,3	16,82	8,3
Couve	13,13	8,6	15,30	9,3	13,44	8,7	9,40	10,1	27,46	9,5
Espinafre	7,96	11,7	20,90	10,4	12,05	12,8	7,30	9,4	12,54	9,8
Rúcula	14,14	7,3	38,52	8,0	27,47	9,5	15,13	8,3	29,45	9,2

(1) cv = coeficiente de variação (%)

Em todos os locais de coleta, nenhum dos vegetais analisados excedeu o LMT de 50 mg kg^{-1} para Zn, com base em massa fresca, estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1965).

Conforme descrito na etapa anterior, vegetais folhosos tendem a acumular elevados teores de Zn (HOODA et al., 1997; YANG et al., 2009). Esse acúmulo ocorre em virtude da maior área foliar, alta taxa de transpiração e alta taxa de crescimento dos vegetais folhosos (ITANNA, 2002). Espinafre, quando cultivado em solo contaminado, acumula duas vezes mais Zn do que quando cultivado em solo não contaminado (ALEXANDER; ALLOWAY; DOURADO, 2006; HOODA et al., 1997). As principais consequências associadas à ingestão excessiva de Zn incluem a supressão da resposta imune, a diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL) e a redução das concentrações de Cu plasmáticas (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000)

A grande maioria dos trabalhos apresentam os teores de MPs em vegetais em base seca, entretanto a legislação brasileira e a internacional consideram o teor de MP em alimentos in natura, restringindo a comparação em diferentes bases. Hortaliças são vegetais reconhecidos pela maior acumulação de MP, porém quando consideramos que apresentam teores elevados de umidade, em torno de 90%, os teores consumidos de MPs por unidade vegetal são muito baixos.

A sequência da concentração de Zn nos vegetais para Ibiúna, Leme, Piracicaba, Botucatu e Mogi das Cruzes foram Rúcula > Brócolis > Couve > Espinafre > Alface Crespa, Rúcula > Espinafre > Brócolis > Couve > Alface Crespa, Rúcula > Brócolis > Couve > Alface Crespa > Espinafre, Rúcula > Brócolis > Couve > Espinafre > Alface Crespa, Rúcula > Couve > Brócolis > Espinafre > Alface Crespa, respectivamente. Portanto, observa-se que a cultura da Rúcula foi a que mais acumulou Zn, independentemente da cidade de coleta. Os

resultados corroboram com estudos anteriores sobre concentrações de Zn em plantas de espinafre e alface (ALEXANDER; ALLOWAY; DOURADO, 2006).

A razão de transferência solo-planta (R_t), definida como razão entre a concentração de MP na parte comestível de plantas (massa seca) e concentração total de MP no solo, foi usada para avaliar o potencial de transferência do Zn do solo para a planta (HARRISON; CHIRGAWI, 1989; HOODA et al., 1997; CUI et al., 2005; KHAN et al., 2008; YANG et al., 2009). A transferência do Zn do solo para a planta é função da propriedade do MP, das propriedades do solo e do genótipo das plantas.

A razão planta/solo, para qualquer elemento em particular, igual a 0,1 indica que a planta está excluindo o elemento de seus tecidos. Embora muitas vezes a concentração de metais no solo possa ser elevada e esses podem ser absorvidos pelas raízes, somente uma porção é translocada para as folhas, dando a razão folha/solo em torno de 0,2. Dessa maneira, R_t acima de 0,2 indica que as plantas estão acumulando o metal do solo (HOODA et al., 1997; YANG et al., 2009). A R_t expressa a capacidade da planta em extrair o metal do solo, quanto maior for seu valor, maior o potencial de fitoextração a planta apresenta, considerando que uma planta pode ser considerada acumuladora de um contaminante inorgânico quando a concentração nos tecidos é superior à concentração no solo (BAKER, 1981). Os valores da razão de transferência solo-planta são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Razão de transferência solo-planta de Zn (R_t) nas regiões de coleta de vegetais

Vegetais	Ibiúna $R_t^{(1)}$	Leme R_t	Piracicaba R_t	Botucatu R_t	Mogi das Cruzes R_t
Alface Crespa	1,466	1,460	5,238	1,025	2,140
Brócolis	2,223	1,580	4,549	0,726	2,663
Couve	1,343	1,093	2,348	0,482	4,158
Espinafre	1,623	2,773	3,052	0,665	4,151
Rúcula	2,618	3,264	4,442	6,381	5,546

(1) Razão de transferência = concentração metal pesado planta/concentração metal pesado solo

As cidades de Mogi das Cruzes e Piracicaba apresentaram os maiores valores de R_t , porém em Botucatu foi encontrado o maior valor na rúcula (6,381) e o menor na couve (0,482). Esses resultados mostram que a rúcula acumula maior quantidade de Zn comparados às outras hortaliças analisadas, fato observado em todos os municípios de coleta. Valores de R_t

inferiores ao encontrados nesse estudo para alface, brócolis e espinafre foram reportados por Li et al. (2012) e Khan et al. (2008). Em estudo utilizando espinafre, Hoonda et al. (1997) observaram Rt de 2,297 em solo contaminado e Rt de 1,216 em solo não contaminado para o elemento Zn.

Esses resultados indicam a importância de se estender esse tipo de estudo (monitoramento) para outros elementos e uma maior gama de cultivares de produtos hortícolas. Além disso, pesquisas comparando o acúmulo de metais em diferentes produtos hortícolas cultivados simultaneamente seriam de grande interesse.

A identificação de hortículas com relevante contribuição na dieta da população, com maior potencial para absorver nutrientes e aumentar a densidade e biodisponibilidade de Zn nas partes comestíveis (CARVALHO et al., 2006; YANG; CHEN; FENG, 2007; PALMGREN et al., 2008), pode orientar a seleção de hortaliças mais adequadas para uso em programas de combate à desnutrição humana. Desse modo, observa-se a importância da produção de vegetais com teores de micronutrientes mais elevados, desde que não ultrapasse os limites permitidos pela legislação para consumo humano.

5 CONCLUSÕES

Todos os vegetais frequentemente consumidos no Estado de São Paulo apresentaram concentrações de Zn e Cu muito abaixo do limite permitido pela ANVISA. Até o momento, não há nenhuma recomendação estabelecida de limite máximo de tolerância para Fe e Mn no Brasil.

A ingestão diária de MPs essenciais está abaixo da ingestão máxima permitida (R_fD), consequentemente o consumo desses alimentos pode ser considerado seguro, pois não estão em excesso. Porém, os valores reportados nesse estudo não atingiram a ingestão dietética recomendada (RDA) para homens e mulheres, o que poderia demonstrar um caso de deficiência nutricional nos indivíduos que fazem uso desse tipo de dieta.

Algumas áreas agrícolas do Estado de São Paulo apresentaram teores totais Zn nos solos acima do valor de referência de qualidade, porém nenhuma área estudada atingiu os valores de prevenção e intervenção. As hortaliças cultivadas nesses locais apresentaram teores de Zn inferiores ao limite máximo de tolerância (LMT). A rúcula foi a hortaliça que mais acumulou Zn na parte comestível.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKERT, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; van RAIJ, B.; ABREU, C.A. de. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; Fapesp; Potafos, 2001. p. 125-150.
- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p. 299-352, 2000.
- ADAMS, C.L.; HAMBIDGE, M.; RABOY, V.; DORSCH, J.A.; SIAN, L.; WESTCOTT, J.L.; KREBS, N.F. Zinc absorption from a low-phytic acid maize. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 76, p. 556-559, 2002.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 533 p.
- ALCARDE, J.C.; VALE, F. Avaliação química de fertilizantes com micronutrientes comercializados no Brasil. In: CONGRESSO LATINIAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 14., 1999, Pucon, Chile. CLACS99. **Anais...** Temuco: Universidade de La Frontera, 1999. 1 CD-ROM.
- ALEXANDER, P.D.; ALLOWAY, B.J.; DOURADO, A.M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. **Environmental Pollution**, London, v. 144, p. 736-745, 2006.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York. John Wiley & Sons, 1990. 339 p.
- ALLOWAY, B.J. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. **Environmental Geochemistry and Health**, Kew, v. 31, p. 537-548, 2009.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, p. 271-276, 1992.
- ANDERSON, R.A.; BRYDEN, N.A.; POLANSKY, M.M. Dietary intake of calcium, chromium, copper, iron, magnesium, manganese, and zinc: duplicate plate values corrected using derived nutrient intake. **Journal of the American Dietetic Association**, Philadelphia, v. 93, p. 462-464, 1993.
- ANDREWS, N.C. Disorders of iron metabolism. **The New England Journal of Medicine**, Boston, v. 341, p. 1986-1995, 1999.
- ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono – and multimetal systems. **Applied Geochemistry**, Aberystwyth, v. 22 p. 2375-2380, 2007.

ANTONIOUS, G.F.; KOCHHAR, T.S. Mobility of heavy metals from soil into hot pepper fruits: a field study. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 82, p. 59-63, 2009.

ANVISA. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm>. Acesso em: 20 abr. 2011.

ANVISA. Portaria nº 685, 27 de agosto de 1998. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm>. Acesso em: 20 abr. 2011.

BACKSTRAND, J.R. The history and future of food fortification in the United States: a public health perspective. **Nutrition Reviews**, Washington, DC, v. 60, p. 15-26, 2002.

BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders: strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 3, p. 643-654, 1981.

BARBERÁ, R.; FARRÉ, R.; MESADO, D. Oral intake of cadmium, cobalt, copper, iron, lead, nickel, manganese and zinc in the University student's diet. **Die Nahrung**, Berlin, v. 37, p. 241-245, 1993.

BASAR, H. Methods for estimating phytoavailable metals in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 40, p. 1087-1105, 2009.

BEARD, J.L. Iron deficiency alters brain development and functioning. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 133, p. 1468S-1472S, 2003.

BEARD, J.L.; CONNOR, J.R. Iron status and neural functioning. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 23, p. 41-58, 2003.

BERTON, R.S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 259-268.

BIEGO, G.H.; JOYEUX, M.; HARTEMANN, P.; DEBRY, G. Daily intake of essential minerals and metallic micropollutants from foods in France. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 217, p. 27-36, 1998.

BLAYLOCK, M.J.; HUANG, J.W. Phytoextraction of metals. In: RASKIN, I.; ENSLEY, B.D. (Ed.). **Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment**. New York: John Wiley, 2000. p. 52-71.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Disponibilidade de cobre e zinco em solos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 647-658, 2009.

BOSIACKI, M.; TYKSIŃSKI, W. Copper, zinc, iron and manganese content in edible parts of some fresh vegetables sold on markets in Poznań. **Journal of Elementology**, Olsztyn, Poland, v. 14, n. 1, p. 13-22, 2009.

BOUIS, H.E. Plant breeding: a new tool for fighting micronutrient malnutrition. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 132, p. 491S-494S, 2002.

BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of the elements**. New York: Academic Press, 1979. 273 p.

BRÄTTER, V.N.; BRÄTTER, P.; SCHULZE, G.R.A.; ALVAREZ, N. Determination of mineral and trace elements in total diet by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: comparison of microwave-based digestion and pressurized ashing systems using different acid mixtures. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 10, p. 487–490, 1995.

BROADLEY, M.R.; WHITE, P.J.; HAMMOND, J.P.; ZELKO, I.; LUX, A. Zinc in plants. **New Phytologist**, London, v. 173, p. 677–702, 2007.

BROWN, S.L.; CHANEY, R.L.; ANGLE, J.S.; RYAN, J.A.; The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 1071–1078, 1998.

BROWNLIE, T.; UTERMOHLEN, V.; HINTON, P.S.; GIORDANO, C.; HAAS, J.D. Marginal iron deficiency without anemia impairs aerobic adaptation among previously untrained women. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 75, p. 734–742, 2002.

BUCHET, J.; LAUWERYS, R. Oral daily intake of Cd, Pb, Mn, Cu, Cr, Hg, Ca, Zn, As in Belgium: a duplicate meal study. **Food and Chemical Toxicology**, Amsterdam, v. 21, p. 19–24, 1983.

CAKMAK, I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 302, p. 1–17, 2008.

CAKMAK, I. Identification and correction of widespread zinc deficiency in Turkey – a success story (a NATO-Science for Stability Project). **Proceedings of the International Fertiliser Society**, v. 552, p. 1-26, 2004.

CAKMAK, I.; MARSCHNER, H. Decrease in nitrate uptake and increase in proton release in zinc-deficient cotton, sunflower and buckwheat plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 129, p. 261-268, 1990.

CALMANO, W.; FORSTNER, U.; KERSTEN, M. Metal associations in anoxic sediments and changes following upland disposal. **Toxicological and Environmental Chemistry**, New York, v. 12, p. 313–321, 1986.

CAMARGO, M.S.; ANJOS, A.R.M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. Adubação fosfatada e metais pesados em latossolo cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n. 3, p. 513-518, 2000.

CAMARGO, O.A.; MONIZ A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC**. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (Boletim Técnico IAC, 106).

CARVALHO, P.G.B.; MACHADO, C.M.M.; MORETTI, C.L.; FONSECA, M.E.N. Hortaliças como alimentos funcionais. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 24, n. 4, p. 397-404, 2006.

CHANEY, R.L. Health risks associated with toxic metals in municipal sludge. In: BITTON, G.; DAMRON, B.L.; EDDS, G.T.; DAVIDSON, J.M. (Ed.). **Sludge-health risks of land application**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1980. p. 59-83.

CHANEY, R.L.; OLIVER, D.P. Sources, potential adverse effects and remediation of agriculture soil contaminants. In: NAIDU, R. (Ed.). **Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific region**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. p. 323-359.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E.; GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, p. 33-38, 1984.

CHARY, N.S.; KAMALA, C.T.; RAJ, D.S.S. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 69, p. 513-524, 2008.

CHEN, B.; SHAN, X.Q.; QIAN, J. Bioavailability index for quantitative evaluation of plant availability of extractable soil trace elements. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 186, p. 275-283, 1996.

CHIEN, L.C.; HUNG, T.C.; CHOANG, K.Y.; YEH, C.Y.; MENG, P.J.; SHIEH, M.J.; HAN, B.C. Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 285, p. 177-185, 2002.

CLARKSON, D.T.; HANSON, J.B. The mineral nutrition of higher plants. **Annual Review of Plant Physiology**, Palo Alto, v. 31, p. 239-293, 1980.

CLEMENS, S. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. **Planta**, Berlin, v. 212, p. 475-486, 2001.

COMPANHIA DE ENTREPOSTOS E ARMAZÉNS GERAIS DE SÃO PAULO. **Relatório de Gestão**. São Paulo: CEAGESP, 2009. 151 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005. 5 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.

CORTEZ, L.A.B.; HONÓRIO, S.L.; NEVES FILHO, L.C.; MORETTI, C.L. Importância do resfriamento para frutas e hortaliças no Brasil. In: CORTEZ, L.A.B.; HONÓRIO, S.L.; MORETTI, C.L. **Resfriamento de frutas e hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2002. p. 17-35.

COSTA, S.N.; MARTINEZ, M.A.; MATOS, A.T.; RAMOS, V.B.N. Mobilidade de nitrato em colunas de solo sob condições de escoamento não permanente. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, p. 190-194, 1999.

COUSINS, R.J. Zinc. In: ZIEGLER, E.E.; FIELER JUNIOR, L.J. **Conocimientos actuales sobre nutrición**. 7. ed. Washington, DC: OPAS/OMS, 1997. p. 312-327.

CUI, Y.J.; ZHU, Y.G.; ZHAI, R.; HUANG, Y.; QIU, Y.; LIANG, J. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. **Environment International**, New York, v. 31, p. 784-790, 2005.

DANG, H.S. **Daily dietary intake**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1998. (IAEA-TECDOC, 1005).

de LA ROSA, G.; MARTÍNEZ, A.M.; PELAYO, H.; PERALTA-VIDEA, J.R.; SALCIDO, B.S.; TORRESDEY, J.L.G. Production of low-molecular weight thiols as a response to cadmium uptake by tumbleweed (*Salsola kali*). **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 423, p. 491-498, 2005.

DECHEN, A.R.; NACHTIGALL, G.R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M.S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: SBCS, 2006. p. 327-354.

DEMLING, R.H.; DEBIASSE, M.A. Micronutriente in critical illness. **Critical Care Clinics**, Philadelphia, v. 11, p. 651-673, 1995.

FARDY, J.J.; MCORIST, G.D.; FARRAR, Y.J. The determination of Mn status in the Australian diet using neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapeste, v. 163, p. 195-203, 1992.

FERREIRA, K.S.; GOMES, J.C.; REIS, C.; BELLATO, C.R. Concentração de Zinco em alimentos consumidos no Brasil. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 49, p. 309-319, 2002.

FILGUEIRA, F.A.R. **Novo manual de olericultura**: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. 2. ed. Viçosa: UFV, 2003. 412 p.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 17/18, p. 2939-2958, 2000.

FRIEDMAN, B.J.; FREELAND-GRAVES, J.H.; BALES, C.W.; BEHMARDI, F.; SHOREY-KUTSCHKE, R.L.; WILLIS, R.A.; CROSBY, J.B.; TRICKETT, P.C.; HOUSTON, S.D. Manganese balance and clinical observation in young men fed a manganese-deficient diet. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 117, p. 133S-143S, 1987.

GALRÃO, E.Z. Métodos de correção da deficiência de zinco para o cultivo do milho num Latossolo Vermelho-Escuro argiloso sob cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 229-233, 1994.

GIBNEY, M.J.; VORSTER, H.H.; KOK, F.J. **Introdução à nutrição humana**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005. 317 p.

GIMENO-GARCIA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticide to rice farming soils. **Environmental Pollution**, London, v. 92, p. 19-25, 1996.

GRAHAM, R.D.; WELCH, R.M.; BOUIS, H.E. Addressing micronutrient malnutrition through enhancing the nutritional quality of staple foods: principles, perspectives and knowledge gaps. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 70, p. 77-142, 2001.

GRAHAM, R.D.; BEEBE, S.; IGLESIAS, C.; MONASTERIO, I. Breeding for micronutrient density in edible portions of staple food crops: conventional approaches. **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 60, p. 57-80, 1999.

GRANT, C.A.; SHEPPARD, S.C. Fertilizer impacts on cadmium availability in agricultural soils and crops. **Human and Ecological Risk Assessment**, Philadelphia, v. 14, n. 2, p. 210-228, 2008.

HANG, X.S.; WANG, H.Y.; ZHOU, J.M.; MA, C.L.; DU, C.W.; CHEN, X.Q. Risk assessment of potentially toxic element pollution in soils and rice (*Oryza sativa*) in a typical area of the Yangtze River Delta. **Environmental Pollution**, London, v. 157, p. 2542-2549, 2009.

HARRISON, R.M.; CHIRGAWI, M.B. The assessment of air and soil as contributors of some trace-metals to vegetable plants III. Experiments with field-grown plants. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 83, p. 47-62, 1989.

HASLETT, B.S.; REID, R.J.; RENGEL, Z. Zinc mobility in wheat: uptake and distribution of zinc applied to leaves or roots. **Annals of Botany**, London, v. 87, p. 379-386, 2001.

HIGUCHI, S. Nutritional copper deficiency in severely handicapped patients on a low copper enteral diet for a prolonged period. **Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition**, Philadelphia, v. 7, p. 583-587, 1988.

HOODA, P.S.; MCNULTY, D.; ALLOWAY, B.J.; AITKEN, M.N. Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 73, p. 446-454, 1997.

HOTZ, C. The potential to improve zinc status through biofortification of staple food crops with zinc. **Food and Nutrition Bulletin**, Tokyo, v. 30, n. 1, p. S172-S178, 2009.

HOUGH, R.L.; BREWARD, N.; YOUNG, S.D.; CROUT, N.M.J.; TYE, A.M.; MOIR, A. M.; THORNTON, I. Assessing potential risk of heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 112, p. 215-221, 2004.

HUANG, M.; ZHOU, S.; ZHAO, Q. Heavy metals in wheat grain: Assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 405, p. 54-61, 2008.

HUNT, J.R. Moving toward a plant-based diet: are iron and zinc at risk?. **Nutrition Reviews**, Washington, Dc, v. 60, p. 127-134, 2002.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**: Aquisição alimentar domiciliar per capita - Brasil e Grandes Regiões. Rio de Janeiro, 2010. 282 p. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 mar. 2011.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2002-2003**: Antropometria e análise do estado nutricional de crianças e adolescentes no Brasil. Rio de Janeiro, 2006. 140 p. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 mar. 2011.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc**. A report of the Panel on Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Use of Dietary References Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary References Intakes. Washington, DC: Food and Nutrition Board, 2000. p. 442-501.

ITANNA, F. Metals in leafy vegetables grown in Addis Ababa and toxicological implications. **Ethiopian Journal of Health Development**, Addis Ababa, Ethiopia, v. 6, p. 295–302, 2002.

JACKSON, A.P.; ALLOWAY, B.J. The bioavailability of cadmium to lettuce and cabbage in soils previously treated with sewage sludges. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 132, p. 179–186, 1991.

JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomedia: data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A. (Ed.). **Adsorption of metals by geomedia**: variables, mechanisms, and model applications. San Diego: Academic Press, 1998. chap. 1, p. 1-73.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 331 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1992. 365 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 315 p.

KHAN, S.; CAO, Q.; ZHENG, Y.M.; HUANG, Y.Z.; ZHU, Y.G. Health risk of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. **Environmental Pollution**, London, v. 152, p. 686-692, 2008.

KING, J.C.; KEEN, C.L. Zinc. In: SHILS, M.E.; OLSEN, J.A.S.; SHIKE, M.; ROSS, A.C. (Ed.). **Modern nutrition in health and disease**. 9. ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 1999. p. 223-239.

KOHLMEIER, M. **Nutrient metabolism**. San Diego: Elsevier, 2003. 829 p.

LI, Q.S.; CHEN, Y.; FU, H.B.; CUI, Z.H.; SHI, L.; WANG, L.; LIU, Z.F. Health risk of heavy metals in food crops grown on reclaimed tidal flat soil in the Pearl River Estuary, China. **Journal of Hazardous Materials**, San Diego, v. 228, p. 148–154, 2012.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, p. 421-428, 1978.

LONGNECKER, N.E.; ROBSON, A.D. Distribution and transport of zinc in plants. In: ROBSON, A.D., ed. **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 436-469.

LOPES, A.S. **Solos sob cerrado: características propriedades e manejo**. Piracicaba: POTAFÓS, 1983. 162 p.

LUCAS, R.E.; KNEZEK, B.D. Climatic and soil conditions promoting micronutrient deficiencies in plants. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1972. p. 265-288.

LUKASKI, H.C.; KLEVAY, L.M.; MILNE, D.B. Effects of dietary copper on human autonomic cardiovascular function. **European Journal of Applied Physiology**, Paris, v. 58, p. 74-80, 1988.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S.M.F. Importância do Zinco na nutrição humana: recentes observações. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, p. 79-87, 2004.

MAHAN, L.K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause: alimentos, nutrição & dietoterapia**. 10. ed. São Paulo: Roca, 2003. 1157 p.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. 5. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1989. 292 p.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980, 251 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 2006. 638 p.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F.; LAVRES JÚNIOR, J.; MALAVOLTA, M. Micronutrientes e metais pesados - essencialidade e toxidez. In: PATERNIANI, E. (Ed.). **Ciência, agricultura e sociedade**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. cap. 4, p. 117-154.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, A.S. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFÓS, 1997. 319 p.

MARCHIORI JUNIOR, M. **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no estado de São Paulo**. 2003. 138 p. Tese

(Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

MARQUES, T.C.L.L.S.; MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, p. 121-132, 2000.

MARSCHNER, H. General introduction to the mineral nutrition of plant. In: **Encyclopedia of Plant Physiology**. New Series. Berlin: Spring-Verlag, 1983. cap. 15A, p. 5-60.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MAYER, J.E.; PFEIFFER, W.H.; BEYER, P. Biofortified crops to alleviate micronutrient malnutrition. **Current Opinion in Plant Biology**, London, v. 11, p. 166-170, 2008.

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

McCANCE, R.A.; WIDDOWSON, E.M. **The composition of foods**. 5. ed.. London: Royal Society of Chemistry, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1997. 462 p.

McLAUGHLIN, M.J.; PARKER, D.R.; CLARKE, J.M. Metals and micronutrients – food safety issues. **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 60, n. 1-2, p. 143-163, 1999.

McLAUGHLIN, M.J.; TILLER, K.G.; NAIDU, R.; STEVENS D.P. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 34, p. 1-54, 1996.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 15, p. 1409-1416, 1984.

MEHLICH, A. New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 9, p. 477-492, 1978.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SANTIAGO, G.; CHEELI, R.A.; LEITE, S.A. A. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 449-455, 1994.

MENEZES, A.A. **Disponibilidade de zinco, para milho, pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA**. 1998. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition**, 4. ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 687 p.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Genesis, 2004. 290 p.

MILLS, R.F.; KRIJGER, G.C.; BACCARINI, P.J.; HALL, J.L.; WILLIAMS, L. Function expression of AtHMA4, a PIB-type ATPase of Zn/Co/Cd/Pb subclass. **The Plant Journal**, Oxford, v. 35, p. 164-176, 2003.

MIRET, S.; SIMPSON, R.J.; MCKIE, A.T. Physiology and molecular biology of dietary iron absorption. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 23, p. 283-301, 2003.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; MURAOKA, T.; CARMO, C.A.F.S.; MELO, W.J. Análise química de tecido vegetal. In: SILVA, F.C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DC: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. cap. 2, p. 191-233.

MORAES, M.F. Relação entre nutrição de plantas, qualidade de produtos agrícolas e saúde humana. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 123, p. 21-23, 2008.

MORAGHAN, J.T.; MASCAGNI JUNIOR, H.J. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: SSSA, 1991. p. 371-425.

MORTVEDT, J.J. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 16, n. 2, p. 137-142, 1987.

MORTVEDT, J.J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial byproducts. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 14, n. 3, p. 424-427, 1985.

MORTVEDT, J.J. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes: presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 10, p. 237-254.

MOSER-VEILLON, P.B. Zinc: Consumption patterns and dietary recommendations. **Journal of the American Dietetic Association**, Philadelphia, v. 60, p. 1089-1093, 1990.

MUCHUWETI, M.; BIRKETT, J.W.; CHINYANGA, E.; ZVAUYA, R.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixture of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: implications for human health. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 112, p. 41-48, 2006.

MULLA, D.J.; PAGE, A.L.; GANJE, T.J. Cadmium accumulations and bioavailability in soils from long-term phosphorus fertilization. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 9, n. 3, p. 408-412, 1980.

MUNCU, S.; ARAS, N.K. Determination of minor and trace element in human diet by AAS. In: BRÄTTER, P.; SCHRAMEL, P. (Ed.). **Trace element analytical chemistry in medicine and biology**. Berlin: Walter de Gruyter, 1988. p. 392-397.

MURAOKA, T. Avaliação dos teores totais de zinco e manganês do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 8, p. 155-158, 1984.

NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 321, p. 59-69, 2004.

NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS, D.A.S.; MELO, E.E.C.; OLIVEIRA, A.B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 385-392, 2004.

NICHOLSON, F.A.; SMITH, S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 311, p. 205-219, 2003.

NKWENKEU, S.F.; KENNEDY, G.; PHILIPPE, S.; ZAYED, J. Oral manganese intake estimated with dietary records and with direct chemical analysis. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 287, p. 147-153, 2002.

OLIVEIRA, S.C. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e metais pesados tóxicos em fertilizantes comercializados no Brasil**. 2003. 156 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

OMS. Elementos traço na nutrição e saúde humanas. [**Trace elements in human nutrition and health**]. Trad. Andréa Favano. São Paulo: Roca, 1998. 297 p.

PALMGREN, M.G.; CLEMENS, S.; WILLIAMS, L.E.; KRAMER, U.; BORG, S.; SCHJØRRING, J.K.; SANDERS, D. Zinc biofortification of cereals: problems and solutions. **Trends in Plant Science**, Kidlington, v. 13, n. 9, p. 46-50, 2008.

PAN, W.L.; STEVENS, R.G.; LABNO, K.A. Cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate and waste-derived zinc fertilizers. In: HALL JÚNIOR, W.L.; ROBARGE, W.P. (Ed.). **Environmental impact of fertilizers on soil and water**. Washington, DC: ACS, 2004. cap. 9, p. 112-123.

PENNINGTON, J.T.; CALLOWAY, D.H. Copper content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, Philadelphia, v. 63, p. 143-153, 1974.

PIRES, A.M.M.; MATIAZZO, M.E.; BERTON, R.S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 39, n. 7, p. 671-676, 2004.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo: Ceres, 1991. 343 p.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285 p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo, 1997. 285 p. (Boletim Técnico, 100).

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

RAMALHO, J.F.G.P.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 971-979, 1999.

RAMÍREZ-CÁRDENAS, L.; LEONEL, A.J.; COSTA, N.M.B. Efeito do processamento doméstico sobre o teor de nutrientes e de fatores antinutricionais de diferentes cultivares de feijão comum. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 200-213, 2008.

RATTAN, R.K.; DATTA, S.P.; CHHONKAR, P.K.; SURIBABU, K.; SINGH, A.K. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater - a case study. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 109, p. 310-322, 2005.

RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 26, p. 551-557, 1997.

RITCHEY, K.D.; COX, F.R.; GALRÃO, E.Z.; YOST, R.S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em Latossolo Vermelho-Escuro argiloso. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 21, p. 215-225, 1986.

ROSADO, G.P.; ROSADO, L.E.F.P.L. **Nutrição clínica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003. p. 58-59.

ROSS, J.; GIBSON, R.S.; SABRY, J.H. A study of seasonal trace element intake and hair trace element concentration in selected households from the Wosera, Papua New Guinea. **Tropical and Geographical Medicine**, Amsterdam, v. 38, p. 246-254, 1986.

RUEL, M.T.; BOUIS, H.E. Plant breeding: a long-term strategy for the control of zinc deficiency in vulnerable population. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 68, p. 488-494, 1998.

SAKUMA, A.M.; SCORSAFAVA, M.A.; ZENEBON, O.; TIGLEA, P.; FUKUMOTO, C.J. Hortaliças comercializadas em São Paulo: Aspectos da contaminação por chumbo, cádmio e zinco. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 49, p. 81-84, 1989.

SANTA MARIA, G.E.; COGLIATTI, D.H. Bidirectional Zn-fluxes and compartmentation in wheat seedling roots. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v. 132, p. 312-325, 1988.

SANTOS, E.E.; LAURIA, D.C.; PORTO DA SILVEIRA, C.L. Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 327, p. 69-79, 2004.

SANTOS, G.C.G.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Pós-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SHIRAISHI, K.; YAMAGAMI, Y.; KAMEOKA, K.; KAWAMURA, H. Mineral contents in model diet samples for different age groups. **Journal Nutritional Science and Vitaminology**, Tokyo, v. 134, p. 55–65, 1988.

SHRIMPTON, R. Food consumption and dietary adequacy according to income in 1,200 families. **Archivos Latinoamericanos de Nutrition**, Caracas, v. 34, p. 615-629, 1984.

SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; CHANG, A.C. Uptake of trace elements by soybean in Typic Quartzipsamment soil treated with different phosphorus fertilizers in Brazil. In: BAÑUELOS, G.S.; LIN, Z.Q. (Ed.). **Development and uses of biofortified agricultural products**. Boca Raton: CRC Press, 2009. cap. 15, p. 253-277.

SMITH, L.A.; MEANS, J.L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C.C.; TIXIER, J.S.; BRAUNING, S.E.; GAVASKAR, A.R.; ROYER, M.D. **Remediation options for metals contaminated sites**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

SOMAN, S.D.; PANDAY, V.K.; JOSEPH, K.T.; RAUT, S.J. Daily intake of some major and trace elements. **Health Physics**, Baltimore, v. 17, p. 35-40, 1969.

SOUZA, E.C.A.; FERREIRA, M.E. Zinco no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1988, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: UNESP, 1988. p. 279-319.

SOUZA-SOARES, L.A.; SIEWERDT, F. **Aves e ovos**. Pelotas: Ed. UFPEL, 2005. 137 p.

STEFFENS, J.C. The heavy metal-binding peptides of plants. **Annual Review Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 41, p. 553-575, 1990.

STOCIA, L.; GEORGESCU, I.L.; FILIP, D.; BUNUS, F. Determination of valuable elements in natural phosphate. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 216, p. 161-163, 1997.

TILLER, K.G. Heavy metals in soils and their environmental significance. **Advances in Soil Science**, New York, v. 9, p. 113-142, 1989.

TORO, C.; DAS, H.A.; FARDY, J.J.; BIN HAMZAH, Z.; IYER, R.K.; SUN-LAIYAN, R.K.; LEELHAPHUNT, N.; MURAMATSU, Y.; PARR, R.M.; QURESHI, I.H.; RESNIZKY, S.M.; SURTIPANTI, S.; TARAFDAR, S.A.; VASCONCELLOS, M.B.A. Toxic heavy metals and other trace elements in foodstuffs from 12 different countries. **Biological Trace Element Research**, San Diego, v. 45, p. 415–422, 1994.

TRIPATHI, R.M.; MAHAPATRA, S.; RAGHUNATH, R.; SASTRY V.N. Daily intake of manganese by the adult population of Mumbai. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 250, p. 43–50, 2000.

TSOUMBARIS, P.; TSOUKALI-PAPADOPOULOU, H. Heavy metals in common foodstuff: quantitative analysis. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 53, p. 61–66, 1994.

TURKDOGAN, M.K.; KILICEL, F.; KARA, K.; TUNCER, I.; UYGAN, I. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 13, p. 175-179, 2002.

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 48, p. 141-203, 1992.

USEPA. **Integrated Risk Information System (IRIS)**. Washington, DC, 2011. Disponível em: <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/index.htm>. Acesso em: 20 mai. 2011.

USEPA. **Risk assessment guidance for superfund**. Human Health Evaluation Manual (Part A). Interim Final, v.1. Washington, DC, 1989. (EPA/540/1-89/002).

VENUGOPAL, B.; LUCKEY, T.D. **Metal toxicity in mammals**: Chemical toxicity of metals and metalloids. 2. ed. New York: Plenum Press, 1978. 409 p.

WANG, X.; SATO, T.; XING, B.; TAO, S.; Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 350, p. 28–37, 2005.

WARDLE, C.A.; FORBES, A.; ROBERTS, N.B.; JAWHARI, A.V.; SHENKIN, A. Hypermanganesemia in long-term intravenous nutrition in chronic liver disease. **Journal of Parenteral and Enteral Nutrition**, Silver Spring, v. 23, p. 350-355, 1999.

WELCH, R.M.; BOUIS, H.E. **Biofortification** – a Sustainable agricultural strategy for reducing micronutrient malnutrition in the global south. Disponível em: <http://www.scienceforum2009.nl/Portals/11/2WelchBouisBiofortification.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2012.

WELCH, R.M. Linkages between trace elements in food crops and human health. In: ALLOWAY, B. (Ed.). **Micronutrient deficiencies in global crop production**. New York: Springer, 2008. p.287–310.

WHITE, M.C.; BECKER, F.D.; CHANEY, R.L.; DECKER, A.M. Metal complexation in xylem fluid. I. **Plant Physiology**, Rockville, v. 67, p. 292–300, 1981.

WHITNEY, E.; ROLFES, S.R. **Understanding nutrition**. 11. ed. Independence: Wadsworth Publishing, 2007. 720 p.

WHO. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. Forty-first report of the joint FAO/WHO expert committee on food additives. Geneva, 1993. (Technical Series, 837).

WHO. **Iron deficiency anemia**. Assessment, prevention and control. Geneva: WHO, 2001.

YAN, L.; KERR, P.S. Genetically engineered crops: their potential use for improvement of human nutrition. **Nutrition Reviews**, Washington, DC, v. 60, p. 135-141, 2002.

YANG, X.E.; CHEN, W.R.; FENG, Y. Improving human micronutrient nutrition through biofortification in the soil–plant system: China as a case study. **Environmental Geochemistry Health**, Kew, v. 29, p. 413–428, 2007.

YANG, Y.; ZHANG, F.S.; LI, H.F.; JIANG, R.F. Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 90, p. 1117-1122, 2009.

YUSUF, K.A; OLUWOLE, S.O. Heavy Metal (Cu, Zn, Pb) Contamination of Vegetables in Urban City: A Case Study in Lagos. **Research Journal of Environmental Sciences**, New York, v. 3, p. 292-298, 2009.

ZHENG, N.; WANG, Q.C.; ZHENG, D.M. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 383, p. 81-89, 2007.

ZIMMERMANN, M.B.; HURRELL, R.F. Improving iron, zinc and vitamin A nutrition through plant biotechnology. **Current Opinion in Biotechnology**, Philadelphia, v. 13, p. 142-145, 2002.