UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

ANGELA APARECIDA FERRARI

**Caracterização química de tomates (*Lycopersicon esculentum* Mill.)
empregando análise por ativação neutrônica instrumental**

Piracicaba

2008

ANGELA APARECIDA FERRARI
Engenheira Agrônoma

**Caracterização química de tomates (*Lycopersicon esculentum* Mill.)
empregando análise por ativação neutrônica instrumental**

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

Área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente
Orientadora: Profa. Dra. Elisabete A. De Nadai Fernandes

Piracicaba

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E 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

Ferrari, Angela Aparecida

Caracterização química de tomates (*Lycopersicon esculentum* Mill.) empregando análise por ativação neutrônica instrumental / Angela Aparecida Ferrari; orientadora Elisabete A. De Nadai Fernandes. - - Piracicaba, 2008.

151 f. : fig.

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

1. Agricultura orgânica 2. Alimentos 3. Elementos químicos
4. Hortaliça 5. Química analítica instrumental 6. Tomaticultura
I. Título

CDU 635.64:543.522

Aos meus pais, Maria e Valdemar

Aos meus irmãos, Renata, Beatriz e Luís Eduardo

Ao Sergio

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo – USP.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA.

Ao Laboratório de Radioisótopos pelo suporte técnico, científico e financeiro.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN pela irradiação das amostras.

Em especial à Profa. Dra. Elisabete A. De Nadai Fernandes, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pelas oportunidades oferecidas, confiança, incentivo e amizade.

Ao Dr. Fábio S. Tagliaferro, pela imprescindível colaboração durante toda a realização do trabalho, aos ensinamentos proporcionados, confiança, incentivo e amizade.

Ao Dr. Márcio A. Bacchi, pela importante contribuição ao trabalho, apoio, incentivo e amizade.

Ao Dr. Elvis J. De França, pelas sugestões ao trabalho e amizade.

Aos produtores de tomate dos municípios de Aguai, Araraquara, Borborema, Indaiatuba, Novo Horizonte e Tietê que prontamente se dispuseram a fornecer as amostras viabilizando este estudo.

Aos amigos Christian Turra, Tassiane C. G. Martins e Aline Paladini pela colaboração na coleta das amostras e amizade.

À minha família, que me apoiou e incentivou em todos os momentos.

Ao Sergio, pelo companheirismo, incentivo, paciência e compreensão.

Ao Chico, pelo apoio e incentivo.

À minha amiga Camila Elias, pela amizade, agradável convivência, apoio e incentivo em todos os momentos.

À Gisele Bortoleto, pelo apoio e incentivo, pelos momentos de descontração compartilhados e amizade.

Ao Prof. Dr. Peter Bode, pela oportunidade da visita concedida ao *Department of Radiation, Radionuclides & Reactors (RRR)*, *Delft University of Technology (TUDelft)*, Holanda, pelo incentivo e amizade.

À Profa. Dra. Siu Mui Tsai, pelo incentivo e amizade.

À bibliotecária Marília R. Garcia Henyei, pelo auxílio na revisão das referências bibliográficas.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Radioisótopos, Adriana de Angelis Fogaça, Adriano Di Piero Filho, André L. Araújo, Cássio Franco Moreira, Cláudio Luís Gonzaga, Claudinei Bardini Júnior, Felipe Yamada Fonseca, Gabriela M. Chiocetti, Isabel Cavalca, José Flávio Macacini, Leandro Camilli, Lígia Aquino, Lucimara Blumer, Luís Gustavo C. dos Santos, Michael Aleixo Martins, Paula Modolo, Vanderlei Stefanuto, Vanessa Neris e Vanessa Santos, pela amizade.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	08
SUMMARY	09
1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Tomateiro.....	13
2.1.1 Origem, botânica e aspectos agronômicos	13
2.1.2 Tomate.....	18
2.1.3 Importância econômica e social	22
2.2 Agricultura orgânica.....	25
2.3 Tomaticultura orgânica	29
2.4 Análise por ativação neutrônica instrumental	31
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	34
3.1 Áreas de estudo.....	34
3.1.1 Aguaí	35
3.1.2 Araraquara.....	37
3.1.3 Borborema	39
3.1.4 Indaiatuba	39
3.1.5 Novo Horizonte	42
3.1.6 Tietê.....	42
3.2 Amostragem	45
3.2.1 Frutos.....	45
3.2.2 Solos.....	49
3.3 Preparo de amostras	50
3.3.1 Polpa.....	50
3.3.2 Semente	51
3.3.3 Solo.....	51

3.4 INAA	51
3.5 Delineamento experimental	54
3.5.1 Controle da qualidade do procedimento analítico	54
3.5.2 Representatividade amostral.....	55
3.5.3 Determinação de elementos químicos nos solos	59
3.5.4 Determinação de elementos químicos em tomates verdes maduros e rosados	59
3.5.5 Determinação de elementos químicos na polpa de tomate.....	60
3.5.6 Determinação de elementos químicos nas sementes de tomate	60
3.6 Delineamento estatístico	61
3.6.1 Análise univariada	61
3.6.2 Análise multivariada.....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Controle da qualidade do procedimento analítico	63
4.1.1 Exatidão dos resultados para materiais de referência de matriz vegetal	63
4.1.2 Exatidão dos resultados para materiais de referência de matriz geológica	64
4.1.3 Reprodutibilidade no decorrer dos experimentos	65
4.2 Representatividade amostral	68
4.3 Determinação de elementos químicos em tomates verdes maduros e rosados	76
4.4 Determinação de elementos químicos nos solos	86
4.5 Determinação de elementos químicos na polpa de tomate.....	88
4.6 Determinação de elementos químicos nas sementes de tomate	111
5 CONCLUSÕES	129
REFERÊNCIAS	132
APÊNDICE A	141
APÊNDICE B	143
APÊNDICE C	147

RESUMO

FERRARI, A. A. **Caracterização química de tomates (*Lycopersicon esculentum* Mill.) empregando análise por ativação neutrônica instrumental**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

O tomate é a segunda hortaliça mais produzida no mundo, superada apenas pela batata, com participação efetiva na dieta humana. O seu valor como alimento traz um paradoxo. Ao mesmo tempo em que é elogiado por ser considerado um alimento funcional, com propriedades nutraceuticas, sofre críticas pela forma como é normalmente produzido, sob pesadas quantidades de fertilizantes sintéticos e pesticidas. Há muitas causas de variação que podem alterar a composição dos frutos. Neste sentido, o presente trabalho procurou coletar amostras em um universo que engloba diferentes fatores, incluindo cultivares para o consumo *in natura* e para o processamento industrial, sistemas de cultivo convencional e orgânico, regiões geográficas e tipos de solo. O objetivo geral foi caracterizar o tomate quanto aos elementos químicos visando a identificação daqueles de interesse agrônomo ou nutricional e o estabelecimento das faixas de concentrações para frutos produzidos sob as fontes diversas de variação. Objetivos específicos envolveram estudos de representatividade amostral e de influência dos estádios de maturação e do solo na composição química dos frutos. Os tomates das cultivares AP 533, Colibri e T-92 foram coletados em propriedades localizadas em municípios do estado de São Paulo. A determinação dos elementos químicos foi feita pelo método primário de análise por ativação neutrônica instrumental (INAA). A qualidade do procedimento analítico foi verificada por meio da exatidão e da reprodutibilidade dos resultados com o emprego de materiais de referência. O estudo de representatividade amostral revelou que o número necessário de amostras para representar o tomate no campo foi inferior a 12, considerando um erro máximo admitido pelo analista de 15%. A variabilidade intra-amostral foi avaliada por meio de 12 repetições analíticas de uma mesma amostra e os resultados indicaram a homogeneidade do material. Os elementos químicos Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sr e Zn foram determinados nas amostras de polpas, sementes e solos. A análise de frutos nos estádios de maturação verde maduro e rosado indicou maiores concentrações de Ca, Fe, K, Na, Rb e Sr nos tomates rosados, enquanto Br, Co, Cs e Zn não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$). Os solos das seis propriedades estudadas apresentaram composição química bastante diferenciada. Contudo, não foram observadas correlações das concentrações de elementos químicos encontradas nas amostras de polpa e de solo. Os resultados da caracterização química dos tomates permitiram realizar importantes inferências com relação ao comportamento dos elementos químicos. K e Ca foram os nutrientes mais abundantes na polpa e na semente. As concentrações de Br, Co, Cs, Rb e Sr na polpa diferiram significativamente ($p < 0,05$) tanto entre sistemas de cultivo como entre cultivares. Fe, K, Na e Zn na polpa não foram afetados pelos sistemas de cultivo, sendo as diferenças encontradas intrínsecas para cada cultivar. As polpas e as sementes dos tomates das três cultivares não apresentaram diferenças para Ca. Br permitiu a separação entre tomates orgânicos e convencionais, com concentrações maiores em tomates convencionais. Análises multivariadas revelaram que as amostras de polpa possuem uma tendência de agrupamento por categorias, tanto em termos de cultivar como de sistema de cultivo, embora esse último fator tenha apresentado resultados menos evidentes. Por outro lado, as sementes apresentaram maior tendência de agrupamento pelo fator cultivar.

Palavras-chave: Alimento. Cultivares. INAA. Química analítica. Sistemas de produção. Tomate.

SUMMARY

FERRARI, A. A. **Chemical characterization of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.) by using instrumental neutron activation analysis**. 2008. 151 p. Dissertation (MSc) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

The tomato is the second most cultivated vegetable after the potato, having an effective participation in the human diet. Its food value remains paradoxical. At same time it is recognized as a functional food with nutraceutical properties, the tomato receives criticism due to the way it is usually cultivated, *i.e.* under heavy amounts of synthetic fertilizers and pesticides. There are many causes of variation that may change the fruit composition. In this aspect, the current work aimed at collecting samples in a universe that comprises different factors, including cultivars for fresh market and for processing, conventional and organic cultivation systems, geographical regions and soil types. The main objective of this work was the chemical element characterization of tomato in view of the identification of elements of agronomical and nutritional interest and establishing concentration ranges for the fruits produced under different sources of variation. The specific objectives comprehended studies of sample representativeness and studies of the influence of ripening stages and soil on the chemical composition of tomato fruits. Tomatoes from the cultivars AP 533, Colibri and T-92 were sampled in farms located in cities of São Paulo State. The determination of the chemical elements was carried out by using the primary method of measurement instrumental neutron activation analysis (INAA). The quality of the analytical procedure was evaluated by means of accuracy and reproducibility of reference materials results. The study of sample representativeness showed that the required number of 12 samples to represent the tomato in the field, considering 15% as the maximum deviation allowed by the analyst. The within-sample variability was evaluated by means of 12 analytical portions taken from one sample. The results demonstrated the homogeneity of the material. The chemical elements Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sr and Zn were determined in the samples of pulp, seeds and soils. The analysis of fruits at mature green and pink stage indicated higher concentrations of Ca, Fe, K, Na, Rb and Sr in the tomatoes at pink stage, while Br, Co, Cs and Zn did not show any significant difference ($p < 0.05$). The soils from the six studied farms presented different chemical compositions. However, no correlations were observed between the chemical element concentrations found in the samples of pulp and soil. The results of chemical characterization of tomatoes allowed making important inferences with relation to the chemical elements behavior. K and Ca were the most abundant nutrients in the pulp and seeds. Br, Co, Cs, Rb and Sr concentrations in the pulp showed significant differences ($p < 0.05$) for both cultivation systems and cultivars. Fe, K, Na and Zn concentrations in the pulp were not affected by the cultivation systems, being the differences found intrinsic to each cultivar. The pulp and seeds from the tomatoes of the three cultivars did not present any significant difference for Ca. Br allowed the discrimination of organic and conventional tomatoes, the later showing the higher concentrations. Multivariate analysis of the pulp results revealed a trend in clustering by categories, both in terms of cultivars and cultivation system, although the later showed less clear results. On the other hand, the seeds presented higher trend in clustering by the cultivar factor.

Key words: Food. Cultivars. INAA. Analytical chemistry. Productions systems. Tomatoes.

1 Introdução

A cultura de tomate é de grande expressão econômica e social no cenário nacional e internacional, sendo a segunda hortaliça mais produzida no mundo, após a batata, com participação efetiva na dieta humana. O Brasil tem alcançado posição de destaque em termos de produtividade, detendo a terceira posição no *ranking* mundial. Na América do Sul, o país é considerado o maior produtor de tomate para processamento industrial, o que tem viabilizado a implantação de diversas agroindústrias.

O consumo diário de tomate é significativamente mais expressivo do que o de outras frutas e hortaliças. Devido a sua facilidade e versatilidade de utilização, tornou-se a mais popular das hortaliças, consumido tanto na forma *in natura* como processado. Além das apreciadas características organolépticas, o tomate ainda se destaca por ser considerado um excelente alimento funcional devido ao seu valor nutritivo e à presença de compostos com propriedades antioxidantes. Seu consumo também é associado à prevenção de doenças crônicas, que o caracteriza como um alimento com propriedades nutracêuticas.

A produção de alimentos com qualidade nutricional adequada ao consumo humano e livres de contaminantes ainda é um grande desafio da agricultura. A tomaticultura brasileira caracteriza-se pelo sistema intensivo de produção, fortemente dependente do uso de agroquímicos sintéticos para assegurar alta produtividade. O uso de pesticidas é a principal estratégia utilizada no campo, uma vez que a cultura é altamente sensível ao ataque de pragas e doenças. Neste aspecto, o tomateiro ocupa o segundo lugar, após a batata, entre as culturas que mais consomem agroquímicos sintéticos e pesticidas por área. Muitos destes compostos são potencialmente tóxicos, mas suas consequências para a saúde do homem e para o ambiente não são totalmente conhecidas. Elementos químicos entram no ambiente por meio desses produtos levando a uma alteração da composição química dos frutos.

Os frutos de tomates vêm sendo amplamente estudados, tanto pelos aspectos positivos, relacionados com as características de alimento funcional, quanto pelos aspectos negativos, ligados ao sistema intensivo de produção baseado no uso de agroquímicos. Entre

os estudos mais encontrados destacam-se aqueles voltados a determinações de compostos orgânicos, antioxidantes e resíduos de pesticidas. Apesar da grande importância que os minerais desempenham nos sistemas biológicos, poucos estudos têm sido conduzidos de maneira a determinar elementos químicos nos frutos. Mesmo os encontrados na literatura, são quase todos restritos aos nutrientes de interesse agrônomo. São muitas as potenciais fontes de variação das concentrações de elementos químicos em tomates. A composição pode variar em função das características de cada cultivar, pela influência de fatores como estágio de maturação, condições do ambiente, região geográfica, além dos diferentes métodos de produção e exposição a defensivos e fertilizantes, sobretudo com referência aos sistemas convencional e orgânico. Qualidade nutricional abrange um conjunto de características intangíveis, ou seja, que não são diretamente perceptíveis pelo consumidor. Por este motivo, necessitam de meios de avaliação que permitam determinar características intrínsecas dos produtos, como realizações de análises químicas.

A quantificação de elementos químicos em diversas matrizes de alimentos necessita de técnicas analíticas confiáveis e conduzidas sob elevado rigor metrológico. A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) fornece resultados confiáveis, rastreáveis e com exatidão, tendo sido recentemente reconhecida como método primário. Devido às suas características, vem sendo empregada com sucesso na determinação de elementos químicos em matrizes de alimentos em vários países.

Tendo em vista a variedade de fatores que podem alterar a composição dos frutos e a importância de medições confiáveis quando se tratam-se de matrizes alimentícias, o presente trabalho procurou coletar amostras de tomates em um universo que engloba os mais diversos fatores, incluindo cultivares para o consumo *in natura*, denominados “tomates para mesa”, e para o processamento industrial, sistemas de produção convencional e orgânico, regiões produtoras e tipos de solo para serem analisadas por INAA. O objetivo geral do estudo foi caracterizar tomates quanto aos elementos químicos, visando a identificação de elementos de interesse agrônomo ou nutricional e o estabelecimento das faixas de concentrações para frutos produzidos sob as fontes diversas de variação. Como

objetivos específicos estudou-se a representatividade amostral para tomates coletados no campo, a influência dos estádios de maturação verde maduro e rosado nas concentrações dos elementos químicos determinados nos tomates e a influência do solo em que os tomateiros foram cultivados de modo a averiguar se há correlação entre as concentrações dos elementos no solo e nos tomates.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tomateiro

2.1.1 Origem, botânica e aspectos agronômicos

O tomateiro tem seu centro de origem nas regiões montanhosas dos Andes, abrangendo Peru, sul do Equador e norte do Chile e nas Ilhas Galápagos (WARNOCK, 1991). Os Incas levaram o tomate até o sul do México, nas regiões de Puebla e Vera Cruz, habitadas por povos astecas, tornando o país centro de domesticação do tomate (MÔNACO, 1964; RICK; BUTLER, 1956). A planta silvestre passou a ser cultivada e melhorada geneticamente (FILGUEIRA, 2003). Alguns autores afirmam que o tomate foi levado do Peru para a Europa após 1535 (JENKINS, 1948), outros acreditam que foi do México para a Itália antes de 1544 (RICK; BUTLER, 1956). Os primeiros registros apontam para a sua chegada em Sevilha na Espanha, no século XVI. Em 1554, já se conhecia na Itália uma variedade amarela, chamada pelos italianos *pomo d'oro* (maçã de ouro), que deu origem ao nome *pomodoro* (MARANCA, 1981). Porém, a planta não foi amplamente difundida porque se acreditava que era extremamente venenosa, vista apenas como curiosidade botânica do Novo Mundo e considerada ornamental devido aos belos frutos amarelos (MINAMI; HAAG, 1989). Ao final do século XVI, o fruto difundiu-se em toda a Europa, inclusive em sua forma de cor vermelha. A França e, posteriormente, outros países atribuíram ao tomate virtudes afrodisíacas, chamando-o *pomme d'amour* (maçã do amor) (MARANCA, 1981). Nos primeiros anos do século XIX, a expansão do cultivo do tomate foi favorecida quando a Europa entrou no campo da industrialização de alimentos após a Revolução Industrial (PADOVANI, 1986). Nesta mesma época, o tomate foi introduzido no Brasil pelos imigrantes europeus e o aumento do consumo ocorreu somente a partir da primeira Guerra Mundial, por volta de 1930 (ALVARENGA, 2004).

Empregado em muitos idiomas e com ligeiras variações, o nome tomate deriva de “tomatl”, da língua natural falada por povos astecas do sul do México (FILGUEIRA, 2003; MARANCA, 1981). Variantes desse nome acompanharam o tomate em sua disseminação pelo mundo.

O tomateiro é uma planta da classe dicotiledônea, ordem Tubiflorae, pertencente à família Solanaceae, gênero *Lycopersicon*. O gênero *Lycopersicon* possui dois subgêneros com base na classificação de Müller (1940), o *Eulycopersicon* (frutos coloridos) e o *Eriopersicon* (frutos verdes). A divisão baseada na coloração dos frutos não corresponde às diferenças fundamentais entre as espécies (TAYLOR, 1986). Uma classificação subgenérica mais significativa divide o gênero *Lycopersicon* em dois grupos (*esculentum* e *peruvianum*), de acordo com a facilidade ou não de se cruzarem com o tomate comercial (RICK, 1976). O grupo *esculentum* compreende as espécies *L. esculentum* Mill., *L. pimpinellifolium*, *L. cheesmanii*, *L. parviflorum*, *L. chmielewskii* e *L. hirsutum*. O grupo *peruvianum* abrange as variedades *L. chilense* e *L. peruvianum*.

O tomateiro integrava o gênero *Solanun* até 1754, quando Miller separou os tomates das batatas, criando assim um novo gênero denominado *Lycopersicon* (ALVARENGA, 2004). O tomate comercialmente cultivado é o *Lycopersicon esculentum* Mill. O nome Mill originou-se de Miller, por ser o primeiro a propor a classificação botânica e o nome de *Lycopersicon* (MINAMI; HAAG, 1989).

A espécie selvagem *Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme* (tomate cereja) é o ancestral do tomate cultivado (TAYLOR, 1986). A diversidade geográfica dos diferentes habitats do gênero *Lycopersicon* certamente contribuiu para a grande variabilidade das espécies selvagens de *Lycopersicon* spp. e da forma selvagem de *Lycopersicon esculentum* (WARNOCK, 1991).

O tomateiro é uma planta herbácea, com porte arbustivo e perene, embora cultivada como uma cultura anual (MARANCA, 1981). As raízes são pivotantes e o caule flexível, incapaz de suportar o peso da planta na posição vertical. Por esta razão, a cultura é conduzida de forma tutorada de acordo com seu hábito de crescimento e destino da produção. O tomateiro apresenta hábitos de crescimento determinado e indeterminado. As plantas com hábito de crescimento determinado podem chegar a 1,0 m de altura. O desenvolvimento vegetativo é menos vigoroso, com abundante ramificação lateral. Ocorre, principalmente, nas cultivares destinadas à produção de frutos para o processamento

industrial e são conduzidas de forma rasteira. O hábito indeterminado ocorre na maioria das cultivares destinadas à produção de frutos para a mesa. Neste caso, as plantas são tutoradas e podadas, com o caule atingindo mais de 2,5 m de altura em função da dominância apical (FILGUEIRA, 2003). De acordo com sua origem, o tomateiro desenvolve-se melhor em clima subtropical de altitude ou temperado, fresco e seco (FILGUEIRA, 2003) e em clima tropical nas regiões mais frias do ano (MINAMI; HAAG, 1989). As temperaturas ótimas para o crescimento variam de 21°C a 23°C e temperaturas menores que 10°C cessam o crescimento e desenvolvimento da planta. Em função das limitações climáticas da cultura e da grande susceptibilidade ao ataque de pragas e doenças, o cultivo protegido do tomate tem sido uma importante alternativa, permitindo a produção de frutos fora de época, além de melhor controle fitossanitário (HORA, 2003). A maior parte das cultivares possui ciclo de 95 a 125 dias. Entretanto, o período de cultivo é dependente das condições climáticas, da fertilidade do solo, da intensidade de irrigação, do ataque de pragas e da época de plantio (EMBRAPA, 2006).

As espécies selvagens do tomateiro contribuíram para o desenvolvimento de cultivares resistentes a pragas e doenças bem como de cultivares adequadas a uma grande diversidade de condições ambientais, formas de cultivo e destino da produção (JONES et al., 1991).

O melhoramento genético do tomateiro tem sido realizado em todo o mundo, permitindo encontrar cultivares com as mais diversas características. No Brasil, as cultivares mais plantadas pertencem aos grupos ou tipos diferenciados Santa Cruz, Salada ou Caqui, Agroindustrial, Cereja e Italiano (FILGUEIRA, 2003). O grupo Santa Cruz engloba variedades com hábitos de crescimento determinado, com notável resistência dos frutos ao manuseio. No grupo Salada ou Caqui, as cultivares apresentam hábitos determinados e indeterminados de crescimento, tendo preferência para o consumo *in natura*. No grupo Agroindustrial, as cultivares são conduzidas de forma rasteira, em que os frutos são destinados ao processamento industrial. Os grupos Cereja e Italiano foram introduzidos no Brasil na década de 1990 e seus plantios estão em franca expansão (FILGUEIRA, 2003).

As empresas de sementes lançam anualmente no mercado novos materiais com características diferenciadas nas plantas. As sementes híbridas de tomate para o segmento de mesa permitiram o aumento de produtividade, precocidade, maior resistência a pragas e doenças, frutos com maior uniformidade, melhor padronização e qualidade e maior capacidade de conservação pós-colheita, chamados longa vida. Essas vantagens justificam o aumento da demanda por sementes híbridas em todo o mundo, mesmo com preços significativamente maiores em relação aos preços de sementes de cultivares de polinização livre. Da mesma forma, sementes híbridas destinadas à produção de tomate para processamento industrial contribuíram para maior rendimento, redução do ciclo, maturação concentrada e resistência ou tolerância a doenças limitantes (MELO; VILELA, 2005).

Os elementos químicos considerados essenciais às plantas são Ca, K, Mg, N, P, S, (macronutrientes), B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, e Zn (micronutrientes), ocorrendo em quantidades distintas de acordo com a necessidade de cada espécie (MALAVOLTA, 2006). Os macronutrientes são requeridos em quantidades elevadas por fazerem parte de moléculas essenciais para o vegetal, ou seja, possuem um papel estrutural. Os micronutrientes estão relacionados à ativação de certas enzimas, sendo esse um papel regulatório.

O tomateiro é uma planta extremamente exigente em nutrientes e uma das que melhor responde à adubação mineral (FILGUEIRA, 2003; FONTES; SILVA, 2002;). A nutrição do tomateiro leva em consideração as necessidades da cultura ao longo do seu ciclo, diferenças entre cultivares ou híbridos, fatores inerentes ao solo e ao clima. Esses fatores interferem na quantidade de nutrientes absorvidos e acumulados pela plantas durante as fases do ciclo (FONTES; WILCOX, 1984; HEUVELINK, 1995; PAPADOPOULOS, 1991). A marcha de absorção dos nutrientes segue o crescimento e desenvolvimento da planta. Até a iniciação floral, a maioria das cultivares do tomateiro absorve apenas 10% do total de nutrientes acumulados durante todo o ciclo. A maior parte é absorvida durante o florescimento e a frutificação, que normalmente ocorrem aos 55 e 120 dias (ALVARENGA, 2004; FERNANDES et al., 1975). Entre os minerais, o K é o

macronutriente extraído do solo em maior quantidade pelo tomateiro, seguido do N, Ca, S, P e Mg. Com relação aos micronutrientes, a ordem de absorção pela planta é Fe, Zn, B, Mn e Cu. A máxima absorção de K e N ocorre entre 48 e 60 dias após o transplante, enquanto Cu, Fe, Mn e Zn apresentam comportamento de acúmulo crescente durante todo o ciclo da planta (FAYAD et al., 2002). Em função das atividades metabólicas e fisiológicas, o acúmulo de nutrientes em diversos órgãos da planta apresenta grande variação (MINAMI; HAAG, 1989). Fayad et al. (2002) avaliou o acúmulo de nutrientes nos diferentes órgãos da planta de duas cultivares de tomate produzidas em campo aberto e em cultivo protegido. Em geral, verificou-se que os nutrientes K, P e N são acumulados em maior quantidade nos frutos. Os frutos obtidos do cultivo protegido acumularam 80% do total de K absorvido durante todo o ciclo e 70% do P e N. Já os frutos produzidos em campo aberto apresentaram acúmulo de 55% de K, 54% de P e 55% de N. Com relação ao Fe, observou-se um acúmulo de 63% nos frutos oriundos do cultivo em campo aberto e 23% nos frutos obtidos do cultivo protegido. Os elementos Ca, Cu, Mg, Mn, S e Zn foram acumulados em menor quantidade nos frutos, respectivamente, 5%, 3,5%, 20%, 3,4%, 20% e 25% para as duas cultivares avaliadas. De maneira geral, pode-se dizer que K, P e N são acumulados em maior quantidade nos frutos, enquanto a maior parte de Ca, Cu, Mg, Mn, S e Zn é acumulada na parte vegetativa. Entretanto, esses acúmulos nos diferentes órgãos da planta podem variar de acordo com a cultivar, as condições edafo-climáticas e o manejo da cultura.

Devido à elevada exigência nutricional, o tomateiro necessita da utilização de grandes quantidades de adubos e corretivos em seu processo de produção. A aplicação de fertilizantes em tomateiro normalmente é recomendada em função da estimativa de produção da cultura. De modo geral, sugere-se a aplicação de 80 a 120 kg ha⁻¹ de N, 300 a 450 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 50 a 100 kg ha⁻¹ de K₂O (EMBRAPA, 2006). A extração de macronutrientes pelo tomateiro por tonelada de frutos colhidos é muito variável, sendo de 2,1 a 3,8 kg de N, 0,3 a 0,7 kg de P, 4,4 a 7,0 kg de K, 1,2 a 3,2 kg de Ca e 0,3 a 1,1 kg de Mg (ALVARENGA, 2004). Em relação aos micronutrientes, considerando uma produção de 100 t ha⁻¹ são extraídos 38 g ha⁻¹ de B, 26 g ha⁻¹ de Cu, 398 g ha⁻¹ de Fe, 53 g ha⁻¹ de Mn,

0,10 g ha⁻¹ de Mo e 86 g ha⁻¹ de Zn (MESQUITA FILHO; SOUZA; FURLANI, 2001).

Diferenças encontradas na extração de nutrientes são influenciadas pela cultivar, condições ambientais, manejo da cultura, sistemas de condução, além de tipo e época de poda.

2.1.2 Tomate

O consumo de tomate está associado às suas qualidades organolépticas e ao seu valor como alimento funcional devido, principalmente, às atividades antioxidantes.

A composição dos frutos varia de acordo com cultivar, nutrição, condições e manejo do cultivo e com as condições ambientais nas quais foram produzidos (ALVARENGA, 2004; SUÁREZ; RODRÍGUEZ; ROMERO, 2008). O sabor do fruto está relacionado com a quantidade de sólidos, principalmente açúcares e ácidos orgânicos e compostos voláteis. Considerando que o fruto maduro é constituído por 93% a 95% de água, apenas a pequena quantidade da matéria seca determina a sua qualidade. Na matéria seca, aproximadamente 50% são açúcares redutores, como glicose e frutose, e 10% são ácidos orgânicos, principalmente cítricos e málicos (SHI; MAGUER, 2000). Os tomates são fontes de carotenóides, principalmente licopeno e β caroteno, precursor da vitamina A, além das vitaminas do complexo B, vitaminas C, E e compostos fenólicos como flavonóides. Os minerais correspondem a 8% da matéria seca do fruto, sendo que potássio (4,0%), nitrogênio (2,5%) e fósforo (0,4%) representam aproximadamente 94% deles (PEREIRA; FONTES, 2003). A Tabela 2.1 apresenta as faixas desses minerais e demais nutrientes que compõem um tomate maduro *in natura* com peso médio de 100 g. O fruto é considerado fonte de potássio, sendo esse elemento responsável pela melhoria da qualidade dos frutos, influenciando a síntese de carotenóides, em especial o licopeno. O potássio também contribui para a formação dos frutos evitando espaços vazios no seu interior. Da mesma forma que o potássio, o fósforo contribui para a qualidade dos frutos, aumentando o seu peso médio. O cálcio é um mineral importante por constituir a parede celular dos tomates. Sua deficiência no tomateiro causa podridão apical ou estilar dos frutos. Os elementos químicos B, Co, Fe, Mg, Mn, Na, S e Zn são encontrados em menores quantidades nos

frutos. Embora as vitaminas estejam presentes em uma pequena proporção do total da matéria seca, estas substâncias são importantes do ponto de vista nutricional. A vitamina C é concentrada na forma reduzida de ácido ascórbico. O fruto contém baixo teor de gordura e calorias, é livre de colesterol e fonte de fibra (celulose e pectina) e proteína.

Tabela 2.1 - Composição do fruto de tomate *in natura* (valores médios por 100 g de fruto fresco)

Água	93 a 97%
Matéria seca	5 a 7%
Sólidos solúveis	3,5 a 6,0 %
Caloria	18 a 20
Fibras	0,5 a 0,6%
Proteína	0,7 a 1,1 g
Gordura	0,13 a 0,30 g
Boro	0,06 a 0,13 mg
Cálcio	6,02 a 34 mg
Cobre	0,05 a 0,33 mg
Enxofre	6,72 a 10,3 mg
Ferro	0,29 a 0,44 mg
Fósforo	17,4 a 43 mg
Magnésio	7,06 a 8,53 mg
Potássio	25 a 190 mg
Sódio	1,09 a 2,08 mg
Zinco	0,12 a 0,19 mg
Manganês	0,06 a 0,17 mg
Vitamina A (β caroteno)	900 a 1271 U.I.*
Vitamina B1 (tiamina)	0,05 a 0,08 mg
Vitamina B2 (riboflavina)	0,03 a 0,05 mg
Vitamina B3 (ácido pantotênico)	50 a 750 mg
Vitamina B5 (niacina)	0,5 a 0,9 mg
Vitamina C	18 a 40 mg
Vitamina E (α tocoferol)	40 a 1200 mg

Fonte: Alvarenga (2004); EMBRAPA (2006)

*1 U.I. = 0,6 μ g de β caroteno

A coloração verde dos frutos imaturos é devida à presença de clorofila. No início da maturação, a clorofila se degrada e há síntese de pigmentos amarelos, como xantofilas e β caroteno, atingindo, posteriormente, a coloração vermelha em razão do acúmulo de licopeno. O licopeno compreende cerca de 80% a 90% dos pigmentos presentes nos

tomates maduros, sendo encontrado em maior quantidade na casca (SHI; MAGUER, 2000). Esse carotenóide é um dos melhores supressores biológicos de radicais livres e um dos antioxidantes mais eficientes (RAO; AGAWAL, 2000; RAO; WASEEM; AGAWAL, 1998). Estudos clínicos e epidemiológicos têm associado dietas ricas em licopeno à redução do risco de desenvolvimento de câncer, bem como a uma menor incidência de doenças degenerativas crônicas e cardiovasculares (CRAMER et al., 2001; FRUSCIANTE et al., 2007; NGUYEN; SCHWARTZ, 1999; RAO, 2002).

O estágio de maturação dos frutos é um fator importante a ser considerado em estudos de composição química. Durante o amadurecimento dos frutos ocorre uma série de mudanças quantitativas e qualitativas na composição química (SUÁREZ; RODRÍGUEZ; ROMERO, 2008). Observam-se aumento das concentrações de alguns compostos como açúcar redutor, carotenos e ascorbato e redução de outros como clorofila e ácido clorogênico. Alterações fisiológicas e bioquímicas que induzem a mudança de cor, sabor, textura e aroma, definindo o momento da colheita, também ocorrem durante o amadurecimento. O amadurecimento dos tomates é caracterizado pelo amolecimento do fruto, pela degradação de clorofila e aumento da produção de etileno, e a síntese de ácidos, açúcar e licopeno (CANO; ACOSTA; ARNAO, 2003). O primeiro sinal visual para a maturação e colheita do fruto é a mudança de cor do tomate. A Portaria nº 553/95 do MAARA (BRASIL, 1995) e Anexo XVII da Portaria SARC nº 085/02 do MAPA (BRASIL, 2002) classifica o tomate de coloração vermelha em cinco subgrupos:

- a. verde maduro: quando se evidencia o início de amarelecimento na região apical do fruto
- b. pintado: 10% a 30% da superfície dos frutos apresentam colorações amarelo, rosa ou vermelho
- c. rosado: 30% a 60% da superfície do fruto apresenta-se vermelha
- d. vermelho: 60% a 90% da superfície do fruto apresenta-se vermelha
- e. vermelho maduro: acima de 90% da superfície do fruto apresenta-se vermelha

Esta norma não se aplica aos tomates destinados ao processamento industrial. O *Codex alimentarius* e o *United States Department of Agriculture* (USDA) classificam o

tomate em sete e seis subgrupos, respectivamente. O Codex propõe a classificação em verde, verde maduro, levemente pintado, pintado (rajado), rosado, vermelho e vermelho maduro. Já o USDA classifica em verde, levemente pintado, pintado, rosado, vermelho claro e vermelho. A distância entre o produtor e o centro de comercialização define em qual estágio o tomate será colhido.

As partes constituintes do tomate compreendem o epicarpo (pele), mesocarpo, endocarpo, feixe fibrovascular, septo, lóculo, tecido placentário e sementes. Os lóculos estão no interior dos frutos, nos quais as sementes encontram-se imersas no tecido placentário (Figura 2.1). Dependendo da cultivar, os frutos podem ter dois ou mais lóculos, sendo denominados bi, tri, tetra ou pluriloculares.

Figura 2.1 Partes constituintes de um tomate trilocular

Na indústria de processamento, a pele e a semente são removidas e consideradas subprodutos, não sendo comum o seu emprego para alimentação humana. Os subprodutos são bastante empregados para alimentação animal devido ao seu valor nutricional. As sementes e a casca acumulam proteínas, carboidratos, lipídeos e minerais. A pele é rica em licopeno e carotenóides (KNOBLICH; BRANDI; LATSHAW, 2005).

2.1.3 Importância econômica e social

A cultura de tomate é de grande expressão econômica no cenário nacional e internacional. É a segunda olerícola mais produzida no mundo, superada apenas pela batata. A produção mundial de tomate em 2006 foi 125,5 milhões de toneladas. A China é o maior produtor, representando 26% da produção mundial, seguida pelos Estados Unidos e Turquia (FAO, 2008). Nesse mesmo ano, o Brasil produziu 3,4 milhões de toneladas em uma área de 59 mil hectares, ocupando a 9ª posição segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2008). Estima-se que um terço desse volume seja destinado ao processamento industrial para a produção de alimentos como molhos, extratos, polpas, sucos e outros derivados. A Figura 2.2 apresenta a evolução da produção de tomate no Brasil entre 1996 e 2006. A posição do país foi conquistada devido ao aumento de produtividade, ocupando o 3º lugar nesse *ranking*, atrás apenas dos Estados Unidos e da Espanha. O rendimento médio de tomate no Brasil em 2006 foi 57 t ha⁻¹ (IBGE, 2008). O avanço tecnológico para a produção, como difusão de técnicas de irrigação, aplicação intensiva de insumos e a introdução de híbridos mais produtivos contribuiu para o aumento da produtividade de tomate no país.

Figura 2.2 Evolução da produção de tomate no Brasil no período de 1996 a 2006.
Fonte: IBGE (2008)

Goiás, São Paulo e Minas Gerais são os principais estados produtores de tomate no Brasil (Figura 2.3). O estado de Goiás, além de apresentar a maior produção, tem o maior índice de produtividade (76 t ha^{-1}). Embora Goiás seja o maior produtor, a produção no Brasil está concentrada na região Sudeste, responsável por 46,7% de todo o volume produzido (IBGE, 2008). Nessa região, o estado de São Paulo lidera a produção.

Figura 2.3 Participação dos estados Brasileiros na produção de tomate

A distribuição nas microrregiões do estado de São Paulo pode ser visualizada na Figura 2.4. Estima-se que 68% da produção no estado de São Paulo é destinada ao consumo *in natura*. As regiões localizadas ao sul e sudeste do estado caracterizam-se pela produção de tomate para mesa, enquanto ao norte e noroeste encontram-se tomate para processamento industrial. Em geral, as áreas para a produção de tomate no Brasil são arrendadas por conta da grande incidência de problemas fitossanitários inerentes à cultura, havendo a necessidade de rotação de área (PAGLIUCA; DELEO, 2008).

Figura 2.4 Distribuição da produção de tomate nas microrregiões geográficas do estado de São Paulo. Fonte: IGBE (2008)

O consumo de tomate no Brasil é estimado em 6 kg por pessoa por ano, considerado baixo se comparado ao consumo de países como Itália em que esse número supera 30 kg por pessoa por ano ou a Tunísia com um consumo de 50 kg por pessoa por ano (FIDALGO, 2007). Entre os motivos que contribuem para o baixo consumo per capita, estão a baixa qualidade do tomate e a contaminação por resíduos de pesticidas, sendo motivos de insatisfação do consumidor.

O cultivo do tomate, além do aspecto econômico, é uma atividade de grande importância social como fonte geradora de empregos. Tanto em campo como em sistemas protegidos, o cultivo requer grande quantidade de mão de obra, estimando uma geração de 4 a 5 empregos diretos por hectare por ano (MEDEIROS; VILELA; FRANÇA, 2006).

2.2 Agricultura orgânica

O desafio de produzir alimentos saudáveis, de forma socialmente justa e sem comprometer o meio ambiente e as gerações futuras, promoveu o amplo desenvolvimento da agricultura orgânica de forma muito intensa em diversas partes do mundo, principalmente na União Européia. A agricultura orgânica desenvolveu-se a partir de movimentos contrários à adubação química, organizados por Howard entre 1925 e 1930 e divulgados na Inglaterra e Estados Unidos por Lady Balfour (EHLERS, 1999). A essência desses movimentos guarda pouca ligação com a agricultura orgânica praticada hoje, uma vez que na época não havia padrões, regulamentos ou interesse em questões ambientais e de segurança alimentar. No Brasil, até o início dos anos 70 a produção orgânica estava ligada a movimentos filosóficos e sua difusão ocorreu com a criação da Associação de Agricultura Orgânica (AAO), em 1989 (EHLERS, 1999).

O termo agricultura orgânica é utilizado de forma generalizada nos principais países do mundo, embora diferentes definições são empregadas para esse tipo de agricultura. Seus princípios são baseados na saúde, ecologia, precaução e justiça. A International Federation of Organic Agriculture Movements (IFOAM), considerada a principal organização

da agricultura orgânica, reformulou recentemente a definição de agricultura orgânica, a seguir (IFOAM, 2008):

“A agricultura orgânica inclui todos os sistemas agrícolas que promovem a produção de alimentos e fibras de forma ambientalmente, socialmente e economicamente saudável. Estes sistemas tomam a fertilidade do solo local como chave para o sucesso da produção. Por meio do respeito à capacidade natural das plantas, aos animais e à paisagem, esse sistema tem o objetivo de otimizar a qualidade em todos os aspectos da agricultura e do ambiente. A agricultura orgânica reduz drasticamente as entradas externas de insumos, reprimindo o uso de fertilizantes químico-sintéticos, pesticidas, organismos geneticamente modificados e produtos farmacêuticos. Pragas e doenças são controladas com substâncias naturais de acordo com os conhecimentos científicos tradicional e moderno, aumentando a produção agrícola e a resistência das plantas. A agricultura orgânica adere aos princípios globalmente aceitos, considerando características socioeconômicas, climáticas e culturais locais.”

Nos últimos anos a agricultura orgânica tem crescido rapidamente no mundo todo. De acordo com um levantamento realizado pela IFOAM, referente ao ano de 2006, a agricultura orgânica é praticada em 138 países, alcançando 30,4 milhões de hectares manejados organicamente por mais de 700 mil produtores. A Oceania detém 42% da área com agricultura orgânica certificada, seguida pela Europa (24%) e América Latina (16%). Entre os países, a Austrália se destaca com a maior área certificada, com 12,3 milhões de hectares, seguida da China com 2,3 milhões de hectares, Argentina com 2,2 milhões de hectares e Estados Unidos com 1,6 milhões de hectares (WILLER; YOUSSEFI; SORENSEN, 2008).

De acordo com o United Nations Conference on Trade & Development, o segmento de produtos orgânicos tem crescido cerca de 20% ao ano, tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento, sendo o que mais cresce no setor de alimentos (UNCTAD, 2003). O mercado mundial de produtos orgânicos alcançou US\$ 38,6 bilhões em 2006, mais que o dobro verificado em 2000, ano em que as vendas alcançaram US\$ 18 bilhões. A maior parte

dos produtos é consumida na Europa e América do Norte (WILLER; YOUSSEFI; SORENSEN, 2008).

No Brasil, a agricultura orgânica já era apontada como alternativa aos sistemas de produção convencionais na década de 1980, mas foi a partir dos anos 90 que o setor ganhou impulso, com crescimento de 10% ao ano. Na virada do milênio, já apresentava crescimento de 40% a 50% em termos de volume comercializado (CAMARGO FILHO et al., 2004).

Embora não haja dados oficiais sobre a agricultura orgânica no Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA) estima que a área certificada com produção orgânica chegou a 880 mil hectares em 2006, colocando o Brasil na oitava posição mundial. Se fosse considerada a área de extrativismo sustentável no cálculo da agricultura orgânica, o Brasil passaria a ocupar a segunda posição, com 6,0 milhões de hectares certificados (BRASIL, 2006). Em dezembro de 2007, foi aprovado o Decreto nº 6.323 que regulamenta a Lei nº 10.831 (dezembro de 2003) que dispõe sobre a agricultura orgânica no Brasil, desde regras nacionais para a produção até a certificação para comercialização nos mercados interno e externo. O setor poderá se organizar e manter as estatísticas que beneficiem os contratos comerciais, pois a padronização garantirá excelência de qualidade e credibilidade. A agricultura orgânica no Brasil passa a ter novos critérios para o funcionamento de todo o sistema de produção, desde a propriedade rural até o ponto de venda. De acordo com a Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimentos (APEX-BRASIL), os alimentos orgânicos movimentaram US\$ 250 milhões no Brasil em 2007 (APEX-BRASIL, 2008).

A inserção de alimentos com a denominação “orgânico” no mercado formal só é possível após a obtenção de selo concedido pelas certificadoras. A certificação busca assegurar a qualidade dos produtos que estão sendo adquiridos. É um procedimento pelo qual um organismo de avaliação da conformidade dá garantia por escrito que uma produção ou um processo claramente identificados foram metodicamente avaliados e estão em conformidade com as normas de produção orgânica vigentes (BRASIL, 2007). A certificação

dá suporte à rastreabilidade do produto, possibilitando que tentativas de fraude ao processo sejam identificadas e que providências sejam tomadas a fim de proteger o consumidor final e o próprio sistema. Com a aprovação do Decreto nº 6.323 que regulamenta a Lei de Orgânicos no Brasil, as certificadoras terão que obter a acreditação pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

As primeiras normas de produção orgânica foram desenvolvidas por organizações privadas e as primeiras normas básicas, publicadas em 1980 pela IFOAM, têm sido continuamente desenvolvidas. Além da IFOAM, outras organizações têm contribuído para o desenvolvimento de normas que dispõem sobre a agricultura orgânica. A *FAO/WHO Codex Alimentarius Commission* aprovou, em 1999, as diretrizes para a produção, processamento, rotulagem e marketing dos alimentos produzidos organicamente e, em 2001, foram aprovadas as diretrizes para produção animal (WILLER, YOUSSEFI; SORENSEN, 2008).

Atualmente, 468 organizações no mundo todo oferecem serviços de certificação orgânica, sendo a maior parte localizada na Europa (37%), Ásia (31%) e América do Norte (18%) (WILLER, YOUSSEFI; SORENSEN, 2008). No Brasil, a certificação da produção orgânica é realizada por cerca de 21 certificadoras, 12 nacionais e 9 internacionais. A maioria das nacionais encontra-se no estado de São Paulo, enquanto as internacionais são provenientes, sobretudo, de países da União Européia (CAMARGO FILHO et al., 2004). A Associação de Agricultura Orgânica (AAO) e o Instituto Biodinâmico (IBD) são as certificadoras mais antigas e tradicionais no Brasil (PEÑA, 1996). Os princípios básicos da não utilização de agroquímicos e adubos químicos são adotados por todas as certificadoras, embora cada uma tenha suas exigências de acordo com suas filosofias e metodologias (HARADA, 2001).

2.3 Tomaticultura orgânica

O tomateiro, por ser extremamente susceptível ao ataque de pragas e doenças, ocupa o segundo lugar entre as culturas que mais consomem pesticidas e fertilizantes sintéticos por área (NEVES et al., 2003). Em consequência a esse modo de produção, o tomate é uma das olerícolas mais contaminadas com resíduos de pesticidas. O governo brasileiro estabelece níveis de tolerância para os resíduos de pesticidas que permanecem no tomate, mas que nem sempre são respeitados pelos produtores. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) divulgou recentemente o resultado do monitoramento de pesticidas em alimentos. Em 2007, o tomate esteve entre os que apresentaram maior número de amostras irregulares com resíduos acima do permitido. Foram analisadas 123 amostras, sendo que 55 apresentaram resultados insatisfatórios. Os frutos apresentaram resíduos de monocrotofós, um ingrediente ativo que teve o uso proibido em novembro de 2006 por causa de sua alta toxicidade. Embora nos limites aceitáveis, também foi detectada a presença do metamidofós no tomate para mesa, produto autorizado apenas para a cultura de tomate industrial (ANVISA, 2008). Este cenário contribui para o crescimento do mercado de alimentos orgânicos, os quais são produzidos sem o emprego de produtos químicos nocivos à saúde e ao meio ambiente.

A agricultura orgânica, embora em amplo crescimento, ainda produz quantidade de alimentos menor do que a demanda. Este fator, associado ao alto custo de produção, por requerer elevado emprego de mão-de-obra e gastos com o processo de certificação, contribui para que os preços desses alimentos sejam significativamente maiores do que os alimentos produzidos no sistema convencional. Em geral, os preços dos alimentos orgânicos são entre 30% a 50% superiores em relação aos convencionais. No caso específico do tomate, o Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor (IDEC) aponta que os preços do tomate orgânico podem estar entre 300 % a 700 % mais elevados que os do tomate cultivado no sistema convencional (IDEC, 2005). O consumidor de tomate orgânico disposto a pagar preços elevados acredita que esses alimentos possuem uma série de atributos implícitos, como, por exemplo, a ausência de contaminantes. Porém, na certificação de

alimentos orgânicos apenas o processo produtivo é certificado seguindo normas internacionais para a produção. Isso não garante que o produto final esteja isento de qualquer tipo de contaminante. O certificado tem por objetivo garantir apenas que os produtos colocados no mercado são de fato orgânicos. Dependendo do local e das condições em que estão sendo cultivados, os alimentos orgânicos também estão sujeitos à contaminação química ou microbiológica. Muitos contaminantes ambientais entram na cadeia de produção de alimentos causando problemas significativos à saúde humana. Estes incluem elementos tóxicos, resíduos de pesticidas, micotoxinas, hormônios e reguladores de crescimento, entre outros (REMBIALKOWSKA, 2007). Diferenças claras da presença de elementos tóxicos entre os cultivos orgânicos e convencionais ainda não foram bem relatadas (REMBIALKOWSKA, 2007).

Estudos indicam que muitos consumidores compram alimentos orgânicos por acreditarem que são mais saudáveis e nutritivos. A ausência de pesticidas é a principal razão pela compra, seguida do conteúdo nutricional (WINTER; DAVIS, 2006). Os alimentos cultivados organicamente são conhecidos por conter maior teor de vitamina C, compostos fenólicos, aminoácidos essenciais e açúcares (REMBIALKOWSKA, 2007; WORTINGTON, 2001). Caris-Veyrat et al. (2004) encontraram teores significativamente maiores de vitamina C, carotenóides e polifenóis em tomates orgânicos quando comparados aos convencionais. Embora exista uma crença de que os orgânicos são mais saudáveis, o impacto do consumo de alimentos orgânicos na saúde não é bem conhecido e, apesar de algumas indicações positivas, estudos nessa área são ainda necessários (REMBIALKOWSKA, 2007). No entanto, métodos seguros de produção agrícola que tendem a minimizar problemas ambientais e sociais são muito importantes.

2.4 Análise por ativação neutrônica instrumental

A análise por ativação neutrônica (NAA) consiste na utilização de reações nucleares para produção de radionuclídeos ou estados excitados de elementos a serem quantificados. Devido a suas excelentes características metrológicas, a NAA foi inicialmente proposta por Bode, Fernandes e Greenberg (2000) e corroborada por Tian et al. (2001) como método primário de medição. Recentemente, na 13^a Reunião Anual do *Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry* (CCQM), a NAA foi oficialmente reconhecida como método primário de medição (BIPM, 2007). O CCQM define método primário de medição como sendo um método que realiza medições com a mais elevada qualidade metrológica, cuja execução pode ser completamente descrita e entendida, e para o qual a incerteza total pode ser expressa em termos do Sistema Internacional de Unidades (SI). Um método primário de medição deve medir o valor de um mensurando sem referência a um padrão da mesma grandeza (QUINN, 1999). É importante lembrar que a nova edição do *International Vocabulary of Metrology: Basic and general concepts and associated terms* (VIM) adotou o termo “procedimento primário de medição de referência” como o mais apropriado para o conceito de “método primário de medição” (BIPM, 2008). De acordo com a definição do VIM, procedimento primário de medição de referência é um procedimento usado para obter um resultado de medição sem relação com um padrão de medição de mesma grandeza (BIPM, 2008).

A NAA se baseia na relação direta entre a quantidade de um elemento na amostra e a radioatividade gerada a partir dele quando há o bombardeamento com nêutrons. A atividade de um radionuclídeo ao final da irradiação com nêutrons (A_0), comumente efetuada em um reator nuclear de pesquisa, pode ser calculada pela Equação 2.1, conhecida como a equação fundamental da ativação neutrônica.

$$A_0 = n \phi \sigma (1 - e^{-0,693t/T}) \quad (2.1)$$

onde

n = número de átomos do nuclídeo alvo presentes no material irradiado

ϕ = fluxo de nêutrons incidente sobre o material

σ = seção de choque para a ocorrência da reação

t = tempo total de irradiação

T = meia-vida do radionuclídeo

Normalmente, não há interesse em determinar o número de átomos de um nuclídeo, mas sim a concentração do elemento na amostra. Dessa forma, pode-se converter o número de átomos (n) em concentração elementar (C) pelo uso da Equação 2.2.

$$n = \theta C m N/M \quad (2.2)$$

onde

θ = abundância isotópica do nuclídeo alvo

C = concentração elementar

m = massa total da amostra

N = constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)

M = massa atômica do elemento

A NAA pode ser realizada pelo método conhecido como paramétrico ou absoluto (PARRY, 1991), que faz uso da equação fundamental, porém é pouco utilizado dada a dificuldade da determinação exata de todos os parâmetros nucleares envolvidos. Existe também o método comparativo, em que se irradiam, conjuntamente com as amostras, padrões para todos os elementos de interesse (EHMANN; VANCE, 1991). O método k_0 também é bastante empregado pela grande vantagem de eliminar a necessidade de utilização de diversos padrões, diminuindo, dessa, forma o custo da análise e a quantidade de operações laboratoriais (DE CORTE, 2001). O método k_0 , idealizado a partir da metade

da década de 70, está entre os métodos paramétricos mais perfeitos já desenvolvidos (DE CORTE, 2001; TIAN et al., 2002).

A mais difundida entre as modalidades de NAA é a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), que caracteriza-se por prescindir de tratamento químico das amostras a serem analisadas (EHMANN; VANCE, 1991), restringindo-se à obtenção de um material seco, fino e homogêneo. O método é não destrutivo, produzindo resultados a partir da amostra toda (TIAN et al., 2001). A ausência de separações químicas e dissolução de amostras proporciona um procedimento analítico mais versátil, reduz a possibilidade de contaminação e evita a ocorrência de fracionamentos ou recuperações parciais de elementos (TAGLIAFERRO, 2003). A sua natureza não-destrutiva permite realizar múltiplas medições na mesma porção analítica, tornando-se uma ferramenta interessante para avaliar a repetibilidade e reprodutibilidade. A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é um método analítico sensível, de alta qualidade metrológica, empregado para determinações multielementares em diferentes matrizes (GLASCOCK, 2004), permitindo a comparabilidade dos resultados (BODE; FERNANDES; GREENBERG, 2000; BACCHI; FERNANDES; OLIVEIRA, 2000). É útil para a verificação da robustez de métodos de referência por ser de caráter independente e particularmente insensível a efeitos químicos de matriz. É freqüentemente utilizada para a validação de técnicas analíticas e fundamental em processos de certificação de materiais de referência.

Pelas características metrológicas apontadas e por ser um método multielementar, a INAA se mostrou adequada à aplicação de métodos quimiométricos para a discriminação de origem e sistema de cultivo de diversos produtos vegetais, como café (FERNANDES et al., 2004), batata (BACCHI et al., 2004), feijão (SANTOS et al., 2006) e suco de laranja (TURRA et al., 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção apresenta uma descrição das áreas de estudo em que foram realizadas as coletas, bem como o detalhamento do procedimento de amostragem, preparo das amostras, realização da INAA e tratamento estatístico de dados.

3.1 Áreas de estudo

As áreas de estudo abrangem seis propriedades localizadas em municípios do estado de São Paulo (Figura 3.1) que adotam distintamente os sistemas de produção orgânico e convencional. As propriedades localizadas nos municípios de Aguai, Novo Horizonte e Tietê adotam o sistema de produção convencional, enquanto as propriedades situadas nos municípios de Araraquara, Borborema e Indaiatuba produzem o tomate em sistema orgânico. A caracterização edafoclimática e a localização geográfica de cada área de estudo são descritas a seguir.

Figura 3.1 Municípios do estado de São Paulo em que foram realizadas as coletas

3.1.1 Aguaí

O município de Aguaí encontra-se na região leste do estado de São Paulo, entre a mesorregião de Campinas e a microrregião de Pirassununga, em uma altitude de 660 m. O clima, de acordo com a classificação de Köppen, é do tipo Cwa, que corresponde ao clima temperado chuvoso (mesotérmico), com inverno seco e verão chuvoso. A precipitação anual varia entre 1400 mm e 1500 mm, sendo 25,4 mm a média no mês mais seco (julho) e 252,2 mm no mês mais chuvoso (janeiro). A temperatura média do mês mais frio é 17,3 °C e a média do mês mais quente é 23,9 °C.

A propriedade localizada no município de Aguaí produz tomates no sistema convencional (Figura 3.2). A área total corresponde a 3,4 hectares ocupados com diferentes cultivares de tomate. O tomate coletado para a realização do estudo foi produzido em uma área de 2400 m² em solo classificado como Latossolo Vermelho, identificado por meio do Mapa de Solos do estado de São Paulo fornecido pelo IBGE (2008). O Mapa de Solos fornecido pelo IBGE utiliza a nomenclatura e as especificações recomendadas pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SBCS da Embrapa (EMBRAPA, 1999). A área do talhão amostrado encontra-se a uma altitude média de 670 m sob coordenadas geográficas de latitude 22° 04' 18" S e longitude 46° 58' 08" W. No momento da coleta, a área antes ocupada com pastagem vinha sendo cultivada há um ano com a cultivar T-92.

Figura 3.2 Produção do tomate T-92 pelo sistema convencional no município de Aguai, SP

3.1.2 Araraquara

Araraquara está localizada na região central do estado de São Paulo, com altitude de 640 m e relevo levemente ondulado. Segundo a classificação de Köppen, o clima é do tipo Aw, correspondendo ao clima tropical (megatérmico), com estação seca de inverno e verão chuvoso. A precipitação média do mês mais seco (agosto) é 24,3 mm e do mês mais chuvoso (janeiro) 245,4 mm, enquanto a precipitação média anual varia entre 1400 mm e 1500 mm. A temperatura média do mês mais frio é 18,1 °C e a do mês mais quente é 24,1 °C.

A propriedade em Araraquara produz tomates pelo sistema orgânico (Figura 3.3). A área total corresponde a 7 hectares, sendo 1 hectare destinado à produção dos tomates em cultivo protegido, divididos em áreas de 420 m². A área amostrada encontra-se a uma altitude média de 685 m e está sob coordenadas de latitude 21° 44' 12" S e longitude 48° 13' 04" W. Os tomates pertencem à cultivar T-92 e são produzidos em sistema de condução pelas hastes. O solo, de acordo com o Mapa de Solos (IBGE, 2008), é um Latossolo Vermelho. Na época da coleta, a área vinha sendo cultivada com plantas de tomate há 14 anos. A propriedade detém selo de certificação orgânica desde 1994 e foi primeiramente certificada pela Fundação Mokiti Okada em 1996. Após três anos passou a ser certificada pelo Instituto Biodinâmico (IBD), que detém acreditação da International Federation of Organic Agriculture Movements (IFOAM).

Figura 3.3 Produção do tomate T-92 pelo sistema orgânico no município de Araraquara, SP

3.1.3 Borborema

Borborema está situada na região noroeste do estado de São Paulo, entre a micro e mesorregião de Araraquara, a uma altitude de 460 m. O clima é do tipo Aw, de acordo a classificação de Köppen, semelhante ao clima do município de Araraquara, conforme descrito na subseção 3.1.2. A precipitação anual varia entre 1200 mm e 1300 mm. No mês mais seco (agosto), a precipitação média é 24,3 mm enquanto no mês mais chuvoso (janeiro) a média é 250,2 mm. A temperatura média do mês mais frio é 19,5 °C e a do mês mais quente é 25,3 °C.

A propriedade adota o sistema de produção orgânico (Figura 3.4) e é certificada pelo Instituto Biodinâmico (IBD) desde 1999. Os tomates pertencem à cultivar AP 533 e foram produzidos em uma área de 2500 m², sob o sistema de condução rasteiro, em solo classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, segundo a identificação do Mapa de Solos (IBGE, 2008). O talhão amostrado encontra-se a uma altitude média de 420 m e coordenadas geográficas de latitude 21° 35' 21" S e longitude 49° 04' 41" W. Ao final do ciclo do tomateiro, é realizada rotação de cultura com milho.

3.1.4 Indaiatuba

Indaiatuba está localizada na região metropolitana de Campinas, no estado de São Paulo, a 640 m de altitude. O clima, de acordo com a classificação de Köppen, é do tipo Cwa, correspondendo ao clima temperado chuvoso (mesotérmico), com inverno seco e verão chuvoso, conforme já descrito na subseção 3.1.1. A precipitação varia entre 1200 mm e 1300 mm por ano e, no mês mais seco (agosto), a precipitação média é 24 mm e no mês mais chuvoso (janeiro) de 213 mm. No mês mais frio, a temperatura média é 17,3 °C e no mês mais quente é 24 °C.

A propriedade em Indaiatuba produz tomates no sistema orgânico (Figura 3.5) e detém o selo de certificação concedido pela Ecocert Brasil em 1996. A área total corresponde a 36 hectares e os tomates coletados, pertencentes à cultivar Colibri, foram produzidos em um talhão de 2500 m² em solo classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, de acordo com a identificação do Mapa de Solos (IBGE, 2008). O talhão amostrado está a 730 m de altitude sob coordenadas geográficas de latitude 23° 05' 18" S e longitude 47° 05' 32" W. Ao final do ciclo do tomateiro, a área é rotacionada com adubação verde.

Figura 3.4 Produção do tomate AP 533 pelo sistema orgânico no município de Borborema, SP

Figura 3.5 Produção do tomate Colibri pelo sistema orgânico no município de Indaiatuba, SP

3.1.5 Novo Horizonte

O município de Novo Horizonte está localizado na região noroeste do estado de São Paulo, a uma altitude de 440 m. O clima é do tipo Aw, semelhante ao da cidade de Borborema que é a cidade vizinha mais próxima. A precipitação anual varia entre 1300 mm e 1400 mm, sendo 25 mm a média do mês mais seco (agosto) e 223 mm a média do mês mais chuvoso (janeiro). A temperatura média do mês mais frio é 19,7 °C e a do mês mais quente é 25,7 °C.

A propriedade localizada em Novo Horizonte adota o sistema de produção convencional (Figura 3.6) em uma área total correspondente a 19,3 hectares divididos em dois talhões, que diferem quanto à idade das plantas. O talhão amostrado encontra-se a uma altitude média de 430 m sob coordenadas geográficas de latitude 21° 21' 25" S e longitude 49° 15' 39" W. As amostras de tomate coletadas nessa propriedade referem-se à cultivar AP 533, e foram produzidos em área de 8,5 hectares, em solo classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, de acordo com a identificação fornecida pelo Mapa de Solos (IBGE, 2008). Em Novo Horizonte, grande parte da produção de tomate é realizada em áreas de pastagem arrendadas pelos produtores que só retornam ao mesmo local de cultivo após cinco anos.

3.1.6 Tietê

Tietê localiza-se na micro e mesorregião de Piracicaba, no estado de São Paulo, a 500 m de altitude. O clima, de acordo com a classificação de Köppen, é do tipo Cwa com precipitação anual variando entre 1100 mm e 1200 mm. A precipitação média do mês mais seco (agosto) corresponde a 29,1 mm e a do mês mais chuvoso (janeiro) a 206,1 mm. A temperatura média do mês mais frio é 18 °C e a média do mês mais quente é 25 °C.

Em Tietê, os tomates foram produzidos pelo sistema convencional (Figura 3.7) em uma área de 4000 m² em solo classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, segundo o Mapa de Solos (IBGE, 2008). Os tomates pertencem à cultivar Colibri e a área do talhão amostrado encontra-se a uma altitude média de 520 m e latitude 23° 09' 45" S e longitude 47° 41' 31" W. O tomate foi cultivado pela primeira vez nessa área, que anteriormente era ocupada com pastagem.

Figura 3.6 Produção do tomate AP 533 pelo sistema convencional no município de Novo Horizonte, SP

Figura 3.7 Produção do tomate Colibri pelo sistema convencional no município de Tietê, SP

Na Tabela 3.1 estão sumarizadas as características edafoclimáticas e a localização geográfica de cada área de estudo, descritas anteriormente.

Tabela 3.1 - Características edafoclimáticas e localização geográfica das áreas de estudo

Local	Clima	Temperatura (°C)		Precipitação anual (mm)	Altitude (m)	Latitude	Longitude	Solo
		mínima	máxima					
Aguai	Cwa	17,8	23,9	1400 - 1500	670	22°04'18"S	46°58'08"W	LV ¹
Araraquara	Aw	18,1	24,1	1400 - 1500	685	21°44'12"S	48°13'04"W	LV
Borborema	Aw	19,5	25,3	1200 - 1300	420	21°35'21"S	49°04'41"W	AVA ²
Indaiatuba	Cwa	17,3	24	1200 - 1300	730	23°05'18"S	47°05'32"W	AVA
Novo Horizonte	Aw	19,7	25,7	1300 - 1400	430	21°21'25"S	49°15'39"W	AVA
Tietê	Cwa	18	25	1100 - 1200	520	23°09'45"S	47°41'31"W	AVA

¹ Latossolo Vermelho

² Argissolo Vermelho-Amarelo

3.2 Amostragem

3.2.1 Frutos

As características das cultivares de tomates (*Lycopersicon esculentum* Mill.) selecionadas para o estudo da composição quanto aos elementos químicos estão descritas na Tabela 3.2. Foram selecionadas cultivares com produção de frutos para processamento industrial, frutos tipo salada, popularmente denominados tomate para mesa, e frutos do tipo italiano. As cultivares selecionadas também atenderam ao critério de serem cultivadas tanto em sistema orgânico como em convencional em lavouras comerciais representativas.

Tabela 3.2 - Descrição das cultivares de tomates selecionadas para o estudo da composição quanto aos elementos químicos

Cultivar	Grupo	Características do fruto	Peso médio (g)	Ciclo (dias)	Hábito de crescimento
AP 533	Agroindústria	Tipo pêra, grande e com parede espessa	90 a 100	125 a 130	Determinado (rasteiro)
Colibri	Italiano	Frutos uniformes, com formato oblongo	180 a 200	120 a 130	Indeterminado
T-92	Salada ou Caqui	Uniformidade de tamanho e formato, longa vida (longa durabilidade pós-colheita)	230 a 250	125 a 130	Indeterminado

A Tabela 3.3 relaciona as cultivares de tomates e os respectivos locais em que as amostras foram coletadas, os sistemas de produção e as datas em que foram realizadas as coletas. As épocas de plantio e início da colheita realizada pelos produtores em cada propriedade também são apresentados.

Tabela 3.3 - Relação das cultivares, sistemas de produção e períodos de amostragem nos diferentes municípios

Cultivar	Sistema	Cultivo	Município	Plantio*	Início da colheita*	Coleta
AP 533	orgânico	campo	Borborema	abril/2006	agosto/2006	17.08.2006
AP 533	convencional	campo	Novo Horizonte	abril/2006	agosto/2006	17.08.2006
Colibri	orgânico	campo	Indaiatuba	março/2007	junho/2007	05.07.2007
Colibri	convencional	campo	Tietê	maio/2007	setembro/2007	09.10.2007
T-92	orgânico	protegido	Araraquara	março/2007	julho/2007	30.07.2007
T-92	convencional	campo	Aguaí	março/2007	julho/2007	07.08.2007

* informações fornecidas pelos produtores

A coleta foi realizada em talhões homogêneos com relação a cultivar, idade das plantas, declividade e textura do solo. Em cada sistema de cultivo foram amostradas 12 plantas (repetições) de maneira sistemática. Amostravam-se duas plantas ao acaso na primeira linha do talhão e andando em ziguezague pulavam-se duas linhas amostrando-se outras plantas. Em cada planta foram coletados 4 frutos, formando uma amostra composta, conforme ilustrado na Figura 3.8. O amadurecimento dos frutos do tomateiro não é uniforme, o que torna difícil a amostragem de tomates no mesmo estágio de maturação. Após a coleta, a maioria dos frutos foi classificada no estágio de maturação rosado, de acordo com a norma estabelecida pela legislação brasileira (BRASIL, 2002; BRASIL, 1995).

Durante a coleta dos tomates da cultivar Colibri na propriedade que adota o sistema orgânico em Indaiatuba, além dos 4 frutos por planta, coletaram-se 4 frutos no estágio de maturação verde para avaliar a influência do estágio de maturação na composição química dos frutos.

Para o controle das amostras analisadas, uma ficha de campo foi desenvolvida no Laboratório de Radioisótopos (LRI) (Apêndice A). Foram obtidas informações relevantes como identificação das cultivares, épocas de plantio e início da colheita, área ocupada com o tomateiro e histórico da área de cultivo.

AP 533 CONVENCIONAL

AP 533 ORGÂNICO

COLIBRI CONVENCIONAL

COLIBRI ORGÂNICO

T-92 CONVENCIONAL

T-92 ORGÂNICO

Figura 3.8 Amostras de tomates das cultivares AP 533, Colibri e T-92 coletadas nos sistemas de cultivo orgânico e convencional para o estudo da composição química

3.2.2 Solos

Amostras de solo foram coletadas nos canteiros sob cada planta amostrada. A amostragem foi realizada com trado tipo sonda na profundidade de 0 - 20 cm (Figura 3.9). As amostras foram retiradas da sonda, sem contato manual, e acondicionadas em sacos plásticos identificados.

Em geral, os produtores orgânicos adotam a prática cultural de cobertura do solo na produção do tomate. Na propriedade situada em Indaiatuba, que adota o sistema de cultivo orgânico, os tomates são produzidos sob solos cobertos com restos de vegetais secos. Entre os diversos benefícios, essa prática cultural permite manter a umidade do solo e enriquecimento do teor de matéria orgânica, com a incorporação da cobertura morta após a colheita. Na produção do tomate orgânico em Borborema, o produtor faz a cobertura do solo com restos de vegetais secos nas entrelinhas e, sobre os canteiros, utiliza-se de cobertura de filme plástico. A cobertura do solo com filme plástico mantém a umidade, reduz a incidência de pragas, permite maior controle de plantas daninhas, aumenta a atividade microbiana e a taxa de mineralização do nitrogênio orgânico, além de evitar a lixiviação de nutrientes como o potássio (CLARK; MAYNARD, 1992; TSEKLEEV et al., 1993). Outro benefício associado ao emprego do filme plástico é evitar o contato dos frutos com o solo em sistemas de produção de tomate rasteiro, como é o caso da produção do tomate AP 533 em Borborema. Os filmes plásticos brancos e aluminizados apresentam maior capacidade de reflectância à luz (HAM; KLUITENBERG; LAMONT, 1993), que causa efeito repelente a pulgões, tripes e mosca branca (CASTELLANE; ARAUJO, 1993; ZAPATA et al., 1989).

Em todas as propriedades, a irrigação é realizada por gotejamento com a aplicação de fertilizantes (fertirrigação) sobre os canteiros.

Figura 3.9 Amostragem de solo (0 - 20 cm) nas propriedades de tomate

3.3 Preparo de amostras

Após a coleta nas 6 localidades produtoras, as amostras de tomates foram conduzidas ao Laboratório de Radioisótopos (LRi) do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba-SP. O LRi detém desde 2001 o reconhecimento da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) por operar de acordo com a norma ISO/IEC 17025.

3.3.1 Polpa

Os frutos foram lavados com água de torneira e, em seguida, enxaguados com água deionizada. Após a lavagem, as sementes foram separadas e a polpa foi cortada em cubos para acelerar o processo de liofilização e mantida em congelador a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. As amostras congeladas foram liofilizadas em equipamento modelo SNL216V (Thermo Electron Corporation, USA), operando à temperatura de $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão na câmara de vácuo de 10 mbar. O tempo médio requerido para a liofilização de um lote contendo 6 amostras foi 96 horas. Após a liofilização, as amostras foram submetidas ao processo de moagem em moinho de rotor modelo Pulverizette 14 (Fritish GmbH) para redução do tamanho de partículas ($< 0,2\text{ mm}$). As partes constituintes do moinho são confeccionadas em titânio para evitar contaminação das amostras com metais de interesse analítico. Para evitar contaminação cruzada, a secagem e a moagem das amostras de cada tratamento foram

feitas separadamente. Em função da característica higroscópica, o material moído foi acondicionado em frascos de polietileno de alta densidade.

3.3.2 Semente

As sementes foram separadas da polpa com auxílio de uma peneira plástica e lavadas somente com água deionizada. Após a lavagem, as sementes foram congeladas em placas de petri a -18 °C durante 24 horas e submetidas ao processo de secagem em liofilizador por 72 horas. As amostras foram liofilizadas com o equipamento operando a -51 °C e 10 mbar. Em seguida, foram acondicionadas em frascos de polietileno de alta densidade.

3.3.3 Solo

As amostras dos solos foram secas em estufa com circulação forçada a 85°C até peso constante. Para a obtenção de material fino e homogêneo, com tamanho de partículas apropriado à análise, as amostras foram moídas em câmaras de alumina sinterizada em moinho de disco orbital. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno.

3.4 INAA

As amostras de sementes e de polpa foram homogeneizadas e porções analíticas de 230 mg e 280 mg, respectivamente, foram retiradas e transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza, tipo W com dimensão de 9 mm de altura e de 6 mm de diâmetro, fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons pela Vrije Universiteit, Amsterdã, Holanda. Para as amostras de solos, porções analíticas de 330 mg foram transferidas para cápsulas de polietileno tipo T com dimensão de 6 mm de altura e de 6 mm de diâmetro. Seções de liga metálica de Ni-Cr com concentração caracterizada do elemento monitor (Cr) e homogeneidade comprovada (FRANÇA; FERNANDES; BACCHI, 2003) foram intercaladas entre as cápsulas para monitoração do fluxo de nêutrons térmicos durante a irradiação. Todas as amostras foram encaminhadas ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) em São Paulo-SP para irradiação no Reator Nuclear de Pesquisa

IEA-R1. Cápsulas vazias (branco analítico) foram irradiadas conjuntamente às amostras de modo a detectar elementos químicos interferentes. Elementos como Br, Cr, Na e Zn são normalmente encontrados nas cápsulas em concentrações variáveis entre $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (FRANÇA, 2006). A presença destes contaminantes pode afetar consideravelmente os resultados de acordo com os níveis das concentração nas amostras analisadas, sendo necessária a correção. As amostras de sementes e de polpa foram irradiadas por 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As amostras de solos foram irradiadas por 4 horas sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A radiação gama induzida foi medida no LRI/CENA/USP em detectores de germânio hiperpuro, fabricados pela Ortec, modelos GEM45190 e GMX50220, respectivamente com 45% e 50% de eficiência relativa no fotopico 1332 keV do ^{60}Co . O tempo de detecção para as amostras de sementes e polpa após 4, 7, 15 e 40 dias de decaimento foram, respectivamente, 15, 30, 60 e 90 minutos. A detecção da radiação gama nas amostras de solo foi realizada por 10, 20, 30 e 60 minutos, após 4, 7, 15 e 30 dias de decaimento, respectivamente. Para a otimização do tempo de contagem nos detectores, as amostras foram divididas em lotes.

As correções para expressão dos resultados em base seca foram feitas a partir do teor de água, medido em porções de 1 g das amostras de polpa e 0,5 g das amostras de sementes, tomadas concomitantemente ao encapsulamento. O procedimento de determinação da umidade nas amostras de polpa e sementes foi realizado em dessecador com perclorato de magnésio. Foram realizadas pesagens a cada dois dias até peso constante. Para as amostras de solos, porções de 1 g foram secas em estufa com circulação forçada à 85°C durante 4 horas seguindo-se da colocação em dessecadores por 2 horas para atingir equilíbrio térmico.

Os valores das quantidades de elementos químicos determinados nas amostras devem ser expressos em frações de massa, em acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI) para representar uma relação massa/massa. O termo concentração ainda é bastante empregado mesmo para matrizes sólidas, embora represente uma relação entre

massa/volume. Por ser amplamente empregado, adotou-se o termo concentração neste trabalho. Após a deconvolução dos espectros de radiação gama, as concentrações dos elementos químicos foram obtidas utilizando-se do programa de Quantu (BACCHI; FERNANDES, 2003), que se baseia no método k_0 (BACCHI; FERNANDES; OLIVEIRA, 2000). Materiais de referência de matrizes de origem vegetal e geológica foram analisados juntamente com as amostras para controle da qualidade analítica, conforme descritos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Materiais de referência empregados para a garantia da qualidade analítica

Matriz	Material	Fabricante
Vegetal	Hay Powder (V-10)	IAEA ¹
	Tea leaves (INCT-TL-1)	INCT ²
	Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2)	INCT
	White Cabbage (BCR 679)	IRMM ³
Geológica	Montana Soil (SRM 2711)	NIST ⁴
	Soil (Soil-7)	IAEA

¹ IAEA - International Atomic Energy Agency, Áustria

² INCT - Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Polônia

³ IRMM - Institute for Reference Materials and Measurements, Bélgica

⁴ NIST - National Institute of Standards & Technology, Estados Unidos

3.5 Delineamento experimental

3.5.1 Controle da qualidade do procedimento analítico

Exatidão dos resultados obtidos

A avaliação da exatidão alcançada na determinação de elementos químicos nas sementes, na polpa e nos solos foi realizada a partir do cálculo do índice En (*En-score*) para as diversas porções de materiais de referência analisadas, conforme a Equação 3.1:

$$En = \frac{(x - \hat{X})}{\sqrt{I_x^2 + I_{\hat{X}}^2}} \quad (3.1)$$

onde

x = resultado obtido (mg kg^{-1})

$\hat{X}$ = valor de referência extraído do certificado (mg kg^{-1})

I_x = incerteza expandida do resultado obtido, 95% de confiança

$I_{\hat{X}}$ = incerteza expandida do valor de referência, 95% de confiança

Esse cálculo envolve a combinação dos quadrados das incertezas expandidas do resultado e do valor certificado, sendo convenientemente empregado para a comparação dos dados obtidos com aqueles constantes nos certificados. Os valores de *En-score* considerados satisfatórios estão entre -1 e 1.

Reprodutibilidade no decorrer dos experimentos

O Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (ISO VIM) define a reprodutibilidade como “o grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando efetuadas sob condições variadas de medição” (INMETRO, 2007). A edição atual do VIM adicionou o conceito de condição de medição na definição de reprodutibilidade, incluindo diferentes localidades, operadores, sistemas de

medição e medições em replicata no mesmo objeto ou similar (BIPM, 2008). A reprodutibilidade permite a indicação de possíveis erros ocasionados por condições analíticas que variem ao longo do tempo, tais como parâmetros ambientais, analista, estabilidade do equipamento, entre várias outras.

A realização dos experimentos compreendeu o período entre janeiro de 2007 e fevereiro de 2008, portanto é importante conhecer a reprodutibilidade dos resultados ao longo dos experimentos para garantir que os dados obtidos em diferentes épocas são comparáveis. A reprodutibilidade foi avaliada a partir de 11 repetições do material de referência *Hay Powder* (IAEA V-10) e 7 repetições do material de referência *White Cabbage* (BCR 679), realizadas no decorrer dos diversos experimentos. Valores individuais de concentração obtidos para cada elemento químico determinado nos materiais de referência foram comparados com os valores médios obtidos de todas as repetições, levando-se em consideração as respectivas incertezas expandidas. Resultados satisfatórios são aqueles em que os desvios dos resultados em relação ao valor médio sejam compatíveis com as respectivas incertezas expandidas.

3.5.2 Representatividade amostral

A coleta de amostras requer que seja estabelecido um plano de amostragem. A representatividade de um conjunto de amostras é diretamente proporcional ao número de amostras coletadas no campo. A análise de um grande número de amostras bem como a análise de várias repetições da amostra de interesse nem sempre é possível por razões econômicas. A amostra de campo a ser submetida à INAA, antes de ser considerada amostra laboratorial, deve passar por diferentes processos como redução do tamanho de partículas e homogeneização. O uso de equipamentos para a realização de tais procedimentos pode representar fontes de contaminação com metais presentes nos materiais de moagem. Quando os analitos estão uniformemente distribuídos na matriz, a amostra é considerada homogênea e os resultados analíticos são independentes do seu tamanho. Normalmente, os erros ocorridos durante a amostragem em nível de campo têm

maior impacto na falta de representatividade de um resultado analítico que os erros e incertezas dos passos subseqüentes. De acordo com Kratochvil, Wallace e Taylor (1984) e Crosby et al. (1997), aproximadamente 2/3 das incertezas atribuídas ao resultado de uma análise provêm da etapa de amostragem. Além disso, os erros de amostragem não podem ser detectados pela análise de padrões e materiais de referência (KRATOCHVIL; WALLACE; TAYLOR, 1984; CROSBY et al., 1997; PRICHARD, 1997).

O foco principal desse estudo foi a amostragem, a eficiência do preparo e a homogeneização das amostras de tomates.

Dimensionamento amostral

Os cálculos de dimensionamento amostral foram realizados utilizando-se da Equação 3.2, adaptada de Cochran (1977). O objetivo foi estimar, para cada elemento de interesse, o número mínimo de amostras a serem coletadas no campo (tamanho amostral) necessário para alcançar um desvio padrão da média aceitável, de modo a obter valores de concentração representativos. A equação proposta por Cochran (1977) requer que o analista defina, a priori, o desvio máximo aceitável para a estimativa da média.

$$n = \left(\frac{tS}{D} \right)^2 \quad (3.2)$$

onde

n = número de amostras

t = valor “t” de Student (n-1 graus de liberdade e um nível de confiança específico)

S = desvio padrão

D = desvio permitido pelo analista

O cálculo de representatividade foi realizado com as 12 amostras de tomates da cultivar AP 533 coletadas na propriedade que adota o sistema orgânico localizada no município de Borborema. Para verificar se a porção analítica foi representativa em relação à amostra, foram analisadas várias repetições de uma mesma amostra permitindo avaliar o grau de homogeneidade (variabilidade intra-amostral). Escolheu-se uma amostra aleatoriamente e dela foram retiradas 12 subamostras para análise. O preparo das amostras seguiu o procedimento descrito na subseção 3.3.1 e o procedimento analítico para a INAA foi realizado conforme descrito na subseção 3.4.

Z-scores

Valores de *z-scores* foram obtidos para avaliar a homogeneidade do lote de tomate amostrado, representado pelas 12 amostras coletadas no campo, e a repetitividade do método por meio das 12 porções analíticas de uma mesma amostra. O método dos *z-scores* permite que sejam avaliados as tendências e os desvios dos resultados (THOMPSON; WOOD, 1993; HUND; MASSART; SMEYERS-VERBEKE, 2000; THOMPSON, 2000). Os valores de *z-scores* foram calculados pela Equação 3.3:

$$z = \frac{(x - X)}{\sigma} \quad (3.3)$$

onde

z = valor z

x = resultado de cada medição de concentração de elementos químicos

X = estimativa do melhor resultado do conjunto de resultados; neste estudo considerou-se a mediana

σ = desvio padrão considerado ideal

Se $\bar{X}$ e s fornecerem boas estimativas da população e a distribuição for normal, então z será aproximadamente normalmente distribuído, com média zero e desvio padrão 1. Nestas condições, é esperado que 68% dos z -scores fiquem dentro do intervalo $-1 < z < 1$, 95% dentro do intervalo $-2 < z < 2$ e 99,7% dentro do intervalo $-3 < z < 3$ (THOMPSON; WOOD, 1993; BARROS-NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2001). É possível, portanto, fazer a seguinte classificação baseada no resultado de z :

se $|z| \leq 2$, o resultado é considerado satisfatório

se $2 < |z| < 3$, o resultado é considerado questionável

se $|z| \geq 3$, o resultado é considerado insatisfatório

Intervalo de confiança

Intervalos de confiança para a média foram calculados a partir da Equação 3.4:

$$\bar{X} - t_{\alpha/2, n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + t_{\alpha/2, n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.4)$$

onde

$\bar{X}$ = estimativa da média

t = valor “t” de Student com $n-1$ graus de liberdade e ao nível de confiança especificado

s = estimativa do desvio padrão

n = tamanho amostral

μ = média da população

O intervalo de confiança é interpretado como uma faixa de valores onde há uma probabilidade de 100 (1 - α) % de que o valor da média populacional ali esteja contido.

3.5.3 Determinação de elementos químicos nos solos

O solo em que as plantas de tomates são cultivadas é bastante alterado em função do manejo requerido para um bom desenvolvimento da cultura, tanto no sistema de cultivo orgânico quanto no convencional. As plantas apresentam sistema radicular superficial, de no máximo 60 cm de profundidade e são cultivadas em canteiros formados com o próprio solo misturados com fertilizantes de acordo com o manejo de cada sistema de cultivo. Esta prática contribui para uma descaracterização superficial do solo, sendo as plantas cultivadas praticamente em um substrato bastante modificado. Devido ao manejo diferenciado entre os sistemas de produção orgânico e convencional, foram coletadas amostras de solo para avaliação da composição química de modo a averiguar se há correlação entre concentrações dos elementos químicos presentes no solo e nos tomates. O procedimento de coleta e o preparo das amostras foram anteriormente descritos nas subseções 3.2.2 e 3.3.3, respectivamente. As amostras foram submetidas à INAA para a determinação de elementos químicos, conforme descrito na subseção 3.4.

3.5.4 Determinação de elementos químicos em tomates verdes maduros e rosados

Sabe-se que durante o amadurecimento dos frutos ocorrem modificações bioquímicas e fisiológicas resultando na mudança de cor, sabor, textura, aroma e compostos orgânicos. Entretanto, poucos estudos têm sido relatados a respeito do comportamento dos minerais. Se a amostragem é realizada com frutos no mesmo estágio de maturação, a comparabilidade dos resultados é garantida. Na prática, esta condição nem sempre é possível de ser preenchida, uma vez que o amadurecimento dos frutos na planta não é uniforme. Nesse contexto, foi avaliado o efeito de dois estádios de amadurecimento na composição química dos tomates. Para esse estudo, foram utilizadas as amostras de tomates da cultivar Colibri, coletadas na propriedade que adota o sistema de cultivo orgânico, situada na cidade de Indaiatuba. Em cada planta amostrada, foram coletados 4 frutos no estágio verde maduro e 4 frutos no estágio de maturação rosado, de acordo com a classificação estabelecida pela legislação brasileira (Figura 3.10). O preparo das amostras

seguiu o procedimento descrito na subseção 3.3.1. Ao final do preparo, as amostras foram encaminhadas à INAA para a determinação dos elementos químicos.

Figura 3.10 Frutos da cultivar Colibri amostrados nos estádios de maturação rosado e verde maduro

3.5.5 Determinação de elementos químicos na polpa de tomate

A composição dos tomates pode ser influenciada por uma série de fatores desde as características genéticas das cultivares até as condições de produção. Três cultivares de tomates pertencentes a diferentes grupos (agroindustrial, italiano e salada) foram selecionadas para o estudo da composição quanto aos elementos químicos determinados pela INAA. Tomates provenientes de sistema orgânico foram incluídos no estudo em função da significativa expansão das áreas cultivadas no Brasil nos últimos anos, além da participação expressiva desse setor de alimentos no mercado mundial. O preparo das amostras seguiu o procedimento descrito na subseção 3.3.1. Ao final do preparo as amostras foram submetidas à INAA para a determinação dos elementos químicos.

3.5.6 Determinação de elementos químicos nas sementes de tomate

As sementes de tomates são ricas em proteínas, carboidratos, lipídeos e minerais. As indústrias de processamento normalmente descartam as sementes dando pouca importância ao seu conteúdo nutricional. Como citado anteriormente na subseção 2.1.2, alguns trabalhos mencionam o uso de sementes de tomates na alimentação animal devido

ao seu conteúdo nutricional. Nesse contexto, sementes de tomates das cultivares AP 533, Colibri e T-92, produzidos pelo sistemas convencional e orgânico foram separadas da polpa e analisadas para averiguar a composição química.

As sementes foram separadas da polpa conforme procedimento descrito na subseção 3.3.2 e submetidas à INAA para a determinação dos elementos químicos.

3.6 Delineamento estatístico

Análises estatísticas de caráter univariado foram realizadas para cada variável (elemento) considerada independentemente, e multivariado considerando os elementos simultaneamente. Para a realização dos testes foi empregado o pacote estatístico *Statistical Analysis System* (SAS INSTITUTE, 1996).

3.6.1 Análise univariada

A partir do procedimento UNIVARIATE do SAS, aplicou-se o teste t para dados pareados, de modo a avaliar as diferenças entre as concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras de tomates da cultivar Colibri coletados em dois estádios de maturação (verde maduro e rosado).

A análise de variância foi empregada com realização de teste de comparação múltipla entre médias pelo teste de Tukey a partir do procedimento GLM do SAS. A análise foi realizada para cada elemento independente, para testar a hipótese de igualdade de composição química das polpas e sementes de tomates analisadas nos diferentes grupos de amostras.

3.6.2 Análise multivariada

As técnicas multivariadas compreenderam a utilização da análise de componentes principais (PCA) e da análise de agrupamentos (*cluster analysis*) com visualização gráfica por meio de dendrogramas. A análise de componentes principais é uma técnica multivariada que examina relações entre um certo número de variáveis quantitativas. A PCA tem por

objetivos reduzir a dimensão original de um conjunto de dados buscando preservar sua estrutura e facilitar a interpretação das análises realizadas. O procedimento matemático envolvido transforma um número de variáveis possivelmente correlacionadas em um número menor de variáveis não-correlacionadas, chamadas componentes principais. O primeiro componente responde pela maior proporção da variabilidade possível e cada componente subsequente tem a maior proporção da variabilidade remanescente possível, sendo não-correlacionado com o componente anteriormente definido.

A técnica classificatória multivariada da análise de agrupamentos é utilizada para explorar as similaridades entre indivíduos, definindo-os em grupos. Para a realização da análise de agrupamentos, foram utilizados os componentes principais responsáveis pela maior proporção da informação. Os autovalores (*eigenvalues*) foram utilizados para a seleção dos componentes segundo o critério $\lambda \geq 1$. O algoritmo empregado para o agrupamento hierárquico baseou-se no método de agrupamento unweighted pair-group average (UPGMA). Para representar o agrupamento hierárquico foi utilizado o dendrograma, que é a forma gráfica mais comumente empregada, construído a partir do programa STATSOFT Inc. (1996).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Controle da qualidade do procedimento analítico

4.1.1 Exatidão dos resultados para materiais de referência de matriz vegetal

A análise dos materiais de referência permitiu avaliar a qualidade do procedimento analítico quanto à exatidão dos resultados obtidos, por meio do cálculo dos *En*-scores. Para permitir uma avaliação geral da exatidão dos resultados, foram calculados *En*-scores utilizando-se da média das concentrações de cada elemento químico, obtidas a partir das diversas repetições realizadas para cada material.

A Figura 4.1 apresenta os valores de *En* para os materiais vegetais *Hay Powder* (V-10) e *Mixed Polish Herbs* (INCT-MPH-2). Os valores obtidos para o *Hay Powder* são provenientes de 11 repetições, enquanto para o *Mixed Polish Herbs* resultam de 7 repetições. Cabe ressaltar que essas repetições foram realizadas ao longo dos experimentos no período de janeiro de 2007 a fevereiro de 2008.

Figura 4.1 *En*-scores calculados a partir da média das concentrações de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sr e Zn obtidas nos materiais de referência *Mixed Polish Herbs* (INCT-MPH-2) e *Hay Powder* (IAEA-V10)

Os resultados de *En* apresentados na Figura 4.1 para os materiais *Hay Powder* e *Mixed Polish Herbs* são considerados satisfatórios, uma vez que os valores estão todos dentro das faixas admissíveis entre -1 e 1. Para o material *Mixed Polish Herbs*, observou-se

que os valores de En para 6 dos 11 elementos químicos determinados apresentaram valores positivos, enquanto 5 apresentaram valores negativos. De maneira geral, esses resultados estão uniformemente distribuídos para esse material de referência, não sendo notada qualquer tendência. Por outro lado, a maioria dos valores de En obtidos para o material *Hay Powder* apresentaram-se positivos, o que representa que as concentrações para esses elementos foram maiores do que as concentrações constantes no certificado, embora perfeitamente dentro dos intervalos de confiança. Essa pequena tendência pode estar associada à correção da umidade para esse material.

4.1.2 Exatidão dos resultados para materiais de referência de matriz geológica

A Figura 4.2 apresenta os valores de En para os materiais de referência *Montana Soil* (SRM 2711) e *Soil 7*, referentes a 3 e 4 repetições, respectivamente, obtidas ao longo dos experimentos no período de fevereiro de 2007 a janeiro de 2008. Os valores de En obtidos para os elementos químicos determinados nos materiais de referência de origem geológica também permitiram demonstrar a qualidade dos resultados obtidos, uma vez que esses valores encontram-se dentro da faixa -1 e 1, considerada satisfatória.

Nota-se uma distribuição relativamente equitativa de valores En positivos e negativos para ambos os materiais de referência geológicos, indicando não haver qualquer tendência geral de resultados menores ou maiores do que os valores certificados. No caso dos materiais geológicos, a umidade é menor que 1%, o que é insuficiente para causar desvios perceptíveis.

Ainda na Figura 4.2, é interessante notar que há um alinhamento de pontos ao longo de uma reta imaginária com inclinação de 45 graus. Esse alinhamento mostra que, para vários elementos, observou-se En aproximadamente igual em ambos os materiais. Revela-se, assim, a existência de pequenos desvios sistemáticos na determinação desses elementos em matriz geológica, ainda que os desvios sejam plenamente cobertos pelas incertezas. Considerando-se os dois extremos, há tendência de obter resultados maiores que os valores certificados para Sr e menores para Ca.

Figura 4.2 *En-scores* calculados a partir da média das concentrações de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sr e Zn obtidas nos materiais de referência *Montana Soil* (SRM 2711) e *Soil 7*

4.1.3 Reprodutibilidade no decorrer dos experimentos

A Figura 4.3 apresenta valores individuais de concentração (mg kg^{-1}) e respectivas incertezas expandidas dos elementos Ca, Fe, K, Na, Rb e Zn determinados nos materiais de referência *Hay Powder* (V-10) e *White Cabbage* (BCR 679), comparados aos valores médios e um intervalo de dois desvios padrão. A reprodutibilidade foi avaliada a partir de 11 repetições do *Hay Powder* e 7 repetições do *White Cabbage*. Houve preocupação em tomar elementos químicos que apresentassem diferentes concentrações.

Pelos gráficos construídos para os seis elementos químicos (Figura 4.3), pode-se observar que os desvios foram baixos, na maioria menores do que 5%. Em ambos os materiais de referência, Ca e Fe apresentaram as maiores variações entre as concentrações obtidas. É importante destacar que todos os pontos se encontram nos intervalos definidos por ± 2 desvios padrão.

Figura 4.3 Concentrações (mg kg^{-1}) dos elementos químicos determinados nos materiais de referência *Hay Powder* ($n=11$) e *White Cabbage* ($n=7$) ao longo dos experimentos, comparadas aos valores médios e dois desvios padrão. As barras de erro indicam a incerteza expandida

Considerando-se a incerteza analítica, resultados satisfatórios são aqueles em que os desvios em relação ao valor médio são menores do que as respectivas incertezas expandidas, ou seja, ocorre sobreposição entre a barra de erro e a linha que representa o valor médio. Para o material de referência *Hay Powder*, alguns valores não satisfatórios foram observados para Ca, Fe, K, Na e Zn, enquanto para o material *White Cabbage* apenas Ca apresentou um valor não satisfatório. Entretanto, em todos os casos, as diferenças podem ser consideradas pequenas, talvez até resultantes de incertezas subestimadas, como parece ser o caso do valor de Na na repetição 10 do material *Hay Powder*.

De maneira geral, os resultados das concentrações dos elementos químicos determinados nos materiais de referência no decorrer dos experimentos permitem assegurar a comparabilidade dos resultados, mesmo considerando o extenso período de tempo entre o primeiro e o último lote de amostras, de janeiro de 2007 a fevereiro de 2008. Embora existam alguns valores ligeiramente discrepantes, nenhuma tendência foi observada, considerando-se, portanto, que as variações notadas foram totalmente casuais.

4.2 Representatividade amostral

Os resultados de concentração e respectivas incertezas analíticas dos elementos químicos determinados nas 12 amostras de tomate são apresentados na Tabela 4.1, juntamente com a média, o coeficiente de variação (CV%) e o tamanho amostral.

Tabela 4.1 - Concentrações (mg kg⁻¹ expressas em base seca) e incertezas analíticas (%) dos elementos químicos determinados nas 12 amostras de tomate, juntamente com média, coeficiente de variação (CV%) e tamanho amostral

Amostra	Elemento										
	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
A01	6,7	1900	0,39	0,17	43	46700	0,13	420	51	16	38
	5	8	4	7	5	3	11	5	4	16	3
A02	5,9	1790	0,31	0,09	40	46350	0,12	380	52	16	36
	5	8	5	7	4	4	11	4	4	23	3
A03	7,7	2250	0,39	0,15	46	52700	0,14	420	56	18	33
	5	7	5	7	4	4	11	5	4	16	3
A04	6,4	2010	0,32	0,15	32	42400	0,15	390	59	17	36
	5	7	4	7	5	4	9	4	5	12	4
A05	5,5	1910	0,31	0,09	37	46900	0,12	340	50	17	32
	5	8	5	8	4	4	9	4	5	14	3
A06	5,9	2300	0,31	0,09	26	44400	0,08	530	51	17	32
	5	9	4	8	7	3	12	4	4	12	3
A07	8,4	1900	0,32	0,16	24	46700	0,14	360	49	16	40
	5	9	5	8	6	4	10	4	5	16	3
A08	6,6	2390	0,30	0,13	34	48600	0,16	360	78	19	30
	5	9	5	7	4	3	9	4	5	11	4
A09	5,5	2030	0,31	0,14	24	38900	0,12	360	36	16	36
	5	8	4	7	6	3	10	4	4	15	3
A10	6,2	1700	0,35	0,13	38	46400	0,10	460	48	15	41
	5	10	5	7	5	4	10	5	4	20	3
A11	7,5	2090	0,34	0,18	29	37800	0,16	320	45	19	37
	5	8	5	7	5	4	9	5	5	14	3
A12	8,2	2120	0,40	0,13	30	43400	0,11	370	44	19	44
	5	8	4	8	5	4	10	4	4	13	3
Média	6,7	2030	0,34	0,13	34	45120	0,13	390	52	17	36
CV%	15	10	11	23	22	9	19	15	20	8	11
Tamanho amostral*	5	2	3	12	10	2	9	5	9	1	3

* nível de confiança de 95% e 15% de erro para a média

Considerando-se 15% o erro máximo da média aceitável pelo analista, o número de amostras necessárias para representar o tomate no campo foi inferior a 12. Verificou-se que, para 7 dos 11 elementos químicos determinados, seriam necessárias apenas 5 amostras para que o lote fosse representativo. O número de amostras requerido foi considerado adequado para as condições de análise por INAA. De acordo com a teoria de Horwitz, quanto maior a concentração de um elemento na amostra, menor a variabilidade dos resultados (THOMPSON, 2000; ALBERT; HORWITZ, 1997). Entretanto, foram observadas variações significativas nos valores de concentrações entre as amostras analisadas para a maioria dos elementos químicos. Para K, foram obtidos valores entre 37800 mg kg^{-1} a 52700 mg kg^{-1} . Os maiores coeficientes de variação foram observados para Cs (23%), Fe (22%), Rb (20%) e La (19%). De fato, as concentrações de Cs nas amostras variaram entre $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ a $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$, o que justificaria o elevado coeficiente de variação para esse elemento, segundo a teoria de Horwitz. Porém, situação semelhante ocorreu para Fe, com valores entre 24 mg kg^{-1} a 46 mg kg^{-1} . A faixa de concentração para Rb situou-se entre 35 mg kg^{-1} e 78 mg kg^{-1} . Variações nas concentrações também foram observadas para La, entretanto, as incertezas analíticas obtidas para esse elemento foram altas, o que pode contribuir para aumentar o coeficiente de variação.

Gráficos dos *z-scores* para as 12 amostras analisadas foram construídos para averiguar a tendência e os desvios dos resultados (Figura 4.4). Foram observados valores de *z-score* fora do limite de controle (entre -2 e 2) para Co, K, La, Na, Rb e Sr em ao menos uma amostra, sendo considerados questionáveis. Valores fora do limite de controle podem ser indicativos de *outliers*. A amostra A12 apresentou valor $z = 2,3$ para Co, o que indica que a concentração deste elemento está fora do limite de controle entre -2 e 2. Com relação ao K, foi observado valor z fora do limite para a amostra A11 ($z = -2,1$). A amostra A06 apresentou valores de *z-scores* fora do limite de controle para La ($z = -2,05$) e Na ($z = 2,6$). A concentração de La na amostra A06 está 38% abaixo da média, enquanto a concentração de Na está 36% acima da média, contribuindo para a obtenção de *z-scores* fora do limite de controle.

Figura 4.4 z-scores das concentrações (mg kg^{-1}) dos elementos químicos determinados nas 12 amostras de tomates

Valores de *z-scores* fora da faixa considerada satisfatória também foram observados para a amostra A08 com relação a Rb ($z = 2,7$) e Sr ($z = 2,1$). Assim, as concentrações de Rb e Sr estão, respectivamente, 50% e 12% acima da média.

As variações observadas nas concentrações para cada elemento entre as 12 amostras sugerem que o tomate é um material heterogêneo no campo. Características inerentes ao sistema de produção e à planta podem influenciar essas variações. O tomateiro é cultivado como cultura anual, apresentando raízes superficiais. Como consequência, o volume de solo explorado pelo sistema radicular é pequeno, restrito a uma estreita camada superficial. Além disso, o solo em que as plantas são cultivadas é bastante modificado para a formação do canteiro, resultando em que variações na composição ou distribuição dos fertilizantes tenham influência na composição dos frutos. Outros fatores que podem influenciar a composição química dos frutos são o estágio de maturação e o tamanho dos frutos, uma vez que é difícil garantir que todos os frutos sejam colhidos em condições idênticas. Na subseção 4.3, será dada atenção especial à influência do estágio de maturação na composição química dos frutos. Importante frisar que a elevada susceptibilidade da planta ao ataque de pragas e doenças alterar o seu comportamento fisiológico e, conseqüentemente, a composição dos frutos.

A amostra deve ser representativa em relação à população, neste estudo denotada pelos tomates no ponto de colheita na época de coleta das amostras, enquanto a porção analítica deve ser representativa em relação à amostra. A representatividade da porção analítica é avaliada pela variabilidade intra-amstral. A variabilidade intra-amstral é associada às etapas de preparação de amostras, como liofilização, redução granulométrica, homogeneização, além da quantificação da massa, determinação da umidade e precisão do método analítico. Os resultados da análise das 12 subamostras utilizadas para se estimar a variabilidade intra-amstral são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Concentrações (mg kg^{-1}) e incertezas analíticas (%) dos elementos químicos de 12 subamostras de tomate juntamente com média, coeficiente de variação (CV%) e intervalo de confiança (95% de confiança)

Amostra	Elemento										
	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
R01	6,5 5	2105 9	0,32 4	0,15 7	31 4	42700 3	0,17 11	398 4	59 4	19 13	37 3
R02	6,4 5	2105 7	0,33 4	0,16 7	33 5	41900 4	0,15 9	391 4	59 5	16 13	36 3
R03	6,6 5	2090 8	0,33 5	0,15 7	33 4	42600 4	0,15 9	397 4	61 5	18 23	37 3
R04	6,4 5	2010 9	0,32 5	0,15 7	32 7	42400 4	0,16 10	397 5	62 5	16 14	37 3
R05	6,4 5	2060 7	0,32 4	0,15 7	32 5	42300 4	0,15 9	386 4	60 5	17 12	36 4
R06	6,5 5	2105 8	0,32 5	0,15 7	30 5	41900 3	0,16 8	388 4	58 5	17 13	36 4
R07	6,4 5	2030 8	0,32 5	0,15 7	34 3	42000 4	0,16 9	390 4	60 5	17 12	36 3
R08	6,4 5	2070 10	0,32 5	0,15 7	32 5	42400 4	0,16 11	390 5	60 5	16 15	37 4
R09	6,4 5	2010 9	0,32 5	0,15 7	31 5	41600 4	0,16 8	388 4	58 5	15 17	36 4
R10	6,3 5	2115 11	0,33 6	0,16 7	30 5	42200 4	0,16 8	393 4	58 4	16 11	37 4
R11	6,5 5	2180 8	0,32 5	0,16 7	31 5	42300 3	0,15 9	391 4	60 5	16 13	38 4
R12	6,3 5	2080 9	0,31 4	0,15 7	30 6	41900 3	0,16 7	386 5	58 5	17 13	36 5
Média	6	2080	0,32	0,15	31,5	42190	0,16	391	59	17	36
CV%	1,2	2,4	1,6	2,2	4,0	0,8	4,2	1,0	1,7	5,4	2,0
IC _{95%}	± 0,05	± 29	± 0,003	± 0,002	± 0,7	± 210	± 0,004	± 2,4	± 0,6	± 0,5	± 0,4

Os coeficientes de variação foram inferiores a 5% para os elementos químicos determinados, exceto para Sr (5,4%). Os intervalos de confiança calculados para a média com 95% de confiança foram bastante estreitos, indicando que os procedimentos adotados para a análise foram adequados. Os coeficientes de variação obtidos para Cs (2,2%), Fe (4,0%), La (4,2%) e Rb (1,7%) nas 12 subamostras foram baixos quando comparados aos valores obtidos nas 12 amostras analisadas (Tabela 4.1), sugerindo que a maior parte da variação entre as concentrações desses elementos se deve a variabilidade natural das amostras no campo.

Os gráficos de z-scores apresentados na Figura 4.5 mostram que os resultados das concentrações de todos os elementos químicos, para todas as subamostras analisadas, produziram valores de z dentro da faixa de limite de 95% de confiança, ou seja entre -2 e 2, exceto para a concentração de Rb na repetição R04, em que o valor z foi igual a 2,1. Mesmo assim, esse valor foi apenas 3,4% acima da média.

Figura 4.5 z-scores das concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos químicos das 12 repetições analíticas de uma mesma amostra de tomate

A Figura 4.6 apresenta gráficos de barra com os coeficientes de variação (CV%) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate, permitindo comparar as variabilidades inter e intra-amostrais. De fato, os coeficientes de variação obtidos para as 12 subamostras analisadas são menores em relação aos coeficientes de variação obtidos nas 12 amostras de tomate, indicando a precisão do método analítico empregado. Descontando-se a variabilidade intra-amostrais da variabilidade inter-amostrais tem-se a estimativa da variabilidade real das amostras de tomate coletadas no campo. Os elementos Cs, Fe, La e Rb apresentaram variabilidade de 21%, 17%, 15% e 18%, respectivamente, indicando que estes elementos são os mais heterogeneamente distribuídos. No entanto, Sr foi considerado o mais homogeneamente distribuído, com aproximadamente 3% de variabilidade.

Figura 4.6 Coeficientes de variação (CV%) de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sr e Zn para as 12 amostras (variabilidade inter-amstral) e para as 12 subamostras (variabilidade intra-amstral) de tomate

4.3 Determinação de elementos químicos em tomates verdes maduros e rosados

O estágio de desenvolvimento dos frutos na colheita é um dos principais fatores que determinam a qualidade dos tomates, uma vez que ocorrem importantes mudanças na quantidade de nutrientes durante o amadurecimento. Existe vasta literatura relatando mudanças com relação aos compostos orgânicos durante o amadurecimento dos frutos. Sabe-se, por exemplo, que os carotenóides, principalmente o licopeno, aumentam continuamente até o completo amadurecimento do fruto (DORAIS; EHRET; PAPADOPOULOS, 2008). Porém, estudos que relatam as mudanças ocorridas na composição inorgânica, como a concentração de minerais, durante o processo de amadurecimento são escassos. Os elementos químicos têm um importante papel nas quantidades de nutrientes dos frutos de tomate. Segundo Alvarenga (2004), a concentração de ácido áscorbico nos frutos aumenta quando ocorre aumento de Ca. Lester (2006) cita que o aumento de B, Cu, K, Mg, Mn e Zn contribui para aumentar a concentração de β caroteno, enquanto o aumento de B, N e P contribui para incrementar as concentrações de vitaminas do complexo B.

Considerando que até o momento da retirada do tomate ocorre translocação de nutrientes entre a planta e o fruto, a concentração de alguns elementos químicos pode se alterar com a transição entre os estádios de maturação. Neste estudo, a composição de tomates quanto à determinação de elementos químicos foi avaliada em frutos nos estádios de maturação verde maduro e rosado. Os tomates pertencem à cultivar Colibri, produzidos no sistema de cultivo orgânico. Os resultados das concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras são apresentados na Tabela 4.3, juntamente com a média, o coeficiente de variação (CV%) e o intervalo de confiança em nível 95%. Análise estatística univariada foi aplicada aos valores de concentração dos elementos químicos determinados a fim de se testar a hipótese de igualdade de composição química entre os tomates verdes maduros e rosados. Para atender aos requisitos da análise estatística, os desvios entre as médias pareadas foram submetidos ao teste de Shapiro Wilk para a verificação da normalidade. As diferenças obtidas entre as concentrações dos elementos químicos foram avaliadas por meio do teste t para dados pareados a partir do procedimento UNIVARIATE do SAS (SAS INSTITUTE, 1996).

Tabela 4.3 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹ expressas em base seca) dos elementos químicos determinados nas amostras de tomate orgânico Colibri, nos estádios de maturação rosado (R) e verde maduro (VM)

Amostra	Br		Ca		Co		Cs		Fe		K		Na		Rb		Sr		Zn	
	R	VM	R	VM	R	VM	R	VM	R	VM	R	VM	R	VM	R	VM	R	VM	R	VM
A01	2,3	2,80	1480	1380	0,033	0,030	0,010	0,011	29	21,4	29800	28700	112	95	31	28	12	12	27,1	33
	0,2	0,16	115	140	0,003	0,003	0,004	0,003	2	1,5	2800	1300	9	4	2	3	2	3	1,0	3
A02	4,3	3,2	1830	1460	0,034	0,021	0,0095	0,011	28	25	33000	30200	129	101	52	40	16	13	27,7	33
	0,3	0,2	130	130	0,003	0,002	0,0034	0,004	2	2	3200	1000	11	4	3	4	2	3	1,0	3
A03	4,7	5,2	1980	1420	0,032	0,026	0,010	0,007	30	24,7	36700	33900	119	117	42	39	17	12	29,2	35
	0,3	0,3	120	130	0,004	0,002	0,004	0,004	2	1,4	2900	1600	9	4	2	4	2	5	1,1	3
A04	4,1	5,0	1950	1340	0,036	0,030	0,009	0,013	30	20,7	36700	31200	111	100	45	39	17	12	33,5	38
	0,3	0,3	135	120	0,003	0,004	0,003	0,005	2	1,6	5400	1000	7	4	2	5	3	2	1,1	2
A05	2,6	2,28	2370	1475	0,035	0,035	0,008	0,010	25	22,7	37200	34300	119	115	34	31	23	16	33,0	26
	0,2	0,14	150	130	0,002	0,003	0,003	0,004	2	1,5	4000	1100	9	5	2	3	3	2	1,3	2
A06	3,0	3,4	1900	1390	0,026	0,036	0,014	0,013	29,2	23,2	30900	33700	110	113	45	40	15,0	10	30,5	28
	0,2	0,2	130	115	0,003	0,003	0,006	0,003	1,6	1,6	2300	1200	10	5	2	4	1,5	2	1,0	3
A07	3,6	3,4	2150	1520	0,034	0,032	0,012	0,012	64	26,2	40800	34800	133	123	39	34	15	13	37,1	38
	0,2	0,2	140	170	0,002	0,003	0,004	0,004	3	1,6	3400	1100	10	5	2	3	2	4	1,3	4
A08	4,5	3,3	2050	1220	0,021	0,023	0,009	0,009	22	24	31100	34700	107	106	34	36	16	12	34,7	30
	0,3	0,2	160	120	0,003	0,003	0,004	0,003	2	2	2400	1100	9	4	2	4	4	6	1,3	3
A09	3,4	4,7	1980	1430	0,037	0,032	0,009	0,014	34	22,1	34900	33400	111	113	43	46	16	10	31,2	29
	0,2	0,3	160	130	0,003	0,003	0,004	0,007	2	1,5	3600	1100	9	5	2	5	2	2	1,0	3
A10	3,3	4,0	2060	1465	0,039	0,034	0,013	0,012	30	23	37700	30900	121	100	43	36	17	11	39,0	32
	0,2	0,2	130	120	0,003	0,003	0,006	0,004	2	2	3500	1100	7	5	2	3	2	7	1,5	3
A11	2,3	2,33	2090	1160	0,034	0,034	0,010	0,013	26,2	23,6	34700	31700	114	101	36	31	17	12	34,6	30
	0,2	0,14	140	100	0,004	0,003	0,003	0,005	1,5	1,5	3100	1000	11	4	2	4	2	2	1,2	2
A12	2,3	2,60	1970	1480	0,041	0,024	0,010	0,014	27	21,2	34700	30300	119	110	33	30	20	14	29,2	28
	0,2	0,16	140	160	0,003	0,003	0,004	0,003	2	1,5	3700	1400	6	4	2	3	2	2	1,0	3
Média	3,4	3,5	1980	1400	0,034	0,030	0,010	0,012	31,2	23,2	34800	32300	117	108	39,7	35,9	17	12	32,2	31
CV%	26	29	11	8	16	17	16	17	34	7	9	6	7	8	16	15	17	13	11	10
IC*	± 0,5	± 0,6	± 120	± 65	± 0,003	± 0,003	± 0,0010	± 0,0012	± 6,4	± 1,0	± 1900	± 1220	± 5	± 5	± 3,6	± 3,1	± 1,6	± 1,0	± 2,2	± 1,9

* nível de confiança de 95%

Os valores de probabilidade obtidos no teste t de Student para dados pareados (Tabela 4.4) indicam que, em nível de 95% de confiança, houve diferenças significativas entre as concentrações dos elementos Ca, K, Na, Rb e Sr das amostras de tomates verdes e rosados. O teste de Shapiro-Wilk rejeitou a hipótese de normalidade para Fe. Desse modo, foi utilizado o teste dos sinais (Sign Test) não paramétrico, sendo o resultado significativo ($P \geq M$ 0,006) em nível de 95% de confiança. O não atendimento da normalidade para Fe deve-se ao resultado da amostra A07 pertencente ao grupo de tomate rosado, que é duas vezes superior à média. Este tipo de problema pode ser devido a um *outlier* ou a uma contaminação da amostra, uma vez que a discrepância foi observada unicamente para essa amostra.

Tabela 4.4 - Valores de probabilidade do teste t e do teste de Shapiro-Wilk (Normalidade) para dados pareados das concentrações dos elementos químicos das amostras analisadas

Elemento	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sr	Zn
$P > T^1$	0,48	0,0001	0,08	0,70	0,006*	0,02	0,008	0,004	0,0001	0,52
	ns	++	ns	ns	++	+	++	++	++	ns
$P < W^2$	0,54	0,46	0,55	0,08	0,0005	0,25	0,72	0,53	0,21	0,17

¹ probabilidade obtida no teste t de Student

² probabilidade obtida no teste de Normalidade

* probabilidade obtida no teste dos sinais (Signal Test)

ns = não significativo (95% de confiança)

+ significativo ($0,01 < \alpha < 0,05$)

++ altamente significativo ($\alpha < 0,01$)

Uma matriz de gráfico de Pearson foi construída para verificar possíveis correlações entre os elementos químicos determinados nos tomates nos dois estádios de maturação, uma vez que os elementos químicos podem estar correlacionados entre si (Tabela 4.5). A matriz de Pearson foi construída utilizando-se do procedimento CORR do SAS (SAS INSTITUTE, 1996). Com o objetivo de reduzir o efeito de escala, as concentrações dos elementos químicos foram padronizadas, uma vez que têm-se valores elevados para K e baixos para Co e Cs. Com isso, todas as variáveis passam a ter o mesmo peso. Os resultados obtidos na Tabela 4.5 mostram alta correlação entre Ca e Sr ($r = 0,85$) e Na e

K ($r = 0,74$). A correlação entre Ca e Sr é normalmente encontrada em plantas em função da similaridade química entre esses elementos (FRANÇA, 2006). Os elementos Na e K pertencem à mesma família (IA), mostrando similaridade química, o que pode ter favorecido a correlação entre eles. Correlação entre Fe e K também foi observada nos frutos. De acordo com Bakkaus et al. (2005), Fe e K apresentam o mesmo padrão de distribuição nas folhas de tomates. Fraca correlação entre os elementos Na e Sr ($r = 0,46$) e Ca e Fe ($r = 0,47$) também foi observada.

Tabela 4.5 - Matriz de correlação de Pearson para as concentrações padronizadas de elementos químicos determinados nas amostras de tomates verdes maduros e rosados. Os valores em negrito são correlações significativas em nível de 95% de confiança

Elemento	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sr	Zn
Br	1									
Ca	-0,04	1								
Co	-0,23	0,35	1							
Cs	-0,16	-0,33	-0,003	1						
Fe	0,02	0,47	0,26	-0,05	1					
K	0,11	0,60	0,50	-0,26	0,65	1				
Na	0,09	0,56	0,42	-0,19	0,59	0,74	1			
Rb	0,58	0,29	0,15	0,03	0,25	0,32	0,38	1		
Sr	-0,26	0,85	0,37	-0,39	0,20	0,52	0,46	0,04	1	
Zn	0,25	0,35	-0,05	-0,08	0,33	0,36	0,14	0,04	0,16	1

Uma matriz de gráficos de dispersão (“scatter plot”) das concentrações padronizadas de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn foi construída para a avaliação dos dados quanto à normalidade multivariada utilizando-se do procedimento INSIGHT do SAS (SAS Institute, 1996) (Figura 4.7). Foram traçadas elipses de predição em nível de 95% de confiança permitindo identificar possíveis observações fora de controle (*outliers*). De fato, fica evidenciado um ponto fora de controle para Fe que corresponde à amostra A07, do grupo rosado, sendo considerado um *outlier*.

Figura 4.7 Matriz de gráficos de dispersão para os elementos químicos determinados nos frutos rosados (●) e verdes maduros (■)

Observando-se a dispersão dos dados apresentados na Figura 4.7, os valores de Ca permitem uma clara separação entre os grupos sendo que as concentrações do grupo rosado foram maiores em relação ao grupo verde maduro. Além da observação de *outliers*, as elipses permitem verificar correlações existentes entre os elementos. De fato, as correlações observadas pelas elipses na Figura 4.7 corroboram os resultados obtidos pela matriz de Pearson (Tabela 4.5).

Respostas favoráveis foram obtidas considerando-se todas as variáveis (concentrações dos elementos químicos) simultaneamente, empregando-se a análise de componentes principais (PCA) a qual facilita a visualização da correlação entre amostras e variáveis. A Figura 4.8 mostra um gráfico de dispersão com os dois primeiros componentes principais, que respondem, respectivamente, por 39% e 17,5% da variação total, compreendendo os elementos Br, Ca, Co, Cs, Fe, Na, Rb, Sr e Zn, sendo que na ordem K, Ca, Na, Fe, e Sr foram as variáveis que tiveram maior peso no primeiro componente principal. As maiores quantidades de K no estágio de maturação mais avançado pode ser explicada pela alta mobilidade deste elemento na planta, com intensa translocação dos órgãos vegetativos para os frutos (ALVARENGA, 2004). O K tem papel importante na qualidade dos frutos e contribui para mantê-los presos firmemente às plantas durante os estádios de formação e amadurecimento. Sua deficiência implica na produção de frutos com coloração não uniforme (ALVARENGA 2004).

Figura 4.8 Gráfico de dispersão com o primeiro e o segundo componentes principais (56,5% da informação total), compreendendo Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn

Ca, Fe, K, Na e Sr foram os elementos que apresentaram diferenças significativas na análise univariada conforme já discutido. Dessa forma, uma nova PCA foi obtida a partir das concentrações apenas para esses elementos químicos. Os resultados dos dois componentes principais são apresentados na Figura 4.9, com 65,5% e 19,5% da variação total explicada. Os resultados indicaram uma melhor separação entre os grupos. Pode-se observar que o grupo verde maduro é mais uniforme com relação à distribuição das amostras, o que pode ser observado pela menor distância entre elas, indicando menor variabilidade entre as concentrações dos elementos químicos. Já o grupo rosado apresenta resultados mais dispersos, com maior variabilidade na composição química.

Figura 4.9 Gráfico de dispersão com o primeiro e o segundo componentes principais (85% da informação total), compreendendo Ca, Fe, K, Na, e Sr

Observando-se o grupo de tomate verde maduro, verificou-se a inserção de uma amostra do grupo rosado, que corresponde à amostra A01. Essa amostra apresentou concentração de Ca 25% menor em relação à média, ficando dentro da média das amostras do grupo verde. Seguido pelo K, Ca foi o elemento que teve mais peso na separação, o que pode ter contribuído para incluir a amostra A01 no grupo verde. Verificou-se ainda, no grupo rosado, que a amostra A07 não se agrupou com as demais. O isolamento desta amostra é consequência do *outlier* observado para Fe, conforme verificado e discutido na análise univariada.

O Ca possui papel importante nos frutos, sendo responsável pela firmeza da parede celular. Em concentrações adequadas mantém a consistência dos tomates, diminuindo a incidência das doenças pela inibição da atividade da enzima poligalacturonase (CONWAY et al., 1992; MINAMI; HAAG, 1989). O Ca é um elemento pouco móvel no floema

e, por esse motivo, é mais abundante nas raízes, folhas e ramos do que nos frutos e nas sementes (MALAVOLTA, 2006).

Outra forma de visualizar as semelhanças e diferenças na composição química dos dois grupos foi realizada por meio da análise de agrupamento hierárquico. A análise foi conduzida utilizando-se dos autovalores obtidos na análise de componentes principais, compreendendo os elementos Ca, K, Na, Fe e Sr. Foram selecionados os dois primeiros componentes principais, responsáveis por 85% da variação total, para a construção de um dendrograma (Figura 4.10) a partir da distância Euclidiana. O cálculo da distância Euclidiana foi realizado utilizando-se do algoritmo UPGMA (unweighted pair-group average). Os dendrogramas consistem em diagramas que representam similaridade entre pares ou grupos de amostras.

Figura 4.10. Dendrograma resultante da análise de agrupamento das amostras de tomates verde maduro e rosado para os elementos Ca, Fe, K, Na e Sr. Na análise foram utilizados os 2 primeiros componentes principais que juntos explicam 85% da variação total. R = grupo rosado, V = grupo verde maduro

Semelhante à PCA houve uma evidente separação entre os grupos verde maduro e rosado. A amostra A01 do grupo rosado foi classificada erroneamente como pertencente ao grupo verde, assim como a amostra A05 do grupo verde foi classificada no grupo rosado. Conforme já observado na PCA, duas amostras do grupo rosado apresentaram as maiores distâncias em relação às demais amostras.

De acordo com os resultados obtidos, as concentrações de Ca, Fe, K, Na, Rb e Sr foram maiores nos tomates rosados, enquanto Br, Co, Cs e Zn não apresentaram diferenças significativas, em nível de 95% de confiança, entre os grupos de tomate verde maduro e rosado.

Os resultados apresentados mostram que é de fundamental importância o cuidado com a amostragem de tomates para estudos de composição química, dada a comprovada interferência do estágio de maturação dos frutos. É importante levar em consideração que, além da influência do estágio de maturação, as concentrações dos elementos químicos nos frutos podem variar em função de fatores ambientais, como clima, temperatura, fatores inerentes à própria planta, como genética, cultivares, além dos métodos de cultivo e práticas de manejo.

A interpretação de resultados obtidos a partir de amostras oriundas do varejo deve ser cuidadosa, uma vez que é comum a mistura de tomates em diferentes estágios de maturação para a comercialização.

4.4 Determinação de elementos químicos nos solos

Os resultados das médias de concentração e os desvios-padrão dos elementos químicos determinados nas amostras dos solos coletados em todas as propriedades encontram-se na Tabela 4.6. São apresentados resultados para os mesmos elementos químicos determinados nas amostras de polpa (subseção 4.5) com o objetivo de verificar se a composição do solo teve influência na composição da polpa.

Tabela 4.6 - Médias das concentrações (mg kg^{-1} , $n=12$) dos elementos químicos determinados nas amostras de solos (0 - 20 cm) das propriedades de tomate orgânico e convencional. Os valores em itálico abaixo da média referem-se aos desvios-padrão

Cultivar/ Sistema	Município	Elemento										
		Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
AP 533 Orgânico	Borborema	4,8 <i>0,2</i>	< 8800	22 <i>4</i>	0,94 <i>0,09</i>	88200 <i>4100</i>	< 1490	34 <i>3</i>	220 <i>41</i>	15,2 <i>0,8</i>	< 220	108 <i>6</i>
AP 533 Convencional	Novo Horizonte	3,3 <i>0,3</i>	< 7000	7,5 <i>0,7</i>	1,4 <i>0,2</i>	21200 <i>2470</i>	4670 <i>540</i>	47 <i>8</i>	290 <i>26</i>	26 <i>2</i>	< 110	35 <i>3</i>
Colibri Orgânico	Indaiatuba	6,8 <i>0,7</i>	< 5600	10,4 <i>1,6</i>	2,6 <i>0,2</i>	31400 <i>4300</i>	3120 <i>430</i>	73 <i>7</i>	174 <i>21</i>	27 <i>3</i>	100 <i>30</i>	70 <i>8</i>
Colibri Convencional	Tietê	1,9 <i>0,3</i>	< 4400	1,9 <i>0,2</i>	0,83 <i>0,10</i>	4270 <i>560</i>	5260 <i>475</i>	12 <i>7</i>	329 <i>46</i>	25 <i>3</i>	39 <i>22</i>	14 <i>4</i>
T-92 Orgânico	Araraquara	2,8 <i>0,2</i>	< 5200	3,5 <i>0,2</i>	0,88 <i>0,06</i>	26500 <i>1100</i>	780 <i>300</i>	16,6 <i>0,5</i>	142 <i>28</i>	6,3 <i>0,8</i>	42 <i>14</i>	67 <i>5</i>
T-92 Convencional	Aguai	3,5 <i>0,4</i>	< 5800	2,7 <i>0,4</i>	0,57 <i>0,03</i>	24800 <i>2400</i>	260 <i>30</i>	14,8 <i>1,5</i>	43 <i>4</i>	< 9	< 100	36 <i>10</i>

Os resultados obtidos permitiram uma avaliação das concentrações dos elementos químicos determinados em todas as amostras de solos. Os valores de Ca se situaram abaixo do limite de detecção para todas as amostras de solos analisadas. As amostras da propriedade localizada em Borborema, produtora do tomate AP 533 em sistema orgânico, apresentaram valores de concentração de K abaixo do limite de detecção. Concentração de Rb também estavam abaixo do limite de detecção nas amostras dos solos da propriedade localizada em Aguai, produtora do tomate T-92 no sistema convencional. Valores de Sr

também abaixo do limite de detecção foram observados nas amostras de solos coletadas em Borborema, Novo Horizonte e Aguai.

As concentrações de Br variaram de $1,9 \text{ mg kg}^{-1}$ a $6,8 \text{ mg kg}^{-1}$. A menor média foi obtida nos solos da propriedade de tomate Colibri em sistema convencional, no município de Tietê, enquanto a maior média foi observada nos solos da propriedade em Indaiatuba, produtora do tomate Colibri em sistema orgânico. Valores de Br em solos mundialmente analisados foram reportados na literatura com faixas de concentração variando entre 1 mg kg^{-1} a 40 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS, 2001; SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998).

As amostras dos solos oriundos da propriedade de Borborema apresentaram elevadas concentrações médias de Co, Fe e Zn (22 mg kg^{-1} , 88200 mg kg^{-1} e 108 mg kg^{-1} , respectivamente) em relação às amostras de solos provenientes das demais propriedades, enquanto as menores médias desses elementos foram observadas nas amostras de solos oriundas da propriedade de Tietê ($1,9 \text{ mg kg}^{-1}$, 4270 mg kg^{-1} e 14 mg kg^{-1} , respectivamente). Limites máximos das concentrações de Co, Fe e Zn em solos são encontrados na literatura em valores de 40 mg kg^{-1} , 50000 mg kg^{-1} e 300 mg kg^{-1} , respectivamente (KABATA-PENDIAS, 2001; SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998).

As concentrações de Cs determinado nas amostras dos solos de todas as propriedades estão dentro da faixa entre 1 mg kg^{-1} a 20 mg kg^{-1} reportada por Schüürman e Markert (1998). A propriedade localizada em Indaiatuba apresentou a maior média de concentração de Cs ($2,6 \text{ mg kg}^{-1} \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto a menor média ($0,57 \text{ mg kg}^{-1} \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$) foi observada em amostras da propriedade de Aguai. Valores de La em solos são estimados na ordem de 40 mg kg^{-1} de acordo com Schüürman e Markert (1998). Os valores obtidos nas amostras dos solos do presente estudo variaram entre 12 mg kg^{-1} a 73 mg kg^{-1} .

Schüürman e Markert (1998) relatam que as concentrações de Na em solos são variáveis. Os resultados de Na obtidos nas amostras de solos variaram entre 43 mg kg^{-1} a 330 mg kg^{-1} , sendo a menor média obtida nas amostras dos solos da propriedade em Aguai e a maior nos solos oriundos da propriedade situada em Tietê. As correlações entre as concentrações encontradas no solo e na polpa dos tomates serão avaliadas na subseção 4.5.

4.5 Determinação de elementos químicos na polpa de tomate

A caracterização quanto ao peso médio e teor de água dos frutos das cultivares é apresentada na Tabela 4.7. Em geral, as amostras de tomates apresentaram teor de água entre 94% a 96%. Os frutos das cultivares AP 533 e Colibri, produzidos no sistema convencional e orgânico, respectivamente, apresentaram conteúdo de matéria seca em torno de 6%. Os tomates da cultivar T-92, provenientes de ambos os sistemas de produção, apresentaram 5% de matéria seca. Menores quantidades de matéria seca foram obtidas nos tomates da cultivar AP 533 (4,4%) e Colibri (4%), oriundos do sistema orgânico e convencional, respectivamente.

Tabela 4.7 - Peso fresco médio e teor de água dos tomates oriundos dos sistemas de cultivo orgânico e convencional (n=48). DP=desvio padrão

Cultivar	Sistema	Peso médio (g)		Água (%)
		média	dp	
AP 533	orgânico	105 ± 19		95,6
AP 533	convencional	85 ± 16		94,2
Colibri	orgânico	160 ± 30		94,5
Colibri	convencional	170 ± 27		96,1
T-92	orgânico	130 ± 30		95,0
T-92	convencional	210 ± 44		95,0

Os teores de água encontrados nos frutos estão dentro da faixa de valores relatados na literatura, entre 93% a 97%, independente da cultivar e do sistema de cultivo (SUÁREZ; RODRÍGUEZ; ROMERO, 2008; PACHECO et al., 2006; ALVARENGA, 2004; BORGUINI, 2002).

A INAA permitiu a determinação de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sr e Zn nas amostras de polpa das três cultivares de tomates analisadas. Os resultados das concentrações individuais desses elementos químicos em todas as amostras são apresentados no Apêndice B. As concentrações foram expressas com base em massa seca. A umidade das amostras para todas as cultivares no momento do encapsulamento para encaminhamento à INAA foi inferior a 1%. Para a determinação da umidade, as amostras

lioofilizadas e moídas foram colocadas em dessecador com perclorato de magnésio até que apresentassem peso constante, o que se deu em aproximadamente 10 dias.

Os resultados de concentrações obtidos para todos os elementos quantificados permitiram caracterizar o tomate produzido em importantes regiões produtoras do estado de São Paulo. Os valores médios de concentração para os elementos estudados foram calculados para cada propriedade. Na Tabela 4.8, são apresentadas as menores e as maiores médias de concentração de cada elemento químico determinado na polpa de tomate considerando o universo das cultivares AP 533, Colibri e T-92 provenientes dos sistemas orgânico e convencional.

Tabela 4.8 - Menores e maiores médias das concentrações (mg kg^{-1} , expressas em base seca) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate considerando as variedades AP 533, Colibri e T-92 e os sistemas de cultivo orgânico e convencional

	Elemento										
	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
menor média	1,5	1490	0,015	0,010	24	34800	0,04	117	18	9	23
maior média	22	2030	0,39	0,13	34	45100	0,17	394	52	17	39

Os elementos químicos que apresentaram as maiores variações de concentração nas amostras de polpa foram Br, Co, Cs e La, enquanto as menores variações foram observadas para Ca, Fe, K e Zn.

O United States Food and Drug Administration (FDA) realizou um estudo no período entre setembro de 1991 a agosto de 2005 no contexto do programa “Total Diet Study Statistics on Element Results”, com o objetivo de estabelecer a composição química elementar de diversas matrizes de alimentos, incluindo cereais, frutas, vegetais entre outros (FDA, 2007). Nesse estudo, foram apresentados os valores médios de concentração e os respectivos desvios-padrão de Ca, Fe, K, Na e Zn para tomates. Dessa forma, os resultados de concentração desses mesmos elementos determinados nas amostras de polpa de tomate das cultivares aqui analisadas foram comparados aos valores apresentados pelo FDA, conforme a Tabela 4.9. Como os valores relatados na literatura estão expressos em

base úmida, os valores das maiores e das menores médias por elemento e propriedade obtidas nas amostras de polpa desse estudo foram corrigidas para base úmida de acordo com os valores de umidade apresentados na Tabela 4.7 para permitir uma comparação dos resultados.

Tabela 4.9 - Maiores e menores médias das concentrações (mg kg^{-1} , expressas em base úmida) de Ca, Fe, K, Na e Zn determinadas nas amostras de polpa no presente estudo, comparado aos valores relatados na literatura

		Elemento				
		Ca	Fe	K	Na	Zn
A	Média	77	2,2	2295	26	1,1
	DP	23	0,6	263	12	0,3
B	Menor média	65	1,2	1694	6	1,1
	Maior média	110	2,0	2357	18	2,3

^A valores fornecidos pelo FDA (2007), n = 51

^B valores obtidos na presente pesquisa, n = 12

Os valores de concentração de Ca, Fe, K, Na e Zn obtidos nas amostras de polpa de tomate das cultivares AP 533, Colibri e T-92 estão em concordância com os valores propostos no estudo conduzido pelo FDA (2006).

Entre os elementos, K ocorre em maior quantidade nos tomates, apresentando elevada translocação das folhas para os frutos (ALVARENGA, 2004). De fato, foram obtidos entre 3,5% a 4,5 % de K na matéria seca dos frutos, corroborando os valores obtidos por Pacheco et al. (2006). Alvarenga (2004) relata que as concentrações de Ca nos frutos devem se apresentar acima de 0,12% para evitar a ocorrência de deficiência caracterizada pela podridão apical.

Para avaliar se diferentes sistemas de produção e cultivares influenciam a composição química elementar das amostras de polpa, análises estatísticas de caráter univariado foram aplicadas. Uma primeira análise foi realizada para avaliar a influência dos sistemas de produção nas concentrações dos elementos químicos presentes na polpa. Os dados de concentração foram normalizados a fim de se excluir o efeito das cultivares. Com os dados normalizados foi realizada a análise da variância (ANOVA) por meio do

procedimento PROC GLM do SAS (SAS INSTITUTE, 1996) com o objetivo de testar a hipótese de igualdade entre as concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa, em nível de 95% de confiança. Foram aplicados o teste F e o teste de Tukey para comparações múltiplas entre médias, também em nível de 95% de confiança. Em seguida, foi verificada a influência das cultivares na composição química da polpa. Para tanto, os dados sofreram normalização para se excluir o efeito dos sistemas de produção. As pressuposições de normalidade dos dados assim como a homogeneidade de variâncias, além da verificação da presença de *outliers*, foram analisadas a partir do procedimento one-way ANOVA do programa SAS/SAS Lab (SAS INSTITUTE, 1996). No caso de não atendimento dos requisitos, transformação apropriada dos dados indicada pelo SAS/SAS Lab foi realizada de modo a aproximar a distribuição à normalidade.

As médias das concentrações e os desvios-padrão dos elementos químicos determinados na polpa são apresentados na Tabela 4.10 juntamente com os valores de probabilidade do teste F ($p < 0,05$), obtidos na análise estatística univariada.

Os valores de probabilidade p^1 foram obtidos quando se excluiu o efeito das cultivares, permitindo avaliar as concentrações dos elementos nos dois sistemas de cultivo considerando todas as amostras do estudo. Os valores de p^1 indicaram que as médias das concentrações de Br, Ca, Co, Cs, Rb e Sr diferem em nível de 95% de confiança nos sistemas orgânico e convencional, enquanto Fe, K, Na e Zn não apresentaram diferença significativa entre as médias. Todas as diferenças encontradas foram altamente significativas ($p < 0,01$).

Entre os macronutrientes, apenas Ca apresentou diferença significativa entre os sistemas. Avaliando-se as médias dos valores de concentração de Ca apresentados na Tabela 4.10, observa-se que a cultivar AP 533 do sistema orgânico influenciou fortemente a média de concentração dos orgânicos, sugerindo ser a principal causa da diferença encontrada para esse elemento entre os dois sistemas. Situação semelhante ocorreu para Sr em que a diferença foi influenciada principalmente pelas cultivares AP 533 e T-92.

Tabela 4.10 – Concentrações médias (mg kg^{-1} , expressas em base seca, $n=12$) e respectivos desvios-padrão (DP) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpas de tomates das cultivares AP533, Colibri e T-92

Elemento	Cultivar	Sistema		Valor p^1	Valor p^2
		Orgânico	Convencional		
		Média DP	Média DP		
Br	AP 533	6,7 $\pm$ 1,0	22 $\pm$ 4	< 0,0001	< 0,0001
	Colibri	3,4 $\pm$ 0,9	16 $\pm$ 3		
	T-92	1,5 $\pm$ 0,7	10,5 $\pm$ 1,4		
Ca	AP 533	2030 $\pm$ 210	1490 $\pm$ 350	0,0007	0,8
	Colibri	1980 $\pm$ 210	1660 $\pm$ 440		
	T-92	1740 $\pm$ 410	1780 $\pm$ 190		
Co	AP 533	0,34 $\pm$ 0,04	0,39 $\pm$ 0,15	< 0,0001	< 0,0001
	Colibri	0,034 $\pm$ 0,005	0,06 $\pm$ 0,02		
	T-92	0,015 $\pm$ 0,006	0,025 $\pm$ 0,005		
Cs	AP 533	0,13 $\pm$ 0,03	0,025 $\pm$ 0,010	0,003	< 0,0001
	Colibri	0,010 $\pm$ 0,002	0,014 $\pm$ 0,004		
	T-92	0,06 $\pm$ 0,03	0,065 $\pm$ 0,009		
Fe	AP 533	33 $\pm$ 7	34 $\pm$ 14	0,7	< 0,0001
	Colibri	31 $\pm$ 11	33 $\pm$ 6		
	T-92	27 $\pm$ 14	24 $\pm$ 3		
K	AP 533	45100 $\pm$ 4100	40600 $\pm$ 5000	0,5	< 0,0001
	Colibri	34800 $\pm$ 3200	43400 $\pm$ 2900		
	T-92	37100 $\pm$ 5800	35200 $\pm$ 3700		
La*	AP 533	0,13 $\pm$ 0,03	0,17 $\pm$ 0,06	-	-
	Colibri	< 0,006	0,16 $\pm$ 0,04		
	T-92	0,04 $\pm$ 0,03	0,06 $\pm$ 0,02		
Na	AP 533	394 $\pm$ 59	304 $\pm$ 54	0,4	< 0,0001
	Colibri	117 $\pm$ 8	180 $\pm$ 29		
	T-92	275 $\pm$ 74	192 $\pm$ 23		
Rb	AP 533	52 $\pm$ 10	39 $\pm$ 7	0,002	< 0,0001
	Colibri	40 $\pm$ 6	36 $\pm$ 5		
	T-92	40 $\pm$ 10	18 $\pm$ 3		
Sr	AP 533	17,0 $\pm$ 1,4	15 $\pm$ 3	0,002	< 0,0001
	Colibri	17 $\pm$ 3	13 $\pm$ 3		
	T-92	9 $\pm$ 3	9,1 $\pm$ 1,3		
Zn	AP 533	36 $\pm$ 4	39 $\pm$ 21	0,4	< 0,0001
	Colibri	32 $\pm$ 4	33 $\pm$ 9		
	T-92	28 $\pm$ 15	23 $\pm$ 4		

p^1 valores de probabilidade obtidos no teste F quando comparados os sistemas

p^2 valores de probabilidade obtidos no teste F quando comparadas as cultivares

* excluído da análise estatística por apresentar valores abaixo do limite de detecção para a cultivar Colibri pertencente ao sistema orgânico

Br foi o elemento que apresentou as maiores evidências de diferenciação entre os sistemas. As concentrações de Br nas amostras de tomates oriundas do sistema convencional foram 3 a 7 vezes superiores em relação aos tomates produzidos no sistema orgânico (Tabela 4.10). As concentrações obtidas para Br nas amostras de polpa estão em concordância com a faixa de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ a 26 mg kg^{-1} relatada por Bowen (1979) em vegetais comestíveis. Pacheco et al. (2006) determinou Br em tomates produzidos no sistema convencional na região de Coimbra e Évora, em Portugal, encontrando valores de $17,9 \text{ mg kg}^{-1} \pm 2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $24,7 \text{ mg kg}^{-1} \pm 4,1 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Esses valores estão de acordo com os resultados de Br determinados nas amostras de polpa de tomate provenientes do sistema convencional. De acordo com Kabata-Pendias (2001), a concentração média de Br em tomates de diferentes países é 10 mg kg^{-1} de Br. A acumulação de Br em produtos agrícolas pode estar relacionada com a aplicação de defensivos químicos durante o cultivo (YAMADA, 1968), uma vez que esse elemento é comumente encontrado em pesticidas empregados para o controle de pragas e doenças (STAN; LINKERHÄGNER, 1996). Uma das fontes mais conhecidas de Br na agricultura é o brometo de metila (CH_3Br), que tem sido usado como fumigante por mais de 60 anos (RUGUTT et al., 2006) devido ao amplo espectro de ação contra vários tipos de pragas, sendo empregado principalmente para tratamento do solo no controle de fungos, bactérias e nematóides (GOLLOP, 1974). Lamberti et al. (1998) relatam que tomateiros cultivados em solos tratados com brometo de metila acumularam bromo nos frutos acima do limite permitido. Atualmente, o uso do brometo de metila tem sido controlado em função da sua toxicidade, levando à proibição do seu uso como herbicida na agricultura a partir do ano de 2006 (BRASIL, 2002). Fertilizantes potássicos podem conter Br em sua formulação, contribuindo com o incremento de Br total no solo (KABATA-PENDIAS, 2001).

Foram encontradas diferenças significativas para Co, Cs e Rb entre as amostras de polpa de tomates orgânico e convencional. A polpa da cultivar Colibri pertencente ao sistema convencional apresentou valor médio de Co superior ao valor médio encontrado na polpa da mesma cultivar oriunda do sistema orgânico, sendo responsável pela diferença

significativa ($p < 0,05$) para Co entre os sistemas de cultivo. Com relação ao Cs, a diferença significativa encontrada entre os sistemas foi devida às diferenças entre as médias das concentrações nas amostras de polpa da cultivar AP 533, sendo maior nas amostras oriundas do sistema orgânico. As polpas das cultivares AP 533 e T-92, ambas produzidas no sistema orgânico, apresentaram maiores médias de concentrações de Rb em relação às amostras de polpa provenientes do sistema convencional, justificando as diferenças encontradas para esse elemento entre os sistemas de cultivo, em nível de 95% de confiança.

Após a verificação das diferenças de concentração dos elementos químicos nas amostras de polpa pertencentes aos sistemas orgânico e convencional, avaliaram-se as diferenças obtidas entre as cultivares. Para tanto, nova normalização foi realizada para se excluir o efeito dos sistemas de cultivo antes da realização da análise estatística. Na Figura 4.11, são apresentadas as médias e os desvios-padrão das concentrações de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn, juntamente com os resultados obtidos pelo teste de Tukey. As médias das cultivares seguidas da mesma letra não apresentaram diferença de composição química, em nível de 95% de confiança.

Ao excluir o efeito dos sistemas de cultivo, foi observado que as médias das concentrações de Ca não diferem significativamente entre as amostras de polpa das três cultivares, com 95% de confiança. Suárez, Rodríguez e Romero (2007) também não encontraram diferenças significativas com relação a Ca quando analisaram cinco cultivares de tomates. Os valores de concentração de Ca encontrados neste trabalho foram semelhantes àqueles relatados na literatura. Pacheco et al. (2006) obtiveram valores para Ca em tomate entre 1280 mg kg^{-1} a 1770 mg kg^{-1} , menores do que 3372 mg kg^{-1} citado por Mohamed, Rashed e Mofly (2003).

Figura 4.11 Média das concentrações (mg kg⁻¹, n=12) de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn determinados nas amostras de polpa das cultivares AP 533, Colibri e T-92, produzidas nos sistemas orgânico e convencional. As barras de erro indicam o desvio padrão da média. Médias entre as cultivares seguidas da mesma letra não diferem entre si, em nível de 95% de confiança, pelo teste de Tukey

Para os demais elementos químicos, ao menos uma cultivar apresentou diferença significativa de concentração. Com relação a Br, as médias das concentrações diferem significativamente na polpa das três cultivares, sendo os maiores valores encontrados na polpa da cultivar AP 533, seguida das cultivares Colibri e T-92. Diferenças significativas entre as três cultivares foram encontradas para as concentrações de Co, com a maior média na polpa da cultivar AP 533. A literatura traz valores de Co bastante discrepantes para tomate. Citam-se, como exemplo, concentrações da ordem de $1,29 \text{ mg kg}^{-1}$ por Mohamed, Rashed e Mofty (2003) e de $0,019 \text{ mg kg}^{-1}$ a $0,023 \text{ mg kg}^{-1}$ por Pacheco et al. (2006). Kabata-Pendias (2001), relatando acerca de Co em vários gêneros alimentícios, informa que a faixa desse elemento em frutos de tomate situa-se entre $0,062 \text{ mg kg}^{-1}$ a $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Os valores médios de concentração de Co obtidos nas amostras de polpa das cultivares AP 533, Colibri e T-92 estiveram entre $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ a $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$. Cobalto é usualmente descrito como um elemento benéfico para as plantas (BAKKAUS et al., 2005) e considerado essencial apenas para plantas fixadoras de nitrogênio (MALAVOLTA, 2006). Este elemento pode estar presente no solo como um contaminante advindo da aplicação de aditivos agrícolas ao solo (BAKKAUS et al., 2005). Com relação ao Cs, a cultivar Colibri apresentou a menor média de concentração, diferindo significativamente das demais cultivares, que não apresentaram diferenças entre si. A cultivar T-92 tem menores concentrações de Fe, Sr e Zn na polpa quando comparada às demais cultivares, as quais não mostraram diferenças significativas entre si para esses elementos. Valores médios de Sr em tomates oriundos de diferentes países são relatados na ordem de 9 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS, 2001). As concentrações de Zn obtidas nas amostras de polpa das três cultivares pertencentes aos sistemas orgânico e convencional estiveram entre 23 mg kg^{-1} a 39 mg kg^{-1} , sendo maiores em comparação aos valores relatados na literatura, entre 15 mg kg^{-1} a 18 mg kg^{-1} (PACHECO et al., 2006; MOHAMED; RASHED; MOFTY, 2003). A faixa de concentração de Zn em tomates provenientes de diferentes países é descrita por Kabata-Pendias (2001) entre 17 mg kg^{-1} a 26 mg kg^{-1} . O limite máximo de tolerância (LMT)

para Zn em tomates é 50 mg kg^{-1} de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 1965). Nessa legislação, o tomate enquadra-se como “outros alimentos”.

As médias das concentrações de Na diferem significativamente para as polpas das três cultivares, sendo maior na polpa da cultivar AP 533, em nível de 95% de confiança, seguida das cultivares T-92 e Colibri.

A cultivar AP 533 contém os maiores valores de concentração de Br, Co, K, Na e Rb na polpa, enquanto a cultivar T-92 mostrou as menores concentrações de Br, Co, Fe, Sr e Zn. As diferenças encontradas para Fe, K, Na e Zn entre as cultivares parecem ser mais influenciadas por características inerentes a cada cultivar, uma vez que não foram observadas diferenças significativas entre as médias das concentrações desses elementos quando foram avaliados os sistemas de cultivo.

Com o intuito de avaliar a influência do solo no incremento dos elementos químicos nos frutos, foram testadas as correlações entre as concentrações dos elementos determinados na polpa e no solo (Figura 4.12). Não foram observadas correlações entre as quantidades totais dos elementos químicos determinados nas amostras de solos e nas amostras de polpa, sugerindo haver outras fontes significativas contribuindo para o incremento de elementos químicos nos frutos.

Figura 4.12 Correlação entre as concentrações de Br, Co, Cs, Fe, Na e Zn determinados nas amostras de polpa das cultivares AP 533, Colibri e T-92 dos sistemas orgânico e convencional, e nas amostras de solos de todas as propriedades

Uma vez que não houve correlação entre Br nas amostras de solo e de polpa, sugere-se que as elevadas concentrações encontradas nas polpas oriundas do sistema convencional sejam provenientes da utilização de agroquímicos sintéticos aplicados durante a produção. As concentrações de Br nas amostras de solo foram baixas quando comparadas aos valores obtidos na polpa. O máximo valor obtido para Br no solo foi aproximadamente 7 mg kg^{-1} (conforme resultados apresentados na subseção 4.4), enquanto na polpa foi cerca de 22 mg kg^{-1} . Segundo informações dos produtores de tomate em sistema convencional, no período de coleta dos frutos, os tomateiros são pulverizados com intervalos de um dia entre cada aplicação para o controle de pragas e doenças. Conseqüentemente, a concentração de alguns elementos químicos pode ser alterada em função da massiva pulverização com pesticidas. Correlações entre as concentrações de Co, Cs, Fe, Na e Zn na polpa e no solo também não foram observadas (Figura 4.12), sugerindo que a composição química dos frutos é mais influenciada pelo sistema de manejo do que pela composição do solo.

Segundo Worthington (2001), não se sabe até que ponto as práticas agrícolas e diferentes métodos de cultivo, incluindo o sistema orgânico, afetam a concentração de nutrientes nas plantas. As dificuldades em responder a estas questões são devidas a fatores não controláveis, principalmente ambientais (WORTHINGTON, 2001). O que se permite afirmar é que tomates produzidos organicamente têm significativamente menos resíduos de pesticidas (BAKER et al., 2002; BOURN; PRESCOTT, 2002).

Uma avaliação da composição química elementar considerando todas as variáveis (concentrações dos elementos químicos) simultaneamente foi realizada por meio de análises multivariadas, permitindo obter respostas adicionais. Uma visualização geral das concentrações médias para os elementos químicos determinados nas amostras de polpa é apresentada na Figura 4.13. Utilizando-se da técnica multivariada simples, gráficos do tipo estrela foram construídos permitindo avaliar o peso relativo de cada elemento químico na amostra. Os gráficos foram elaborados com valores normalizados pela categoria de máxima concentração média de cada elemento químico, de forma que os valores normalizados

variem de 0 (zero) a 1 (um) e, conseqüentemente, todas as concentrações tenham a mesma ordem de grandeza. O contorno geométrico das figuras permite visualizar o padrão de distribuição dos elementos químicos de modo a identificar semelhanças ou diferenças entre as três cultivares de tomates pertencentes aos sistemas de cultivo orgânico e convencional. Os gráficos obtidos para as amostras de polpa não permitiram estabelecer um padrão único de distribuição dos elementos químicos segundo o sistema de cultivo. Entretanto, os contornos geométricos permitiram avaliar as cultivares com relação à sua composição química. A cultivar AP 533 possui as maiores médias de concentração para a maioria dos elementos químicos, enquanto a cultivar T-92 apresentou as menores médias, resultando em formas geométricas bastante diferentes. É possível observar o comportamento do Br entre as cultivares dos sistemas orgânico e convencional, notadamente maior nas cultivares pertencentes ao sistema convencional. Já o Rb tende a apresentar maiores concentrações em amostras orgânicas.

AP 533 Orgânico **AP 533 Convencional** **Colibri Orgânico** **Colibri Convencional** **T-92 Orgânico** **T-92 Convencional**

Figura 4.13 Gráficos tipo estrela para as médias das concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa das cultivares AP 533, Colibri e T-92 em ambos sistemas orgânico e convencional. Valores convertidos em concentração normalizada variam de 0 (zero) a 1 (um)

Utilizando-se de um método de visualização multivariado, com gráficos de dispersão entre pares de elementos químicos determinados nas amostras de polpa, foi possível visualizar aqueles que contribuem para a separação entre as amostras de diferentes cultivares e sistemas de cultivo. Os gráficos de dispersão (Figura 4.14) foram construídos por meio do procedimento PROC INSIGHT do SAS (SAS INSTITUTE, 1996) com as concentrações de Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn.

Figura 4.14 Gráficos de dispersão de pares de elementos determinados nas amostras de polpa dos tomates. (●) AP 533 convencional (●) AP 533 orgânico (●) Colibri convencional (●) Colibri orgânico (●) T-92 convencional (●) T-92 orgânico

Os gráficos de dispersão permitem visualizar a evidente separação das amostras de polpa da cultivar AP 533 das demais pelas concentrações de Co, em consonância com os resultados obtidos na estatística univariada, em que as concentrações de Co para esta cultivar são significativamente superiores. Verificou-se ainda que, devido às elevadas concentrações, Cs permitiu separar as amostras de polpa da cultivar AP 533 pertencente ao sistema orgânico das demais cultivares. As combinações Br x Na e Na x Rb permitiram separar todas as categorias de amostras com exceção de AP533 convencional, que apresentou resultados dispersos. As combinações entre Br x Co, Br x Cs e Br x Rb também permitiram uma separação de todas as categorias das amostras, indicando que Br foi o principal responsável pela formação de grupos. Os resultados de Ca, Fe, K e Zn não permitiram agrupar as amostras por categorias de sistema de cultivo ou cultivar, em concordância com o que foi previamente observado na análise univariada.

Considerando-se apenas os sistemas de cultivo, representados nos gráficos de dispersão da Figura 4.15, foi possível visualizar o comportamento do Br separando amostras de polpa de tomate do sistema orgânico das amostras de polpa de tomate do sistema convencional. A combinação obtida entre Na e Rb também permite separar as amostras de ambos os sistemas.

Figura 4.15 Gráficos de dispersão entre pares de elementos químicos determinados nas amostras de polpa para as categorias orgânico (■) e convencional (*)

A avaliação foi posteriormente refinada por meio da análise por componentes principais (PCA), permitindo visualizar possíveis diferenças entre as categorias (sistema e cultivar) considerando-se vários elementos simultaneamente. A Figura 4.16 mostra um gráfico de dispersão construído com o primeiro e o segundo componentes principais para todos os elementos químicos determinados (Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn) nas amostras de polpa das três cultivares dos sistemas orgânico e convencional. Os dois componentes respondem por 53% da variação total.

Figura 4.16 Gráfico de dispersão com o primeiro e o segundo componentes principais compreendendo Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn, com 53% da informação total. ORG = orgânico; CONV = convencional

De acordo com a dispersão dos dados obtidos na Figura 4.16, pode-se observar que houve uma tendência maior de separação por sistema do que por cultivar. Ao considerar as cultivares e seus respectivos sistemas de maneira individual, a cultivar AP 533 pertencente ao sistema orgânico mostrou uma tendência de diferenciação das demais cultivares. Esse fato pode ser atribuído às concentrações elevadas de Cs nessas amostras, conforme já visto por meio dos gráficos de dispersão entre pares de elementos da Figura 4.14. Observou-se ainda uma dispersão das amostras AP 533 do sistema convencional, sendo que três delas misturaram-se com amostras da cultivar Colibri, também pertencente ao sistema convencional. Um espalhamento também foi observado para a cultivar T-92, resultando que algumas amostras misturaram-se com a cultivar Colibri, ambas do sistema convencional. Esse fato pode ser devido às concentrações dos elementos químicos que não apresentaram diferença significativa entre os sistemas, como Fe, K, Na e Zn, conforme os resultados da análise univariada. Assim, uma nova PCA foi construída apenas com os

elementos Br, Ca, Co, Cs, Rb e Sr, que apresentaram diferenças significativas entre os sistemas de cultivo (Figura 4.17). Nesse caso, os dois primeiros componentes principais respondem por 58% da variação total.

Figura 4.17 Gráfico de dispersão com o primeiro e o segundo componentes principais para Br, Ca, Co, Cs, Rb e Sr (58% da informação total). ORG = orgânico; CONV = convencional

O gráfico de dispersão construído com os elementos Br, Ca, Co, Cs, Rb e Sr sugere uma separação entre as amostras de acordo com os sistemas de cultivo (Figura 4.17). Apenas uma amostra da cultivar Colibri e uma da cultivar T-92, ambas orgânicas, misturaram-se com a categoria das amostras convencionais. Mistura entre as amostras das cultivares T-92 e Colibri, ambas pertencentes ao sistema orgânico, ainda foi observada. Na análise univariada, as amostras de polpa de todas as cultivares não apresentaram diferenças significativas para Ca ao excluir o efeito dos sistemas. A diferença encontrada entre os sistemas para Ca foi exclusivamente devida às diferenças de concentrações desse elemento entre AP 533 orgânica e AP 533 convencional. Por essa razão, as concentrações

de Ca poderiam estar prejudicando a separação entre amostras. Dessa forma, para avaliar o efeito do Ca na análise multivariada, procedeu-se novamente à realização da PCA, excluindo-se esse elemento. Os resultados dos dois primeiros componentes principais são apresentados na Figura 4.18, em que o primeiro componente explica 33% da variação total, enquanto o segundo explica 29%. Semelhante à Figura 4.17, também houve tendência de separação das amostras de acordo com os sistemas de cultivo. Embora menos evidente, os resultados ainda sugerem tendência de separação por cultivares. Com a eliminação do Ca, não houve mistura entre amostras de diferentes cultivares e sistemas. De fato, a cultivar AP 533 apresenta comportamento diferenciado das demais cultivares, independente do sistema de cultivo. Esse fato já havia sido evidenciado anteriormente por meio dos gráficos de dispersão entre pares de elementos (Figura 4.14), em que Co e Cs são os principais elementos responsáveis pela separação dessas amostras das demais.

Figura 4.18 Gráfico de dispersão com o primeiro e o segundo componente principal para Br, Co, Cs, Rb e Sr (62% da informação total). ORG = orgânico; CONV = convencional

Br, Co, Cs e Rb têm sido considerados elementos marcadores em sistemas orgânico e convencional. Esses elementos permitiram a discriminação de produtos orgânicos de convencionais pela caracterização química elementar, como o café (FERNANDES et al., 2002; TAGLIAFERRO, 2002; MOREIRA, 2004), batata (BACCHI et al., 2004), laranja (TURRA, 2006) e feijão (SANTOS et al., 2006). Café cultivado organicamente apresentou menores concentrações de Br e Co, sendo estes os melhores discriminantes do sistema de cultivo, segundo Tagliaferro (2002). O autor ressalta que essas diferenças foram obtidas considerando uma mesma variedade de café e apenas uma região. As amostras orgânicas de batatas apresentaram concentrações superiores de Co (12%) e Rb (31%) em relação às batatas convencionais (BACCHI et al., 2004; FERNANDES et al., 2004). Em amostras de feijão oriundas dos sistemas orgânico e convencional, Br e Rb foram os elementos que apresentaram as maiores evidências de diferenciação entre as amostras analisadas (SANTOS et al., 2006). Turra et al. (2006) encontrou diferenças significativas entre a concentração de Cs em folhas e sucos de laranja proveniente do cultivo convencional quando comparado ao orgânico.

Para explorar as similaridades entre as amostras analisadas, foi realizada análise de agrupamento hierárquico com visualização gráfica por meio de dendrogramas. A análise foi conduzida utilizando-se dos autovalores obtidos na análise de componentes principais, compreendendo todos os elementos determinados na polpa (Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn). Foram selecionados os dois primeiros componentes principais, responsáveis por 53% da variação total, para a construção de um dendrograma (Figura 4.19) a partir da distância Euclidiana. O cálculo da distância Euclidiana foi realizado utilizando-se do algoritmo UPGMA (unweighted pair-group average).

Figura 4.19 Dendrograma resultante da análise de agrupamento das amostras de polpa de tomate das cultivares AP 533 (A), Colibri (C) e T-92 (T) pertencentes aos sistemas orgânico (O) e convencional (C) para os elementos Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn. Na análise foram utilizados os dois primeiros componentes principais que juntos explicam aproximadamente 53% da variação total

O dendrograma resultante da análise de agrupamento (Figura 4.19) mostra a formação de vários grupos guardando semelhança com o resultado da PCA. Observa-se que as amostras da cultivar AP 533 produzidas no sistema orgânico e AP 533 produzidas no sistema convencional formam grupos distintos entre si e que não se agrupam com as demais cultivares e sistemas. No grupo formado pelas amostras de AP 533 convencional, aparecem 5 amostras de Colibri convencional, enquanto no grupo AP 533 orgânico 1 amostra de T-92 orgânico é agrupada. As cultivares Colibri e T-92 apresentam certa proximidade, embora um agrupamento de amostras da cultivar T-92 sem separação de orgânicas e convencionais possa ser notado. Já o grupo formado pela cultivar Colibri tem um subgrupo convencional bem definido, formado por 6 amostras, e outro subgrupo formado pela quase totalidade das amostras Colibri, além de 5 amostras T-92 e ainda uma AP 533, todas cultivadas pelo sistema orgânico.

Portanto, de maneira geral, pode-se concluir que, embora a maioria dos agrupamentos observados não seja totalmente definida, há uma tendência de agrupamento por categorias, tanto em termos de cultivar como de sistema de cultivo.

4.6 Determinação de elementos químicos nas sementes de tomate

As sementes de tomate são ricas em proteínas, carboidratos, lipídeos e minerais como Cu, Fe, Mn e Zn (TOOR; SAVAGE, 2005). Entretanto, é comum o descarte das sementes durante o consumo de tomates *in natura* e, principalmente, durante o processamento industrial (KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005; TOOR; SAVAGE, 2005). Na indústria de processamento de tomate, a semente é considerada um subproduto e empregada para alimentação animal (ABDEL-RAHMAN, 1982; KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005). Em virtude do valor nutricional das sementes de tomates relatado na literatura, o propósito desta seção foi avaliar a composição química elementar das sementes dos tomates das cultivares AP 533, Colibri e T-92, produzidos nos sistemas orgânico e convencional.

O peso fresco médio das sementes obtidas de cada amostra, composta por 4 tomates, ao final do processo de separação foi aproximadamente 7 g, com exceção da cultivar AP 533 convencional que apresentou menor quantidade de sementes nos frutos (4,5 g) e a cultivar T-92 orgânico, com maior quantidade de sementes (9 g). O processo de secagem por liofilização revelou que as sementes possuíam teor de água em torno de 80%.

As médias das concentrações e os desvios-padrão (mg kg^{-1}) para Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb e Zn determinados nas amostras de sementes dos tomates das cultivares AP 533, Colibri e T-92 pertencentes aos dois sistemas de cultivo encontram-se na Tabela 4.11. Todas as amostras apresentaram valores de Sr abaixo do limite de detecção, reportado juntamente na Tabela 4.11. As concentrações de Cs e La também ficaram abaixo do limite de detecção para as amostras de sementes da cultivar Colibri. Os resultados das concentrações individuais, as incertezas analíticas obtidas, bem como os limites de detecção dos elementos químicos determinados em todas as amostras encontram-se no Apêndice C. Os resultados de concentração foram reportados em base seca. A umidade residual das amostras no momento do encapsulamento foi cerca de 5% para todas as cultivares.

Tabela 4.11 - Médias das concentrações (mg kg^{-1} , expressas em base seca, $n=12$) e respectivos desvios-padrão (DP) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomate das cultivares AP533, Colibri e T-92

Elemento	Cultivar	Sistema de cultivo			
		Orgânico		Convencional	
		Média	DP	Média	DP
Br	AP 533	$0,77 \pm 0,17$		$3,0 \pm 0,6$	
	Colibri	$0,28 \pm 0,12$		$1,2 \pm 0,3$	
	T-92	$0,17 \pm 0,06$		$0,75 \pm 0,11$	
Ca	AP 533	780 ± 161		783 ± 162	
	Colibri	778 ± 110		685 ± 75	
	T-92	694 ± 152		809 ± 165	
Co	AP 533	$0,77 \pm 0,06$		$0,9 \pm 0,4$	
	Colibri	$0,083 \pm 0,013$		$0,15 \pm 0,05$	
	T-92	$0,037 \pm 0,018$		$0,07 \pm 0,03$	
Cs	AP 533	$0,043 \pm 0,012$		$0,020 \pm 0,015$	
	Colibri	$< 0,010$		$< 0,012$	
	T-92	$0,018 \pm 0,005$		$0,015 \pm 0,003$	
Fe	AP 533	130 ± 21		104 ± 15	
	Colibri	132 ± 11		139 ± 13	
	T-92	96 ± 13		108 ± 12	
K	AP 533	15380 ± 1730		12810 ± 1120	
	Colibri	7390 ± 1200		7510 ± 730	
	T-92	8180 ± 900		7960 ± 690	
La	AP 533	$0,06 \pm 0,02$		$0,07 \pm 0,02$	
	Colibri	$< 0,06$		$0,025 \pm 0,007$	
	T-92	$0,009 \pm 0,003$		$0,011 \pm 0,004$	
Na	AP 533	164 ± 43		104 ± 16	
	Colibri	19 ± 6		24 ± 4	
	T-92	43 ± 14		32 ± 5	
Rb	AP 533	21 ± 3		15 ± 3	
	Colibri	14 ± 2		10 ± 2	
	T-92	13 ± 3		$5,9 \pm 0,6$	
Sr	AP 533	< 5		< 3	
	Colibri	< 5		< 6	
	T-92	< 5		< 5	
Zn	AP 533	47 ± 4		46 ± 5	
	Colibri	56 ± 5		56 ± 5	
	T-92	37 ± 4		46 ± 6	

De acordo com os resultados da Tabela 4.11, as sementes apresentaram maiores concentrações de K, Ca, Fe e Na e menores de Br, Co, Cs e La. Na literatura são relatadas concentrações de Ca, Fe, K, Na e Zn em sementes de tomates. Dos estudos encontrados observa-se que as concentrações nas sementes de tomates podem variar de 640 mg kg⁻¹ a 1400 mg kg⁻¹ para Ca, de 94 mg kg⁻¹ a 243 mg kg⁻¹ para Fe, de 7800 mg kg⁻¹ a 15300 mg kg⁻¹ para K, de 111 mg kg⁻¹ a 200 mg kg⁻¹ para Na e de 26 mg kg⁻¹ a 47 mg kg⁻¹ para Zn (ABDEL-RAHMAN, 1982; AREMU; UDOESSIEN, 1999; KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005). Os resultados de Ca, Fe, K, Na e Zn obtidos nas amostras de sementes estão em concordância com os valores relatados na literatura.

Os resultados de composição química das sementes (Tabela 4.11) permitiram realizar uma comparação com os resultados de composição química das polpas, já apresentados na Tabela 4.10 (subseção 4.5). Para isso, foram calculadas razões entre os valores médios de concentração dos elementos químicos determinados nas amostras das polpas e nas amostras de sementes (Tabela 4.12). A razão entre as concentrações permite identificar em qual matriz os elementos químicos estão mais concentrados.

Tabela 4.12 - Razão entre as concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras das polpas e das sementes (P/S) de tomates provenientes dos sistemas orgânico e convencional

Cultivar	Sistema	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr*	Zn
AP 533	Orgânico	9	3	0,4	3	0,3	3	2	2	2	> 3	0,8
AP 533	Convencional	7	2	0,4	1,3	0,3	3	3	3	3	> 5	0,8
Colibri	Orgânico	12	3	0,4	> 1,0*	0,2	5	-	6	3	> 4	0,6
Colibri	Convencional	13	2	0,4	> 1,2*	0,2	6	6	8	4	> 2	0,6
T-92	Orgânico	9	3	0,4	3	0,3	5	4	6	3	> 2	0,8
T-92	Convencional	14	2	0,3	4	0,2	4	6	6	3	> 2	0,5

* valores calculados utilizando-se do limite de detecção

De maneira geral, os elementos químicos concentraram-se mais na polpa do que nas sementes, independente da cultivar e do sistema de cultivo, uma vez que os valores obtidos foram superiores a 1. As exceções ocorreram para Co, Fe e Zn. As razões entre as concentrações de Co foram duas a três vezes superiores nas amostras de sementes,

independente dos sistemas de cultivo. Situação semelhante ocorreu para Fe em que as razões foram cerca de 3 a 5 vezes maiores nas sementes.

Com relação ao Zn, os valores das razões estiveram entre 1,3 a 2, indicando que esse elemento concentrou-se mais nas sementes porém em menores proporções do que Co e Fe. Sementes de tomates são conhecidas por serem ricas em Fe e Zn (TOOR; SAVAGE, 2005). Knoblich, Anderson e Latshaw (2005), comparando valores de concentrações de Fe e Zn em sementes e pele de tomate, verificaram razões entre semente e pele de cerca de 3 para Fe e 1,4 para Zn.

É interessante notar que as razões para Ca apresentaram a mesma ordem de grandeza para as cultivares do sistema orgânico e para as cultivares do sistema convencional. Nas polpas dos tomates organicamente cultivados, essa razão foi 3 vezes superior em relação à semente, enquanto na polpa dos tomates produzidos pelo sistema convencional a razão foi 2 vezes superior.

Para Na, também foram observadas diferentes ordens de grandeza entre as cultivares. A cultivar AP 533 possui concentração de Na entre 2 a 3 vezes superior na polpa em relação à semente. As razões obtidas para Na indicaram que a cultivar Colibri concentra 6 a 8 vezes mais esse elemento na polpa do que nas sementes. Já para a cultivar T-92, o Na concentra-se cerca de 6 vezes na polpa comparando-se às sementes. Br foi o elemento que se concentrou muito mais na polpa do que na semente, sendo que as razões entre as concentrações polpa/semente estiveram entre 7 a 14. Este fato poderia ser explicado pela maior influência que a polpa sofre com relação à aplicação de agroquímicos contendo Br em pulverização, já que as sementes ficam na parte interna do fruto, portanto mais protegidas das condições ambientais externas.

A razão para La não foi apresentada para a cultivar Colibri, pertencente ao sistema orgânico, uma vez que as concentrações para esse elemento estiveram abaixo do limite de detecção nas amostras de polpa e semente.

Considerando os valores das razões entre as concentrações, Co, Fe e Zn foram os elementos mais concentrados na semente do que na polpa. Entretanto, em termos de

quantidades totais dos elementos presentes em um fruto de tomate, verificou-se que esses elementos estão presentes em menores quantidades nas sementes do que na polpa, já que a massa seca da polpa é bem superior à massa seca das sementes. A Tabela 4.13 apresenta as faixas das quantidades totais dos elementos químicos presentes na polpa e na semente de um fruto de tomate. São apresentados os valores médios mínimos e máximos das quantidades totais dos elementos químicos em cada compartimento considerando os frutos das cultivares AP 533, Colibri e T-92 dos sistemas de cultivo orgânico e convencional.

Tabela 4.13 - Faixas das quantidades totais (mg) dos elementos químicos determinados na polpa e na semente de um fruto de tomate, considerando amostras de todas as cultivares e sistemas de cultivo

Elemento	Polpa		Semente	
	mínimo	máximo	mínimo	máximo
Br*	10	111	0,013	0,4
Ca	7	19	0,04	0,10
Co*	0,10	1,9	0,003	0,12
Cs*	0,09	0,7	0,0012	0,002
Fe	0,15	0,27	0,007	0,013
K	200	370	0,5	1,6
La*	0,2	0,8	0,0009	0,008
Na	1,0	2,0	0,002	0,013
Rb	0,18	0,35	0,0005	0,002
Sr	0,06	0,15	0,0003	0,0004
Zn	0,17	0,28	0,003	0,006

* valores em µg

A quantidade total de elementos químicos presente em um fruto de tomate foi maior na polpa do que na semente. K foi o elemento mais abundante no fruto, em que as quantidades totais variaram entre 200 mg a 370 mg na polpa e entre 0,53 mg a 1,6 mg na semente. Seguindo o K, Ca e Na apresentaram as maiores quantidades na polpa e na semente. As quantidades totais de Fe, Rb e Zn são semelhantes na polpa, enquanto nas sementes a ordem é Fe > Zn > Rb. Cs e Co foram os elementos que estiveram presentes em menores quantidades nos frutos.

Para avaliar se diferentes sistemas de produção e cultivares influenciam a composição dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes, análises estatísticas de caráter univariado foram aplicadas. Uma primeira análise foi realizada para avaliar a influência dos sistemas de produção nas concentrações dos elementos determinados nas sementes. Os dados de concentração foram normalizados a fim de se excluir o efeito das cultivares. Com os dados normalizados, foi realizada a análise da variância (ANOVA) por meio do procedimento PROC GLM do SAS (SAS INSTITUTE, 1996) com o objetivo de testar a hipótese de igualdade entre as concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes, em nível de 95% de confiança. Foram aplicados o teste F e o teste de Tukey para comparações múltiplas entre médias, também em nível de 95% de confiança. Em seguida, foi verificada a influência das cultivares na composição dos elementos químicos das sementes. Para tanto, os dados sofreram normalização para se excluir o efeito dos sistemas de produção. As pressuposições de normalidade dos dados assim como a homogeneidade de variâncias, além da verificação da presença de *outliers*, foram analisadas a partir do procedimento one-way ANOVA do programa SAS/SAS Lab (SAS INSTITUTE, 1996). No caso de não atendimento dos requisitos, transformação apropriada dos dados indicada pelo SAS/SAS Lab foi realizada de modo a aproximar a distribuição à normalidade.

Os valores de probabilidade do teste F obtidos da análise estatística univariada são apresentados na Tabela 4.14. Os valores de probabilidade p^1 foram obtidos quando se excluiu o efeito das cultivares sobre a composição química, permitindo avaliar as concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomates provenientes dos sistemas orgânico e convencional. Já os valores de probabilidade p^2 foram obtidos ao excluir o efeito dos sistemas de cultivo sobre as concentrações dos elementos químicos, o que permitiu comparar as médias de composição elementar das sementes das três cultivares.

Os elementos Cs, La e Sr, embora determinados nas amostras de sementes, foram excluídos da análise estatística por apresentar valores de concentração abaixo do limite de detecção para algumas amostras.

Tabela 4.14 - Valores de probabilidade obtidos pelo teste F na análise estatística univariada para as concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomates das cultivares AP 533, Colibri e T-92, provenientes dos sistemas de cultivo orgânico e convencional

Probabilidade	Elemento							
	Br	Ca	Co	Fe	K	Na	Rb	Zn
p^1	< 0,0001	0,8	< 0,0001	0,6	0,02	0,03	< 0,0001	0,02
p^2	< 0,0001	0,5	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

p^1 valores de probabilidade obtidos no teste F quando excluído o efeito das cultivares

p^2 valores de probabilidade obtidos no teste F quando excluído o efeito dos sistemas de cultivo

Ao excluir o efeito das cultivares, os valores de probabilidade p^1 indicaram que as concentrações de Br, Co, K, Na, Rb e Zn diferem significativamente, em nível de 95% de confiança, entre as amostras de sementes dos tomates produzidos nos sistemas orgânico e convencional. Somente as concentrações de Ca e Fe não apresentaram diferenças significativas entre os sistemas de cultivo.

As sementes dos tomates oriundos do sistema convencional tiveram maiores médias de Br quando comparadas às médias nas sementes dos tomates produzidos no cultivo orgânico, em nível de 95% de confiança. O comportamento do Br nas amostras de sementes foi semelhante ao comportamento observado nas amostras de polpa, conforme discutido na subseção 4.5. Entretanto, as sementes concentraram menos Br em relação à polpa em todas as cultivares.

Observando-se as médias de concentração de Co entre as amostras de sementes dos tomates procedentes dos sistemas orgânico e convencional, a cultivar T-92 teve maior peso na diferenciação de Co entre os sistemas de cultivo, sendo as concentrações desse elemento maiores no sistema convencional. A cultivar AP 533 teve maior peso nas diferenças significativas encontradas para K e Na entre os sistemas de cultivos, em que as

médias das concentrações foram superiores nas sementes dos tomates organicamente cultivados. Com relação ao Rb, as cultivares AP 533 e T-92, principalmente, tiveram maior peso nas diferenças significativas obtidas para as concentrações entre as sementes dos tomates dos sistemas de cultivo. Houve uma tendência de Rb ser maior nas amostras provenientes dos sistemas orgânicos, de maneira análoga ao que foi observado nos resultados das amostras das polpas dos tomates. As diferenças encontradas para Zn entre os sistemas orgânico e convencional ocorreram, exclusivamente, em função da cultivar T-92, que apresentou média de concentração superior para o sistema convencional. Nas amostras de polpa, o Zn não apresentou diferença significativa entre os sistemas. Esse fato ocorreu devido aos desvios-padrão elevados para as amostras de polpa dos tomates convencionais, maiores que os observados para as amostras de sementes.

As médias de composição elementar das sementes das três cultivares puderam ser comparadas quando foi excluído o efeito dos sistemas sobre as concentrações dos elementos químicos (Figura 4.20). As concentrações das sementes das três cultivares não mostraram diferença significativa com relação ao Ca, em nível de 95% de confiança, assim como o que ocorreu com as amostras de polpa.

As concentrações médias de Br, Co e Rb nas amostras de sementes diferiram significativamente entre as três cultivares. O padrão de distribuição de Br, Co e Rb nas amostras de sementes seguiu o mesmo padrão observado nas amostras de polpa, ou seja, a cultivar AP 533 apresentou concentrações superiores de Br, Co e Rb, seguida da cultivar Colibri e, por último, a cultivar T-92. As médias das concentrações de Fe e Zn nas sementes também mostraram diferenças significativas entre as três cultivares, em que a cultivar Colibri apresentou a maior média, seguida das cultivares AP 533 e T-92, para os dois elementos. Entretanto, a distribuição desses elementos nas amostras de sementes não foi a mesma observada nas amostras de polpa, em que as médias de Fe e Zn nas polpas das cultivares AP 533 e Colibri foram iguais, em nível de 95% de confiança. Provavelmente, isso ocorreu devido aos elevados desvios-padrão da média para Fe e Zn obtidos entre as amostras de polpa.

Figura 4.20 Média das concentrações (mg kg⁻¹, n=12) de Br, Ca, Co, Fe, K, Na, Rb e Zn determinados nas amostras de sementes de tomate das cultivares AP 533, Colibri e T-92, produzidas nos sistemas orgânico e convencional. As barras de erro indicam o desvio padrão da média. Médias entre as cultivares seguidas das mesmas letras não diferem entre si em nível de 95% de confiança, pelo teste de Tukey

Com relação ao K, as médias das concentrações nas sementes da cultivar AP 533 foram significativamente superiores às médias encontradas nas sementes das demais cultivares, que não diferiram entre si. Esse mesmo comportamento de K também foi obtido nas amostras de polpa. As concentrações de Na foram maiores nas sementes da cultivar AP 533, com 95% de confiança, seguida das cultivares T-92 e Colibri.

Para avaliar a distribuição dos elementos químicos nas amostras de sementes dos tomates produzidos nos sistemas orgânico e convencional, utilizou-se da técnica multivariada simples com a construção de gráficos tipo estrela (Figura 4.21). Esses gráficos representam os resultados das concentrações normalizadas a partir da maior concentração média dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes. Os valores normalizados variam de 0 (zero) a 1 (um) e, portanto, têm a mesma ordem de grandeza.

De acordo com os resultados da Figura 4.21, não foi possível estabelecer um padrão único de distribuição dos elementos químicos para todas as amostras de sementes. Contudo, comparando-se os contornos geométricos dos gráficos, as sementes das cultivares Colibri e T-92 do sistema convencional apresentaram um padrão um pouco diferente do orgânico, mas também mostraram uma tendência de distribuição similar entre si. Semelhante ao já verificado nas amostras de polpa, os gráficos tipo estrela obtidos para a cultivar AP 533 indicam que essa cultivar possui maiores médias de concentração de elementos químicos nas sementes em relação às demais, enquanto a cultivar T-92 apresenta menores médias de concentração dos elementos químicos.

As concentrações de Br foram notadamente maiores nas sementes de tomates provenientes do sistema convencional, em consonância com os resultados da estatística univariada. Ao contrário, Rb tende a ser maior nas amostras de sementes de tomates organicamente cultivados.

AP 533 Orgânico **AP533 Convencional** **Colibri Orgânico** **Colibri Convencional** **T-92 Orgânico** **T-92 Convencional**

Figura 4.21 Resultados normalizados a partir da maior concentração média dos elementos químicos determinados nas sementes dos tomates das cultivares AP 533, Colibri e T-92, produzidos no sistema orgânico e convencional. Valores convertidos em concentração normalizada variam de 0 (zero) a 1 (um)

Os gráficos de dispersão entre pares de elementos determinados nas amostras de sementes permitiram identificar os elementos químicos que contribuíram para a separação entre as amostras de sementes de tomates das diferentes cultivares e sistemas de cultivo. Para a construção dos gráficos de dispersão, utilizou-se do procedimento PROC INSIGHT do SAS (SAS INSTITUTE, 1996) e os resultados são apresentados na Figura 4.22.

Figura 4.22 Gráficos de dispersão de pares de elementos determinados nas amostras de sementes de tomate. (★) AP 533 convencional (★) AP 533 orgânico (★) Colibri convencional (■) Colibri orgânico (★) T-92 convencional (■) T-92 orgânico

Os gráficos de dispersão mostram que Co, K e Na separam claramente as amostras de sementes de tomate da cultivar AP 533, de ambos os sistemas, das demais cultivares. As concentrações destes elementos nas sementes da cultivar AP 533 foram significativamente superiores. Com relação às amostras de polpa, apenas as concentrações de Co separaram a cultivar AP 533 das demais, embora a polpa desta cultivar também tenha apresentado maiores médias de concentração de K e Na. As sementes da cultivar AP 533 destacam-se das demais pelas elevadas concentrações de Br.

Os gráficos de dispersão permitem ainda visualizar possíveis correlações entre os elementos químicos nas amostras. Correlações foram identificadas entre K e Na e entre Fe e Zn nas amostras de sementes.

Para facilitar a visualização, os gráficos de dispersão foram reconstruídos colorindo-se as amostras por sistema de cultivo (Figura 4.23). Somente os resultados de Br permitiram visualizar uma clara separação entre amostras provenientes do sistema de cultivo orgânico e convencional.

Figura 4.23 Gráficos de dispersão entre pares de elementos determinados nas amostras de sementes de tomate para as categorias orgânico (■) e convencional (■)

Posteriormente ao emprego da técnica de visualização multivariada simples com a elaboração dos gráficos tipo estrela e gráficos de dispersão, realizou-se a análise por componentes principais (PCA) permitindo visualizar a distribuição das amostras de sementes de tomates de acordo com as cultivares e sistemas de cultivo considerando-se diversos elementos simultaneamente. Os resultados foram apresentados por meio do gráfico de dispersão construído com o primeiro e o segundo componentes principais, que

somados respondem por 62% da variação total, compreendendo os elementos Br, Ca, Co, Fe, K, Na, Rb e Zn (Figura 4.24).

Pelos gráficos dos dois primeiros componentes principais, nota-se que houve uma separação das amostras de sementes da cultivar AP 533 das demais, o que reafirma os resultados obtidos por meio dos gráficos de dispersão entre pares de elementos, em que Co, K e Na foram os responsáveis pela separação dessas amostras. As sementes da cultivar AP 533 orgânica apresentaram um espalhamento entre suas amostras demonstrando pouca similaridade entre elas. Já as amostras de sementes das cultivares Colibri e T-92 se interceptam, demonstrando similaridade.

Figura 4.24 Gráfico de dispersão com primeiro e segundo componentes principais compreendendo Br, Ca, Co, Fe, K, Na, Rb e Zn, determinados nas amostras de sementes. Os dois componentes principais explicam 62% da variação total. ORG = orgânico, CONV = convencional

Entre os elementos químicos determinados nas amostras de sementes, apenas Ca não apresentou diferença significativa entre os sistemas de cultivo e entre as cultivares na estatística univariada. Com o intuito de observar a distribuição dos dados sem a presença do Ca na análise multivariada, procedeu-se novamente à realização da PCA e o resultado obtido foi apresentado na Figura 4.25. O primeiro componente principal explica 50% da variação total, enquanto o segundo componente explica 18% da variação total.

Ao excluir o Ca da análise por componentes principais, as amostras de sementes mostraram uma tendência de agrupamento de acordo com a cultivar, ao contrário do que foi observado para as amostras de polpa que apresentaram uma tendência maior de agrupamento por sistema de cultivo.

Figura 4.25 Gráfico de dispersão com primeiro e segundo componentes principais compreendendo Br, Co, Fe, K, Na, Rb e Zn, determinados nas amostras de sementes. Os dois componentes principais explicam 76% da variação total. ORG = orgânico; CONV = convencional

Em seguida, para explorar as similaridades entre as amostras, foi realizada análise de agrupamentos hierárquicos com visualização gráfica por meio de dendrogramas (Figura 4.26). A análise foi conduzida utilizando-se dos autovalores obtidos na análise de componentes principais compreendendo todos os elementos (Br, Co, Fe, K, Na, Rb e Zn) exceto Ca, já que este elemento não contribuiu com o processo de separação. Pelo critério do autovalor ($\lambda \geq 1$), foram selecionados os 2 primeiros componentes principais, responsáveis por 76% da informação total. Foi calculada a distância Euclidiana utilizando-se do algoritmo UPGMA (unweighted pair-group average). O dendrograma obtido mostra os agrupamentos formados. Semelhante à PCA, as amostras de sementes das cultivares AP 533 formaram um grupo independente das cultivares Colibri e T-92. Dentro do grupo das amostras AP 533, é possível notar certa tendência de agrupamento entre as amostras orgânicas e convencionais, conforme já identificado na PCA. Amostras correspondentes às cultivares Colibri e T-92 também formaram agrupamentos coesos, porém sem distinção entre amostras orgânicas e convencionais. Um quarto pequeno grupo compreendendo amostras das cultivares Colibri e T-92 de ambos sistemas de cultivo foi formado.

De maneira geral, pode-se concluir que os agrupamentos formados pelas amostras de sementes mostraram uma tendência maior de agrupamento por categorias em termos de cultivar do que por sistema de cultivo.

Figura 4.26 Dendrograma resultante da análise de agrupamento das amostras de sementes de tomates das cultivares AP 533 (A), Colibri (C) e T-92 (T) pertencentes aos sistemas orgânico (O) e convencional (C) para os elementos Br, Co, Fe, K, Na, Rb e Zn. Na análise foram utilizados os dois primeiros componentes principais que juntos explicam 76% da variação total

5 CONCLUSÕES

Os resultados dos estudos realizados, ou seja, a representatividade amostral, a influência dos estádios de maturação e do solo na composição dos frutos e a caracterização dos tomates quanto às concentrações dos elementos químicos, permitiram concluir que:

- ❖ O estudo de representatividade amostral indicou que as concentrações de Br, Ca, Co, Cs, K, Fe, La, Na, Rb, Sr e Zn puderam ser estimadas com um número de amostras coletadas no campo inferior a doze, assumindo um erro máximo admitido pelo analista de 15%. A avaliação da variabilidade intra-amostral indicou a homogeneidade do material.
- ❖ A análise de frutos em estádios de maturação verde maduro e rosado indicou concentrações de Ca, Fe, K, Na, Rb e Sr maiores nos tomates rosados e sem diferenças significativas para Br, Co, Cs e Zn.
- ❖ Os solos das diferentes propriedades apresentaram composição química bastante diferenciada, porém correlações entre as concentrações dos elementos nas amostras de polpa e no solo não foram observadas.
- ❖ O tomate, de fato, é um alimento rico em K e Ca, elementos químicos mais abundantes encontrados tanto na polpa quanto na semente.
- ❖ Br, Co, Cs e La ocorreram em concentrações bastante variadas nas polpas das cultivares AP 533, Colibri e T-92 provenientes dos sistemas de cultivo orgânico e convencional, enquanto Ca, Fe, K, Na, Rb, Sr e Zn apresentaram menores variações. Já nas sementes, as concentrações de Br, Co, La, Na e Rb são bastante variáveis, enquanto Ca, Cs, Fe, K, Sr e Zn apresentam menores variações.
- ❖ Co, Fe e Zn concentraram-se mais na semente do que na polpa
- ❖ As concentrações de Br, Co, Cs, Rb e Sr determinados na polpa diferiram significativamente tanto entre sistemas de cultivo como entre cultivares. Fe, K, Na

e Zn não foram influenciados pelos sistemas de cultivo, sendo as diferenças encontradas intrínsecas para cada cultivar.

- ❖ As sementes de tomates dos sistemas de cultivo orgânico e convencional não mostraram diferenças nas concentrações de Ca e Fe.
- ❖ As polpas e as sementes dos tomates das três cultivares não apresentaram diferenças nas concentrações de Ca ao excluir o efeito do sistema na comparação.
- ❖ A cultivar AP 533, para processamento industrial, apresentou as maiores concentrações dos elementos Br, Co, K, Na e Rb, nas amostras de polpa e sementes, sugerindo que essa cultivar pode ter mecanismo diferenciado na acumulação de alguns elementos químicos nos frutos.
- ❖ Br permitiu a separação entre amostras de tomates orgânicos e convencionais. Tomates provenientes do cultivo convencional apresentaram significativamente maior concentração de Br, sugerindo forte influência do manejo adotado neste sistema refletindo na composição química dos frutos.
- ❖ Na e Rb permitiram separar as amostras de polpa por cultivar e sistema de cultivo
- ❖ Ao analisar os resultados dos elementos químicos simultaneamente, as amostras de polpa dos tomates mostraram uma tendência de agrupamento por categorias, tanto em termos de cultivar como de sistema de cultivo, embora esse último tenha sido menos evidente. As sementes mostraram-se mais sensíveis ao fator cultivar.

A caracterização química elementar dos tomates foi realizada num universo amostral englobando diferentes fatores, incluindo cultivares com características genéticas próprias, sistemas de produção orgânico e convencional, regiões produtoras e tipos de solo. Mesmo com todas estas fontes de variação, foi possível realizar importantes inferências acerca do comportamento dos elementos químicos. Além do objetivo principal deste trabalho de

caracterizar quimicamente tomates por INAA, os resultados sugerem ser possível discriminar tomates organicamente cultivados de tomates convencionais. Entretanto, torna-se de fundamental importância a análise de tomates oriundos de experimentos realizados em condições controladas como, por exemplo, mesma cultivar conduzida em sistemas orgânico e convencional no mesmo tipo de solo e na mesma região para corroborar e complementar os resultados obtidos na presente pesquisa.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAHMAN, A.Y. The chemical constituents of tomato seeds. **Food Chemistry**, Barking, v. 9, n. 4, p. 315-318, 1982.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE PROMOÇÃO DE EXPORTAÇÕES E INVESTIMENTOS – APEX BRASIL. **Governo regulamenta agricultura orgânica**. Disponível em: <<http://www.apexbrasil.com.br/noticia>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Divulgado resultado do monitoramento de agrotóxicos em alimentos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2008/230408.htm>>. Acesso em: 24 abr. 2008.

AIDID, S.B. Determination of trace elements in leaves of tropical trees in Malaysia by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 10, n. 2, p. 335-344, 1988.

ALBERT, R.; HORWITZ, W. A heuristic derivation of the Horwitz curve. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 69, n. 4, p. 789-790, 1997.

ALVARENGA, M.A.R. **Tomate**: produção e campo, em casa de vegetação e em hidroponia. Lavras: UFLA, 2004. 393 p.

AREMU, C.Y.; UDOESSIEN, E.I. Chemical estimation of some inorganic elements in selected tropical fruits and vegetables. **Food Chemistry**, Barking, v. 37, n. 3, p. 229-234, 1990.

BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 257, n. 3, p. 577-582, 2003.

BACCHI, M.A.; FERNANDES, E.A.N.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience in k_0 standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 217-222, 2000.

BACCHI, M.A.; FERNANDES, E.A.N.; TSAI, S.M.; SANTOS, L.G.C. Conventional and organic potatoes: Assessment of elemental composition using k_0 -INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 259, n. 3, p. 421-424, 2004.

BAKER, B.P.; BENBROOK, C.M.; GROTH, E.; BENBROOK, K.L. Pesticide residues in conventional, integrated pest management (IPM) – grown and organic foods: insights from three U.S. data sets. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 19, n. 5, p. 427-446, 2002.

BAKKAUS, E.; GOUGET, B.; GALLIEN, J.P.; KHODJA, H.; CARROT, F.; MOREL, J.L.; COLLINS, R. Concentration and distribution of cobalt in higher plants: The use of micro-PIXE spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 231, n. 2, p. 350-356, 2005.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. 401 p.

BODE, P.; FERNANDES, E.A.N.; GREENBERG, R.R. Metrology for chemical measurements and the position of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 109-114, 2000.

BORGUINI, R.G. **Tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) orgânico: o conteúdo nutricional e a opinião do consumidor**. 2002. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BOURN, D.; PRESCOTT, J.P. A comparison of the nutritional value, sensory qualities, and food safety of organically and conventionally produced foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 42, n. 1, p. 1-34, 2002.

BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of the elements**. New York: Academic Press, 1979. 333 p.

BRANDT, K.; MOOLGARD, J.P. Organic agriculture: does it enhance or reduce the nutritional value of plant foods? **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.81, n.9, p.924-931, 2001.

BRASIL. Decreto nº55.871, de 26 de março de 1965. Dispõe sobre normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 de abr. de 1965. Seção 1, p. 3610.

BRASIL. Decreto nº 6.323, de 27 de dezembro de 2007. Regulamenta a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica e dita outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 dez. 2007. Seção 1, p. 2.

BRASIL. Ministério da Agricultura do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 553 de 30 de agosto de 1995. Dispõe sobre a Norma de Identidade, Qualidade, Acondicionamento e Embalagem do Tomate in natura, para fins de comercialização e Revoga as especificações de Identidade, Qualidade, Acondicionamento e Embalagem do Tomate, estabelecidas pela Portaria nº 76, de 25 de fevereiro de 1975. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, set. 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. **Instrução Normativa Conjunta nº1**, de 10 de setembro de 2002. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarlegislacao.do?operacao=visualisar&id=2958>>. Acesso em: 26 jun 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. **Situação da produção orgânica 2006**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>> Acesso em: 17 abr. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria SARC nº 085 de 06 de março de 2002. Propõe o Regulamento técnico de identidade e qualidade para classificação do tomate. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, mar. 2002.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MEASURES. **Consultative committee for amount of substance: metrology in chemistry - CCQM**. In: MEETING OF THE COMMITTEE FOR WEIGHTS AND MEASURES, 13., 2007, Sèvres. p.7-9.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MEASURES (BIPM). **International Vocabulary of Metrology - basic and general concepts and associated terms VIM**, 3.ed., Sèvres: JCGM 200, 2008. 90p

CAMARGO FILHO, W.P.; CAMARGO, F.P.; CAMARGO, A.M.M.P.; ALVES, H.S. Algumas considerações sobre a construção da cadeia de produtos orgânicos. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 55-69, 2004.

CANO, A.; ACOSTA, M.; ARNAO, M. Hydrophilic and lipophilic antioxidant activity changes during on-vine ripening of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill). **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 28, n. 1, p. 59-65, 2003.

CARIS-VEYRAT, C.; AMIOT, M.J.; TYSSANDIER, V.; GRASSELLY, D.; BURET, M.; MIKOLAJCZAK, M.; GUILLAND, J.C.; BOUTELOUP-DEMANGE, C.; BOREL, P. Influence of organic versus conventional agricultural practice on the antioxidant microconstituent content of tomatoes and derived purees; consequences on antioxidant plasma status in humans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 21, p. 6503-6509, 2004.

CASTELLANE, P.D.; ARAÚJO, J.A.C. Cobertura do solo com filme de polietileno: vantagens e desvantagens. **SOB Informa**, Itajaí, v. 3, p. 24-27, 1994.

CLARK, G.A.; MAYNARD, D.N. Vegetable production on various bed widths using drip irrigation. **Applied Engineering in Agriculture**, St. Joseph, v. 8, n. 1, p. 28-32, 1992.

COCHRAN, W.C. **Sampling techniques**. New York: John Wiley & Sons, 1977. 422 p.

CONWAY, W.S.; SAMS, C.E.; MCGUIRE, R.G.; KELMAN, A. Calcium treatment of apples and potatoes to reduce postharvest decay. **Plant Disease**, St. Paul, v. 76, n. 4, p. 329-334, 1992.

CRAMER, D.; KUPER, H.; HARLOW, B.; TITUS-ERNSTOFF, L. Carotenoids, antioxidants, and ovarian cancer risk in preand postmenopausal women. **International Journal of Cancer**, New York, v. 94, n. 1, p. 128-134, 2001.

CROSBY, N.T.; DAY, J.A.; HARDCASTLE, W.A. **Quality in the analytical chemistry laboratory**. Chichester: Analytical Chemistry by open Learning, 1997. 307p.

DE CORTE, F. The standardization of standardless NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 248, n. 1, p. 13-20, 2001.

DORAIS, M.; EHRET, D.L.; PAPADOPOULOS, A.P. Tomato (*Solanum lycopersicum*) health components: from the seed to the consumer. **Phytochemistry Reviews**, Dordrecht, v. 7, n. 2, p. 231-250, 2008.

EHLERS, E. **Agricultura sustentável: origens e perspectivas de um novo paradigma**. 2. ed. São Paulo: Livros da Terra, 1999. 47 p.

EHMANN, W.D.; VANCE, D.E. **Radiochemistry and nuclear methods of analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 531 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cultivo de tomate para industrialização**. 2. ed. Gama: Embrapa Hortaliças, 2006. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Tomate/TomateIndustrial_2ed/importancia.htm>. Acesso em: 10 abr. 2008.

FAYAD, J.A.; FONTES, P.C.R.; CARDOSO, A.A.; FINGER, F.L.; FERREIRA, F.A. Absorção de nutrientes pelo tomateiro cultivado sob condições de campo e de ambiente protegido. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 1, p. 90-94, 2002.

FERNANDES, E.A.N.; TAGLIAFERRO, F.S.; AZEVEDO-FILHO, A.; BODE, P. Organic coffee discrimination with INAA and data mining/KDD techniques: new perspectives for coffee trade. **Accreditation and Quality Assurance**, Heidelberg, v. 7, n. 10, p. 378-387, 2002.

FERNANDES, E.A.N.; TAGLIAFERRO, F.S.; BACCHI, M.A.; BODE, P.; TURRA, C.; SANTOS, L.G. INAA as a tool to identify organically grown food. **Transactions of the American Nuclear Society**, La Grange Park, v. 91, p. 847-848, 2004.

FERNANDES, P.D.; CHURATA-MASCA, M.G.C.; OLIVEIRA, G.D.; HAAG, H.P. Nutrição de hortaliças: XXVII. Absorção de nutrientes pelo tomateiro (*Lycopersicum esculentum* Mill.) em cultivo rasteiro. **Anais da ESALQ**, Piracicaba, v. 32, p. 595-607, 1975.

FIDALGO, J. Pesquisa mostra que qualidade do tomate desestimula consumo. **Folha on line**, São Paulo, 17 out., 2007. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/comida/ult10005u337389.shtml>>. Acesso em: 22 jun. 2008.

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

FONTES, P.C.R.; SILVA, D.J.H. **Produção de tomate de mesa**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2002. 196 p.

FONTES, P.C.R.; WILCOX, G. Growth and phosphorus uptake by tomato cultivars as influenced by phosphorus concentrations in soil and nutrient solution. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v. 109, p. 633-636, 1984.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **FAOSTAT Agriculture Data**. Rome: FAO, 2008. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567>>. Acesso em: 10 abr. 2008.

FRANÇA, E.J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. 2006. 362 f. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

FRANÇA, E.J.; FERNANDES, E.A.N.; BACCHI, M.A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 257, n. 1, p. 113-115, 2003.

FRUSCIANTE, L.; CARLI, P.; ERCOLANO, M.R.; PERNICE, R.; MATTEO, A.D.; FOGLIANO, V.; PELLEGRINI, N. Antioxidant nutritional quality of tomato. **Molecular Nutrition and Food Research**, Weinheim, v. 51, n. 5, p. 609-617, 2007.

GLASCOCK, M.D. **Overview of neutron activation analysis**. Columbia: University of Missouri Research Reactor (MURR), 2004. Disponível em: <http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html#calculate>. Acesso em: 04 mai. 2008.

GOLLOP, Z. The problems of bromine residues after soil fumigation. **Agriculture and Environment**, Amsterdam, v. 1, n. 3, p. 317-320, 1974.

HAM, J.M.; KLUITENBERG, G.J.; LAMONT, W.J. Optical properties of plastic mulches effect the field temperature regime. **Journal of the American Society for Horticulture Science**, Geneva, v. 118, n. 2, p. 188-193, 1993.

HARADA, D.Y. Selo único ou biodiversidade na certificação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HORTICULTURA ORGÂNICA, NATURAL, ECOLÓGICA E BIODINÂMICA, 2001, Piracicaba. **Resumos...** Botucatu: Agroecológica, 2001. 1 CD-ROM.

HEUVELINK, E. Growth, development and yield of a tomato crop: periodic destructive measurements in greenhouse. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 61, n. 1, p. 77-99, 1995.

HORA, R.C. **Aplicação de luz na faixa do vermelho-extremo em mudas e diferentes sistemas de condução do tomateiro cultivado em ambiente protegido**. 2003. 56 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Sistema de Produção) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2003.

HORWITZ, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of collaborative studies. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 60, n. 6, p. 855-864, 1988.

HUND, E.; MASSART, D.L.; SMEYERS-VERBEKE, J. Inter-laboratory studies in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 423, p. 145-165, 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA – INMETRO. Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia. 4.ed. Revisada. Rio de Janeiro, 2007. 72p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR – IDEC. **As vantagens da comida orgânica**. São Paulo, 2000. Disponível em: <<http://www.idec.org.br/consumidora/arquivo/dez00/dez0012.htm>>. Acesso em: 20 set. 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Mapa de solos**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://mapas.ibge.gov.br/solos/viewer.htm>>. Acesso em: 15 jan 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Sistema de recuperação automática: SIDRA. Rio de Janeiro. **Produção agrícola municipal**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 9 abr. 2008.

INTERNATIONAL FEDERATION OF ORGANIC AGRICULTURE MOVEMENTS – IFOAM. **Definition of organic agriculture**. Bonn. Disponível em: <http://www.ifoam.org/organic_facts>. Acesso em: 30 abr. 2008.

JENKINS, J.A. The origin of the cultivated tomato. **Economic Botany**, New York, v. 2, p. 379-392, 1948.

JONES, J.B.; JONES, J.P.; STALL, R.E.; ZITTER, T.A. **Compendium of tomato diseases**. St. Paul: The American Phytopathological Society, 1991. 73 p.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Florida: Boca Raton, 2001. 413p.

KRATOCHVIL, B.; WALLACE, D.; TAYLOR, J.K. Sampling for chemical analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, p. 113R-129R, 1984.

KNOBLICH, M.; ANDERSON, B.; LATSHAW, D. Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, p. 1166-1170, 2005.

LAMBERTI, F.; DI VITO, M.; GRECO, N.; MELILLO, V.A. Content of inorganic bromine in vegetables crops harvested from soil treated with methyl bromide. **Nematologia Mediterranea**, Bari, v. 26, p. 57-58, 1998.

LESTER, G.E. Environmental regulation of human health nutrients (ascorbic acid, β -carotene, and folic acid) fruits and vegetables. **HortScience**, St. Joseph, v. 41, n. 1, p. 59-64, 2006.

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

MARANCA, G. **Tomate: variedades, cultivo, pragas e doenças, comercialização**. São Paulo: Nobel, 1981. 158 p.

MEDEIROS, M.A.; VILELA, N.J.; FRANCA, F.H. Eficiência técnica e econômica do controle biológico da traça do tomateiro em ambiente protegido. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 1, p. 267-275, 1975.

MELO, P.C.T.; VILELA, N.J. Desafios e perspectivas para a cadeia brasileira do tomate para processamento industrial. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 1, p. 154-157, 2005.

MESQUITA FILHO, M.V.; SOUZA, A.; FURLANI, P.R. Hortaliças de bulbo, tubérculo, raiz e fruto. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 511-532.

MINAMI, K.; HAAG, H.P. **O tomateiro**. 2. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1989. 397 p.

MOHAMED, A.E.; RASHED, M.N. MOFTY, A. Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 251-260, July 2003.

MONACO, L. Melhoramento do tomateiro. **Boletim do Campo**, Rio de Janeiro, n. 193, p. 79-85, 1964.

MOREIRA, C.F. **Caracterização de sistema de café orgânico sombreado e a pleno sol no sul de Minas Gerais**. 2003. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MÜLLER, C.H. **A revision of the genus Lycopersicon**. Washington: USDA, 1940. 29 p. (Miscellaneous Publication, 382).

NEVES, E.M.; RODRIGUES, L.; DAYOUB, M.; DRAGONE, D.S. Bataticultura: Dispêndios com defensivos agrícolas no quinquênio 1997-2001. **Batata Show**, Itapetininga, n. 6, p. 22-23, 2003.

NGUYEN, M.L.; SCHWARTZ, S.J. Lycopene: chemical and biological properties. **Food Technology**, Champaign, v. 53, n. 2, p. 38-45, 1999.

PACHECO, A.M.G.; FREITAS, M.C.; VENTURA, M.G.; DIONÍSIO, I.; ERMAKOVA, E. Chemical elements in common vegetable components of Portuguese diets, determined by k_0 -INAA. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 564, n. 2, p. 721-728, 2006.

PADOVANI, M.I. **Tomate: o fruto do amor que conquistou o mundo**. São Paulo: Ícone, 1986. 152 p.

PAGLIUCA, L.G.; DELEO, J.P.B. Tomate: gestão de custos. **Hortifruti Brasil**, Piracicaba, v. 7, n. 69, p. 10, 2008.

PAPADOPOULOS, A.P. **Growing greenhouse tomatoes in soil and soilless media**. Ontário: Agriculture Canada, 1991. 79 p.

PARRY, S.J. **Activation spectrometry in chemical analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 243 p.

PEÑA, R.P. **Rendimento, qualidade e conservação pós-colheita de cenoura (*Daucus carota* L.) sob adubação mineral, orgânica e biodinâmica**. 1996. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 1996.

PEREIRA, P.R.G.; FONTES, P.C.R. Nutrição mineral do tomate para mesa. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 24, n. 219, p. 27-34, 2003.

PRICHARD, E.; CROSBY, N.T.; DAY, J.A.; HARDCASTLE, W.A.; HOLCOMBE, D.; TREBLE, R.D. **Quality in the analytical chemistry laboratory** – Analytical chemistry by open learning. West Sussex: John Wiley & Sons, 1997. 334p.

QUINN, T. J. International report - news from the BIPM. **Metrologia**, Sèvres, v. 36, p. 65-69, 1999.

RAO, A.V. Lycopene, tomatoes, and the prevention of coronary heart disease. **Experimental Biology and Medicine**, Maywood, v. 227, p. 908-913, 2002.

RAO, A.V.; AGAWAL, S. Role of antioxidant lycopene in cancer and heart disease. **Journal of the American College of Nutrition**, New York, v. 19, p. 563-569, 2000.

RAO, A.V.; WASEEM, Z.; AGAWAL, S. Lycopene content of tomatoes and tomato products and their contribution to dietary lycopene. **Food Research International**, Essex, v. 31, p. 737-741, 1998.

REMBIALKOWSKA, E. Review: Quality of plant products from organic agriculture. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 87, p. 2757–2762, 2007.

RICK, C.M. Tomato. In: SIMMONDS, N.W. (Ed.). **Evolution of crop plants**. London: Longman, 1976. p. 268-273.

RICK, C.M.; BUTLER, L. Cytogenetics of the tomatoes. **Advances in Genetics**, New York, v. 8, p. 267-382, 1956.

RUGUTT, J.K.; NGIGI, A.N.; RUGUTT, K.J.; NDALUT, P.K. Native Kenyan plants as possible alternative to methyl bromide in soil fumigation. **Phytomedicine**, Jena, v. 13, n. 8, p. 576-583, 2006.

SANTOS, L.G.; FERNANDES, E.A.N.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S.; TSAI, S.M. Evaluation of conventional and organic beans by instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 270, n. 1, p. 249-252, 2006.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6. ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028 p.

SCHÜRMANN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology**. Amsterdam: John Wiley & Sons, 1998. p.165-222.

SHI, J.; MAGUER, M.L. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 40, n. 1, p. 1-42, 2000.

STAN, H-J.; LINKERHÄGNER, M. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection. State-of-the-art use of modified multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 892, n. 1-2, p. 347-377, 2000.

STATSOFT, INC. **Statistica for windows**: computer program manual. Tulsa, 1996.

SUÁREZ, M.H.; RODRÍGUEZ, E.M.R.; ROMERO, C.D. Chemical composition of tomato (*Lycopersicon esculentum*) from Tenerife, the Canary Islands. **Food Chemistry**, Barking, v. 106, n. 3, p. 1046-1056, 2008.

TAGLIAFERRO, F.S. **Metrologia em química**: estudo da qualidade de cafés brasileiros. 2002. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências/Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

TAYLOR, I.B. Biosystematics of the tomato. In: ATHERTON, J.G.; RUDICH, J. **The tomato crop**: a scientific basis for improvement. New York: Chapman and Hall, 1986. cap. 1, p. 1-34.

THOMPSON, M. Recent trends in inter precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. **Analyst**, London, v. 125, p. 385-386, 2000.

THOMPSON, M.; WOOD, R. International harmonized protocol for proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. **Journal of AOAC International**, Arlington, v. 76, n. 4, p. 926-940, 1993.

TIAN, W.Z.; NI, B.F.; WANG, P.S.; CAO, L.; ZHANG, Y.M. Metrological role of neutron activation analysis. IA. Inherent characteristics of relative INAA as a primary ratio method of measurement. **Accreditation and Quality Assurance**, Heidelberg, v. 6, n. 12, p. 488-492, 2001.

TOOR, R.K.; SAVAGE, G.P. Antioxidant activity in different fractions of tomatoes. **Food Research International**, Essex, v. 38, n. 5, p. 487-494, 2005.

TSEKLEEV, G.; BOYADJIEVA, N.; SOLAKOV, Y. Influence of photo-selective mulch films on tomatoes in greenhouses. **Plasticulture**, Paris, v. 95, p. 45-49, 1993.

TURRA, C.; FERNANDES, E.A.N.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S.; FRANÇA, E.J. Differences between elemental composition of orange juices and leaves from organic and conventional production systems. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 270, n. 1, p. 203-208, 2006.

U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA. **Total diet study statistics on element results**. College Park: Maryland, 2007. 211p.

UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE & DEVELOPMENT - UNCTAD. **Organic fruit and vegetables from the tropics**: market, certification and production information for producers and international trading companies. New York, 2003. 330 p. (UNCTAD/DITC/COM/2003/2).

WARNOCK, S.J. Natural habitats of Lycopersicon species. **HortScience**, St. Joseph, v. 26, n. 5, p. 466-471, 1991.

WILLER, H.; YUSSEFI, M.M.; SORENSEN, N. **The world of organic agriculture** - Statistics and emerging trends 2008. London: IFOAM, 2008. 238 p.

WINTER, C.K.; DAVIS, S.F. Organic foods. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 9, p. 117-124, 2006.

WOESE, K.; LANGE, D.; BOESS, C.; WERNER, K.B. A comparison of organically and conventionally grown foods – Results of a review of the relevant literature. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 74, p. 281-293, 1997.

WORTHINGTON, V. Nutritional quality of organic versus conventional fruits, vegetables and grains. **Journal of Alternative and Complementary Medicine**, New York, v. 7, n. 2, p. 161-173, 2001.

YAMADA, Y. Occurrence of bromine in plants and soil. **Talanta**, London, v. 15, n. 11, p. 1135-1141, 1968.

ZAPATA, M.; CABRERA, P.; BAÑON, S.; ROTH, P. **El melon**. Madrid: Mundi-Prensa, 1989. 174 p.

APÊNDICE A

Ficha de campo empregada para a amostragem de tomate

Laboratório de Radioisótopos
CENA/USP

Universidade de São Paulo

FICHA DE CAMPO
AMOSTRAGEM DE TOMATE

Município da coleta:

Data:

Proprietário:

01. Variedade:

02. Número de plantas:

() estufa

() campo

03. Área total da propriedade:

área amostrada:

04. Produz as mudas:

05. Data da semeadura:

06. Data do transplante das mudas:

07. Espaçamento da cultura:

08. Início da colheita:

09. Frequência da colheita:

10. Produtividade:

11. Há quanto tempo a área está ocupada com a cultura do tomateiro:

12. Cultura anterior na área:

13. As sementes são provenientes de um mesmo lote?

14. Local de compra das sementes:

15. Há quanto tempo foi certificado e qual a certificadora (no caso de produtor orgânico):

Observações:

APÊNDICE B

Concentrações e incertezas analíticas (mg kg^{-1} , expressas em base seca) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa dos tomates analisados

Apêndice B.1 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate AP 533 produzido no sistema orgânico

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	6,7 ± 0,3	1900 ± 160	0,386 ± 0,017	0,174 ± 0,012	43 ± 2	46700 ± 1600	0,130 ± 0,014	420 ± 20	51 ± 2	16 ± 2	37,6 ± 1,1
2	5,9 ± 0,3	1790 ± 140	0,312 ± 0,014	0,093 ± 0,007	35,9 ± 1,6	46400 ± 1700	0,121 ± 0,014	3823 ± 16	52 ± 2	16 ± 4	35,9 ± 1,0
3	7,7 ± 0,4	2250 ± 170	0,386 ± 0,019	0,148 ± 0,011	46 ± 2	52700 ± 2000	0,139 ± 0,015	424 ± 20	56 ± 2	18 ± 3	32,6 ± 0,9
4	6,4 ± 0,3	2010 ± 170	0,323 ± 0,017	0,152 ± 0,011	32 ± 2	42400 ± 1600	0,158 ± 0,015	397 ± 18	62 ± 3	16 ± 2	36,9 ± 1,2
5	5,4 ± 0,3	1910 ± 160	0,307 ± 0,017	0,089 ± 0,007	36,6 ± 1,6	46900 ± 1800	0,117 ± 0,011	336 ± 14	50 ± 2	17 ± 2	31,9 ± 1,1
6	5,9 ± 0,3	2300 ± 210	0,305 ± 0,012	0,091 ± 0,007	26,3 ± 1,7	44400 ± 1500	0,076 ± 0,009	532 ± 24	51 ± 2	17 ± 2	32,0 ± 0,9
7	8,4 ± 0,4	1900 ± 180	0,319 ± 0,016	0,161 ± 0,012	24,0 ± 1,3	46700 ± 1900	0,139 ± 0,014	362 ± 14	49 ± 3	16 ± 3	39,6 ± 1,0
8	6,5 ± 0,3	2400 ± 220	0,303 ± 0,014	0,131 ± 0,009	33,6 ± 1,4	48600 ± 1600	0,158 ± 0,014	357 ± 14	78 ± 4	19 ± 2	30,1 ± 1,2
9	5,5 ± 0,3	2030 ± 160	0,314 ± 0,013	0,138 ± 0,010	24,1 ± 1,4	38900 ± 1300	0,125 ± 0,012	358 ± 15	36 ± 2	16 ± 2	35,6 ± 0,9
10	6,2 ± 0,3	1700 ± 170	0,347 ± 0,017	0,128 ± 0,009	38 ± 2	46400 ± 1700	0,101 ± 0,010	465 ± 21	48 ± 2	16 ± 3	40,6 ± 1,1
11	7,6 ± 0,4	2090 ± 160	0,335 ± 0,017	0,179 ± 0,012	29,2 ± 1,4	37900 ± 1400	0,160 ± 0,015	324 ± 16	45 ± 2	19 ± 3	36,7 ± 1,1
12	8,2 ± 0,4	2120 ± 180	0,404 ± 0,017	0,129 ± 0,010	29,6 ± 1,4	43400 ± 1560	0,113 ± 0,011	370 ± 16	44 ± 2	19 ± 2	44,1 ± 1,2

Apêndice B.2 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate AP 533 produzido no sistema convencional

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	22,7 ± 1,3	1165 ± 175	0,54 ± 0,03	0,02 ± 0,004	33 ± 2	42600 ± 2700	0,200 ± 0,015	255 ± 15	37 ± 2	14 ± 4	30,0 ± 1,3
2	25,7 ± 1,4	1450 ± 180	0,44 ± 0,02	0,04 ± 0,006	32 ± 3	44600 ± 2000	0,260 ± 0,020	337 ± 18	39 ± 2	19 ± 4	27,6 ± 1,3
3	15,0 ± 0,8	1370 ± 190	0,33 ± 0,02	0,02 ± 0,006	22 ± 2	37000 ± 2000	0,124 ± 0,010	249 ± 15	39 ± 2	12 ± 2	24,1 ± 1,1
4	22,3 ± 1,3	1250 ± 280	0,54 ± 0,03	0,02 ± 0,004	23 ± 3	36300 ± 1800	0,137 ± 0,011	281 ± 15	30,0 ± 1,6	14 ± 2	30,2 ± 1,5
5	20,9 ± 1,2	1710 ± 240	0,42 ± 0,02	0,04 ± 0,004	35 ± 3	38700 ± 1600	0,215 ± 0,016	314 ± 15	36 ± 2	13 ± 2	38 ± 2
6	26,2 ± 1,5	1185 ± 200	0,73 ± 0,05	0,04 ± 0,005	34 ± 3	40100 ± 1700	0,174 ± 0,014	350 ± 19	40 ± 2	13 ± 3	28,5 ± 1,3
7	25,9 ± 1,5	2180 ± 270	0,34 ± 0,02	0,01 ± 0,004	72 ± 4	46400 ± 2500	0,150 ± 0,013	244 ± 14	34 ± 2	14 ± 5	37,4 ± 1,6
8	20,1 ± 1,1	1790 ± 200	0,230 ± 0,013	0,02 ± 0,004	24 ± 2	35200 ± 1700	0,118 ± 0,009	259 ± 15	38 ± 2	11 ± 3	27,4 ± 1,1
9	18,5 ± 1,0	1180 ± 200	0,230 ± 0,012	0,02 ± 0,005	44 ± 3	51000 ± 2000	0,077 ± 0,009	366 ± 19	57 ± 3	18 ± 8	88 ± 5
10	23,7 ± 1,3	1750 ± 185	0,260 ± 0,014	0,02 ± 0,004	28 ± 2	43400 ± 2300	0,084 ± 0,010	378 ± 21	38 ± 2	19 ± 7	78 ± 4
11	17,6 ± 1,0	1030 ± 170	0,33 ± 0,02	0,04 ± 0,006	31 ± 2	35400 ± 2000	0,196 ± 0,013	367 ± 21	47 ± 3	12 ± 3	36,8 ± 1,6
12	22,7 ± 1,2	1750 ± 190	0,32 ± 0,02	0,02 ± 0,004	25 ± 3	37100 ± 1600	0,280 ± 0,017	243 ± 14	30,1 ± 1,6	16 ± 4	23,3 ± 1,0

Apêndice B.3 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate Colibri produzido no sistema orgânico

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	2,3 ± 0,2	1480 ± 115	0,033 ± 0,003	0,010 ± 0,004	29 ± 2	29800 ± 2800	< 0,006	112 ± 9	31,2 ± 1,7	12 ± 2	27,1 ± 1,0
2	4,3 ± 0,3	1830 ± 130	0,034 ± 0,003	0,009 ± 0,003	28 ± 2	33000 ± 3300	< 0,006	129 ± 11	52 ± 3	16 ± 2	27,7 ± 1,1
3	4,7 ± 0,3	1980 ± 120	0,032 ± 0,004	0,010 ± 0,004	30 ± 2	36700 ± 2900	< 0,006	119 ± 9	42 ± 2	17 ± 2	29,2 ± 1,1
4	4,1 ± 0,3	1950 ± 140	0,036 ± 0,003	0,009 ± 0,003	30 ± 2	36700 ± 5400	< 0,006	111 ± 7	45 ± 2	17 ± 3	33,5 ± 1,1
5	2,6 ± 0,2	2370 ± 150	0,035 ± 0,002	0,009 ± 0,003	25 ± 2	37200 ± 4000	< 0,006	119 ± 9	34 ± 2	23 ± 3	33,0 ± 1,3
6	2,9 ± 0,2	1900 ± 130	0,027 ± 0,003	0,014 ± 0,006	29,1 ± 1,6	30900 ± 2300	< 0,006	110 ± 10	45 ± 2	15,0 ± 1,5	30,7 ± 1,0
7	3,6 ± 0,2	2150 ± 140	0,034 ± 0,003	0,012 ± 0,004	64 ± 3	40800 ± 3400	< 0,006	133 ± 10	39 ± 2	15 ± 2	37,1 ± 1,3
8	4,5 ± 0,3	2050 ± 160	0,021 ± 0,003	0,009 ± 0,004	22 ± 2	31100 ± 2400	< 0,006	107 ± 9	34 ± 2	16 ± 4	34,7 ± 1,3
9	3,4 ± 0,2	1980 ± 160	0,037 ± 0,003	0,009 ± 0,004	34 ± 2	34800 ± 3600	< 0,006	111 ± 9	43 ± 2	16 ± 2	31,4 ± 1,1
10	3,4 ± 0,2	2060 ± 130	0,039 ± 0,003	0,013 ± 0,006	30 ± 2	37700 ± 3500	< 0,006	121 ± 7	43 ± 2	17 ± 2	38,6 ± 1,5
11	2,3 ± 0,2	2090 ± 140	0,034 ± 0,004	0,010 ± 0,003	26,2 ± 1,5	34600 ± 3000	< 0,006	114 ± 11	36 ± 2	17 ± 2	34,6 ± 1,2
12	2,3 ± 0,2	1970 ± 140	0,041 ± 0,003	0,010 ± 0,004	27 ± 2	34600 ± 3700	< 0,006	119 ± 6	33 ± 2	20 ± 2	29,2 ± 1,0

Apêndice B.4 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate Colibri produzido no sistema convencional

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	15,2 ± 0,8	1720 ± 180	0,051 ± 0,004	0,017 ± 0,005	33 ± 2	41900 ± 1100	0,159 ± 0,013	231 ± 8	38 ± 2	12 ± 3	36,8 ± 1,8
2	19,6 ± 1,1	1130 ± 200	0,031 ± 0,003	0,019 ± 0,004	32 ± 2	40600 ± 1200	0,128 ± 0,012	180 ± 6	44 ± 2	9 ± 3	27,5 ± 1,2
3	15,4 ± 0,9	2220 ± 250	0,046 ± 0,004	0,012 ± 0,004	36 ± 2	46700 ± 1700	0,167 ± 0,014	163 ± 5	36 ± 2	15 ± 4	44 ± 2
4	21,0 ± 1,2	1150 ± 140	0,051 ± 0,004	0,010 ± 0,003	43 ± 3	46600 ± 1100	0,200 ± 0,021	162 ± 5	34 ± 2	20 ± 3	32,4 ± 1,5
5	15,5 ± 0,9	1440 ± 140	0,053 ± 0,004	0,011 ± 0,003	35 ± 2	44600 ± 1100	0,226 ± 0,018	142 ± 6	32 ± 1	13 ± 2	28,3 ± 1,3
6	13,0 ± 0,7	1900 ± 210	0,075 ± 0,005	0,016 ± 0,006	34 ± 2	41700 ± 1000	0,170 ± 0,013	172 ± 5	42 ± 1	13 ± 2	30,7 ± 1,3
7	15,1 ± 0,9	1130 ± 180	0,060 ± 0,005	0,023 ± 0,005	41 ± 2	48000 ± 1300	0,140 ± 0,014	214 ± 7	41 ± 2	11 ± 3	28,4 ± 1,2
8	17,8 ± 1,0	1280 ± 180	0,032 ± 0,003	0,011 ± 0,003	35 ± 2	45400 ± 1100	0,159 ± 0,016	168 ± 7	36 ± 2	9 ± 2	27,4 ± 1,2
9	11,4 ± 0,7	2170 ± 210	0,065 ± 0,004	0,010 ± 0,004	24 ± 2	42200 ± 1000	0,129 ± 0,015	189 ± 6	30 ± 2	16 ± 5	49 ± 2
10	13,8 ± 0,8	2230 ± 200	0,067 ± 0,005	0,012 ± 0,005	33 ± 2	40400 ± 1000	0,221 ± 0,018	143 ± 5	32 ± 2	13 ± 2	48 ± 2
11	16,3 ± 0,9	2000 ± 310	0,093 ± 0,006	0,018 ± 0,007	26 ± 2	44200 ± 1100	0,134 ± 0,015	222 ± 7	41 ± 2	18 ± 3	27,0 ± 1,2
12	12,5 ± 0,7	1480 ± 180	0,079 ± 0,005	0,013 ± 0,005	28 ± 2	39000 ± 1000	0,129 ± 0,013	177 ± 6	30 ± 2	12 ± 2	22,0 ± 1,0

Apêndice B.5 - Concentrações (mg kg⁻¹) e respectivas incertezas analíticas dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate T-92 produzido no sistema orgânico

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	1,27 ± 0,12	2730 ± 150	0,024 ± 0,002	0,078 ± 0,007	70 ± 3	37500 ± 3700	0,040 ± 0,007	303 ± 33	58 ± 3	12 ± 2	46,6 ± 1,6
2	1,99 ± 0,17	1190 ± 120	0,013 ± 0,002	0,041 ± 0,004	20,3 ± 1,4	31500 ± 3200	0,033 ± 0,006	180 ± 16	29 ± 1,6	5,7 ± 1,1	14,4 ± 0,5
3	1,35 ± 0,12	1930 ± 160	0,027 ± 0,003	0,066 ± 0,009	29 ± 2	40200 ± 4700	0,072 ± 0,011	319 ± 27	42 ± 2	10 ± 4	26,0 ± 0,9
4	0,96 ± 0,10	1420 ± 130	0,019 ± 0,003	0,106 ± 0,008	26 ± 2	43300 ± 5600	0,077 ± 0,011	167 ± 15	38 ± 2	6 ± 2	20,8 ± 0,8
5	0,62 ± 0,07	1850 ± 130	0,0120 ± 0,0016	0,102 ± 0,008	27 ± 2	25900 ± 2000	0,014 ± 0,004	381 ± 34	26 ± 1,5	10 ± 4	21,8 ± 0,9
6	0,88 ± 0,09	1500 ± 160	0,008 ± 0,002	0,032 ± 0,005	18,4 ± 1,6	32700 ± 2200	0,012 ± 0,005	316 ± 37	37 ± 2	7 ± 2	20,8 ± 0,8
7	2,86 ± 0,21	1950 ± 140	0,011 ± 0,002	0,041 ± 0,005	30 ± 2	46600 ± 5400	0,017 ± 0,005	327 ± 39	57 ± 3	13 ± 2	32,1 ± 1,1
8	2,15 ± 0,17	2070 ± 140	0,015 ± 0,002	0,036 ± 0,005	24,0 ± 1,7	42900 ± 4400	0,023 ± 0,005	308 ± 28	48 ± 3	12 ± 3	23,0 ± 0,9
9	1,84 ± 0,14	1860 ± 140	0,010 ± 0,002	0,046 ± 0,005	18,6 ± 1,3	35400 ± 4000	0,012 ± 0,004	289 ± 40	45 ± 2	15 ± 7	69 ± 3
10	2,40 ± 0,19	1380 ± 140	0,016 ± 0,002	0,062 ± 0,007	18,4 ± 1,5	32800 ± 3200	0,035 ± 0,006	330 ± 36	37 ± 2	9 ± 2	16,9 ± 0,7
11	1,01 ± 0,10	1575 ± 120	0,017 ± 0,002	0,084 ± 0,007	21 ± 2	37000 ± 5200	0,079 ± 0,009	155 ± 13	30 ± 2	7 ± 2	19,7 ± 0,8
12	1,08 ± 0,11	1485 ± 120	0,0097 ± 0,0014	0,041 ± 0,004	15,5 ± 1,3	39200 ± 3700	0,012 ± 0,004	228 ± 21	36 ± 2	7 ± 2	25,2 ± 1,0

Apêndice B.6 - Concentrações (mg kg⁻¹) e respectivas incertezas analíticas dos elementos químicos determinados nas amostras de polpa de tomate T-92 produzido no sistema convencional

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	11,0 ± 0,6	1940 ± 180	0,031 ± 0,003	0,078 ± 0,007	27,0 ± 1,8	31800 ± 760	0,105 ± 0,010	213 ± 7	14,0 ± 1,0	10 ± 2	20,8 ± 1,2
2	12,4 ± 0,7	1630 ± 150	0,030 ± 0,003	0,077 ± 0,007	19,0 ± 1,7	29500 ± 770	0,071 ± 0,010	205 ± 6	16,1 ± 1,0	6,7 ± 1,7	16,6 ± 0,8
3	10,6 ± 0,6	1780 ± 180	0,033 ± 0,004	0,066 ± 0,006	27 ± 2	32700 ± 850	0,089 ± 0,010	171 ± 6	16,0 ± 1,2	11 ± 2	20,9 ± 1,2
4	8,8 ± 0,5	1810 ± 160	0,026 ± 0,003	0,066 ± 0,006	25 ± 2	36600 ± 950	0,071 ± 0,008	184 ± 6	17,3 ± 1,2	10 ± 2	29,0 ± 1,5
5	10,4 ± 0,6	1840 ± 220	0,026 ± 0,003	0,046 ± 0,006	25,6 ± 1,7	36800 ± 880	0,083 ± 0,010	159 ± 6	16,3 ± 1,0	9,3 ± 1,8	28,0 ± 1,2
6	11,0 ± 0,6	1730 ± 200	0,019 ± 0,002	0,065 ± 0,006	17 ± 2	37300 ± 900	0,045 ± 0,008	195 ± 6	15,6 ± 1,0	7,3 ± 1,7	24,3 ± 1,1
7	12,0 ± 0,6	2140 ± 230	0,018 ± 0,003	0,072 ± 0,006	21,0 ± 1,7	31700 ± 900	0,056 ± 0,011	227 ± 7	15,2 ± 0,9	10 ± 2	23,1 ± 1,0
8	13,3 ± 0,8	1840 ± 220	0,022 ± 0,003	0,065 ± 0,007	26 ± 2	40100 ± 100	0,062 ± 0,009	230 ± 7	17,0 ± 1,0	10 ± 2	19,4 ± 0,9
9	9,8 ± 0,6	1710 ± 240	0,027 ± 0,008	0,066 ± 0,006	22,6 ± 1,5	38500 ± 1000	0,028 ± 0,005	175 ± 6	19,5 ± 1,2	10 ± 2	23,1 ± 1,0
10	8,6 ± 0,5	1920 ± 220	0,022 ± 0,003	0,064 ± 0,006	22 ± 2	33500 ± 800	0,072 ± 0,009	194 ± 6	18,2 ± 1,1	10 ± 2	26,3 ± 1,1
11	8,8 ± 0,5	1330 ± 160	0,028 ± 0,003	0,061 ± 0,006	26 ± 2	41100 ± 1000	0,038 ± 0,007	185 ± 6	27,1 ± 1,6	8 ± 2	22,6 ± 1,0
12	10,3 ± 0,6	1750 ± 230	0,021 ± 0,003	0,056 ± 0,005	26 ± 2	32500 ± 780	0,068 ± 0,008	168 ± 6	18,2 ± 1,3	8 ± 2	19,7 ± 0,9

APÊNDICE C

Concentrações e incertezas analíticas (mg kg^{-1} , expressas em base seca) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes dos tomates analisados

Apêndice C.1 – Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomate AP 533 produzido no sistema orgânico

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	0,96 ± 0,07	1015 ± 130	0,85 ± 0,03	0,064 ± 0,008	167 ± 6	15900 ± 570	0,061 ± 0,007	186 ± 7	22,3 ± 1,2	< 5	55 ± 2
2	0,65 ± 0,05	720 ± 150	0,69 ± 0,02	0,023 ± 0,004	145 ± 5	12940 ± 700	0,058 ± 0,009	118 ± 5	18,1 ± 1,1	< 5	48 ± 2
3	0,78 ± 0,05	930 ± 130	0,81 ± 0,03	0,039 ± 0,005	161 ± 6	14760 ± 530	0,109 ± 0,010	141 ± 5	21,0 ± 1,1	< 5	52 ± 2
4	0,73 ± 0,05	730 ± 110	0,74 ± 0,03	0,036 ± 0,004	141 ± 5	12100 ± 460	0,048 ± 0,007	121 ± 6	21,0 ± 1,1	< 5	50 ± 2
5	0,62 ± 0,05	895 ± 140	0,76 ± 0,03	0,032 ± 0,005	134 ± 5	16450 ± 590	0,057 ± 0,006	151 ± 6	21,2 ± 1,1	< 5	50 ± 2
6	0,68 ± 0,05	920 ± 145	0,77 ± 0,03	0,037 ± 0,004	116 ± 4	18040 ± 690	0,036 ± 0,007	276 ± 10	24,0 ± 1,2	< 5	46 ± 2
7	0,90 ± 0,05	460 ± 110	0,75 ± 0,03	0,051 ± 0,005	110 ± 4	15580 ± 560	0,058 ± 0,006	151 ± 6	19,7 ± 1,0	< 5	45 ± 2
8	0,63 ± 0,04	862 ± 110	0,66 ± 0,03	0,044 ± 0,005	137 ± 5	14270 ± 510	0,064 ± 0,008	131 ± 5	28,1 ± 1,5	< 5	50 ± 2
9	0,59 ± 0,04	550 ± 110	0,78 ± 0,03	0,047 ± 0,005	104 ± 4	15900 ± 670	0,062 ± 0,009	175 ± 7	17,7 ± 1,0	< 5	40 ± 2
10	0,67 ± 0,05	690 ± 140	0,84 ± 0,03	0,038 ± 0,005	121 ± 4	15500 ± 530	0,056 ± 0,007	192 ± 7	18,5 ± 1,0	< 5	47 ± 2
11	0,97 ± 0,07	790 ± 120	0,77 ± 0,03	0,061 ± 0,006	107 ± 4	15320 ± 520	0,056 ± 0,007	143 ± 6	20,7 ± 1,1	< 5	41,0 ± 1,6
12	1,12 ± 0,06	795 ± 110	0,88 ± 0,04	0,047 ± 0,004	121 ± 4	17800 ± 640	0,038 ± 0,006	178 ± 8	20,5 ± 1,0	< 5	43 ± 2

Apêndice C.2 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomate AP 533 produzido no sistema convencional

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	3,3 ± 0,2	640 ± 110	1,20 ± 0,05	0,041 ± 0,008	115 ± 7	13830 ± 470	0,074 ± 0,007	93 ± 3	14,5 ± 0,7	< 3	53 ± 2
2	3,4 ± 0,2	840 ± 110	0,91 ± 0,03	0,007 ± 0,002	95 ± 4	13830 ± 500	0,068 ± 0,007	115 ± 4	13,6 ± 0,7	< 3	41,0 ± 1,4
3	2,0 ± 0,12	680 ± 150	0,97 ± 0,04	0,021 ± 0,004	92 ± 4	12680 ± 410	0,072 ± 0,007	95 ± 3	16,4 ± 0,8	< 3	42,2 ± 1,4
4	3,25 ± 0,16	690 ± 115	1,44 ± 0,05	0,008 ± 0,003	84 ± 4	12150 ± 390	0,091 ± 0,007	105 ± 3	12,4 ± 0,6	< 3	42,0 ± 1,5
5	3,20 ± 0,16	640 ± 110	0,91 ± 0,03	0,008 ± 0,003	124 ± 6	11210 ± 450	0,068 ± 0,007	82 ± 3	13,2 ± 0,7	< 3	48,5 ± 1,6
6	3,25 ± 0,16	610 ± 110	1,72 ± 0,07	0,012 ± 0,004	106 ± 6	11520 ± 390	0,072 ± 0,007	113 ± 3	14,0 ± 0,7	< 3	43,0 ± 1,6
7	4,4 ± 0,2	860 ± 160	0,69 ± 0,03	0,045 ± 0,006	111 ± 6	12880 ± 440	0,052 ± 0,006	80 ± 3	12,5 ± 0,6	< 3	44 ± 2
8	2,70 ± 0,14	650 ± 140	0,59 ± 0,02	0,007 ± 0,003	81 ± 4	12150 ± 370	0,079 ± 0,007	100 ± 3	16,5 ± 0,8	< 3	42,0 ± 1,4
9	2,15 ± 0,12	1030 ± 165	0,46 ± 0,02	0,043 ± 0,016	130 ± 5	14870 ± 420	0,017 ± 0,003	114 ± 4	20,1 ± 0,9	< 3	52 ± 2
10	3,11 ± 0,15	995 ± 220	0,55 ± 0,02	0,018 ± 0,004	101 ± 5	14040 ± 480	0,052 ± 0,006	128 ± 4	15,6 ± 0,8	< 3	52 ± 2
11	2,44 ± 0,13	720 ± 180	0,80 ± 0,03	0,014 ± 0,003	111 ± 6	11940 ± 360	0,089 ± 0,008	126 ± 5	18,7 ± 0,9	< 3	52 ± 2
12	2,70 ± 0,14	1030 ± 145	0,94 ± 0,04	0,015 ± 0,006	97 ± 5	12670 ± 430	0,068 ± 0,007	98 ± 3	13,0 ± 0,6	< 3	46 ± 2

Apêndice C.3 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomate Colibri produzido no sistema orgânico

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	0,19 ± 0,03	888 ± 185	0,080 ± 0,005	< 0,010	142 ± 6	7540 ± 570	< 0,06	19 ± 1,3	12,3 ± 0,7	< 4,6	62 ± 3
2	0,28 ± 0,03	800 ± 180	0,085 ± 0,007	< 0,010	140 ± 6	5950 ± 370	< 0,06	13 ± 0,9	16,3 ± 0,9	< 4,6	55 ± 2
3	0,54 ± 0,05	700 ± 120	0,073 ± 0,005	< 0,010	139 ± 6	7440 ± 390	< 0,06	21 ± 3	14,6 ± 0,8	< 4,6	58 ± 3
4	0,18 ± 0,03	780 ± 110	0,103 ± 0,005	< 0,010	133 ± 7	5740 ± 330	< 0,06	9,7 ± 1,1	13,6 ± 0,8	< 4,6	58 ± 2
5	0,19 ± 0,03	910 ± 110	0,080 ± 0,005	< 0,010	118 ± 5	6800 ± 410	< 0,06	20,0 ± 1,3	11,4 ± 0,7	< 4,6	48 ± 2
6	0,34 ± 0,03	725 ± 120	0,084 ± 0,005	< 0,010	124 ± 5	8040 ± 400	< 0,06	27 ± 2	17,2 ± 1,0	< 4,6	65 ± 3
7	0,33 ± 0,03	650 ± 100	0,070 ± 0,006	< 0,010	141 ± 6	7030 ± 380	< 0,06	16,0 ± 0,9	11,4 ± 0,7	< 4,6	51 ± 2
8	0,30 ± 0,03	680 ± 175	0,057 ± 0,005	< 0,010	114 ± 5	7970 ± 450	< 0,06	19 ± 2	12,4 ± 0,7	< 4,6	51 ± 2
9	0,40 ± 0,04	880 ± 175	0,089 ± 0,005	< 0,010	130 ± 6	10500 ± 480	< 0,06	34 ± 2	18,5 ± 1,1	< 4,6	54 ± 2
10	0,36 ± 0,03	590 ± 110	0,105 ± 0,006	< 0,010	145 ± 7	7110 ± 440	< 0,06	15,0 ± 1,0	14,1 ± 0,8	< 4,6	63 ± 3
11	0,12 ± 0,02	920 ± 150	0,084 ± 0,005	< 0,010	135 ± 6	7080 ± 400	< 0,06	17,5 ± 1,3	12,1 ± 0,7	< 4,6	54 ± 2
12	0,15 ± 0,03	815 ± 220	0,087 ± 0,006	< 0,010	118 ± 5	7515 ± 440	< 0,06	19 ± 2	12,0 ± 0,7	< 4,6	51 ± 2

Apêndice C.4 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomate Colibri produzido no sistema convencional

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	1,21 ± 0,08	680 ± 90	0,140 ± 0,008	< 0,012	139 ± 6	7840 ± 310	0,025 ± 0,004	34 ± 2	11,8 ± 0,7	< 6	49 ± 2
2	1,62 ± 0,09	700 ± 100	0,093 ± 0,008	< 0,012	142 ± 6	7200 ± 300	0,021 ± 0,004	28,9 ± 1,5	13,2 ± 0,8	< 6	64 ± 3
3	1,01 ± 0,06	700 ± 12	0,120 ± 0,006	< 0,012	153 ± 7	6860 ± 370	0,030 ± 0,006	20,0 ± 1,1	8,2 ± 0,6	< 6	57 ± 3
4	0,91 ± 0,06	740 ± 120	0,135 ± 0,008	< 0,012	140 ± 6	7130 ± 430	0,024 ± 0,004	19,7 ± 1,2	9,0 ± 0,6	< 6	60 ± 3
5	1,13 ± 0,07	610 ± 100	0,120 ± 0,007	< 0,012	156 ± 7	7960 ± 300	0,023 ± 0,004	21,9 ± 1,3	8,7 ± 0,6	< 6	58 ± 2
6	0,64 ± 0,04	785 ± 130	0,213 ± 0,011	< 0,012	149 ± 7	5690 ± 220	0,022 ± 0,003	18,0 ± 0,9	10,4 ± 0,6	< 6	62 ± 3
7	1,07 ± 0,06	580 ± 95	0,130 ± 0,007	< 0,012	144 ± 6	7460 ± 340	0,020 ± 0,004	23,5 ± 1,3	10,9 ± 0,6	< 6	54 ± 2
8	1,51 ± 0,09	760 ± 140	0,081 ± 0,006	< 0,012	143 ± 6	7990 ± 300	0,021 ± 0,005	23,6 ± 1,4	9,8 ± 0,6	< 6	54 ± 2
9	0,81 ± 0,06	640 ± 110	0,173 ± 0,009	< 0,012	113 ± 5	7400 ± 300	0,024 ± 0,005	22,1 ± 1,3	8,0 ± 0,5	< 6	56 ± 2
10	1,11 ± 0,07	780 ± 110	0,180 ± 0,009	< 0,012	138 ± 6	7360 ± 310	0,045 ± 0,009	19,5 ± 1,2	9,1 ± 0,6	< 6	53 ± 2
11	1,34 ± 0,08	730 ± 110	0,224 ± 0,011	< 0,012	122 ± 5	7670 ± 280	0,027 ± 0,005	25,6 ± 1,4	11,7 ± 0,8	< 6	48 ± 2
12	0,95 ± 0,06	660 ± 130	0,221 ± 0,011	< 0,012	125 ± 6	7660 ± 440	0,025 ± 0,004	23,8 ± 1,4	9,2 ± 0,6	< 6	53 ± 2

Apêndice C.5 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomate T-92 produzido no sistema orgânico

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	0,18 ± 0,03	830 ± 350	0,070 ± 0,004	0,017 ± 0,009	125 ± 7	8480 ± 410	0,012 ± 0,003	42 ± 2	21,0 ± 1,2	< 4,6	45,7 ± 1,8
2	0,17 ± 0,02	770 ± 410	0,012 ± 0,002	0,010 ± 0,010	84 ± 5	7070 ± 270	0,006 ± 0,002	31,0 ± 1,6	11,7 ± 0,7	< 4,6	33,1 ± 1,4
3	0,30 ± 0,02	610 ± 150	0,034 ± 0,003	0,016 ± 0,009	84 ± 5	9350 ± 355	0,009 ± 0,002	45 ± 2	12,4 ± 0,8	< 4,6	36,8 ± 1,5
4	0,21 ± 0,02	810 ± 155	0,068 ± 0,005	0,017 ± 0,009	113 ± 6	8140 ± 290	0,008 ± 0,002	42 ± 2	13,5 ± 0,8	< 4,6	41,1 ± 1,7
5	0,21 ± 0,03	610 ± 175	0,033 ± 0,004	0,019 ± 0,009	77 ± 4	10000 ± 480	0,007 ± 0,002	74 ± 3	14,5 ± 0,9	< 4,6	35,7 ± 1,5
6	0,11 ± 0,02	760 ± 455	0,046 ± 0,005	0,022 ± 0,008	102 ± 6	7930 ± 285	0,015 ± 0,008	25 ± 1,3	10,0 ± 0,6	< 4,6	33,3 ± 1,4
7	0,09 ± 0,03	1040 ± 160	0,027 ± 0,003	0,027 ± 0,008	92 ± 4	7480 ± 310	0,005 ± 0,002	63 ± 4	11,0 ± 0,7	< 4,6	38,4 ± 1,6
8	0,16 ± 0,03	500 ± 200	0,022 ± 0,004	0,020 ± 0,009	93 ± 6	7580 ± 270	0,005 ± 0,002	51 ± 2	13,8 ± 0,8	< 4,6	34,4 ± 1,5
9	0,10 ± 0,02	570 ± 270	0,021 ± 0,004	0,012 ± 0,009	94 ± 5	7500 ± 330	0,008 ± 0,002	42 ± 2	14,3 ± 0,9	< 4,6	37,2 ± 1,6
10	0,14 ± 0,02	630 ± 170	0,038 ± 0,004	0,011 ± 0,010	102 ± 5	7230 ± 300	0,010 ± 0,003	34 ± 2	12,8 ± 0,8	< 4,6	37,5 ± 1,8
11	0,19 ± 0,02	580 ± 260	0,026 ± 0,003	0,016 ± 0,009	92 ± 6	8330 ± 320	0,008 ± 0,002	44 ± 2	15,7 ± 1,0	< 4,6	37,4 ± 1,7
12	0,11 ± 0,02	620 ± 220	0,052 ± 0,006	0,022 ± 0,010	90 ± 5	8990 ± 340	0,011 ± 0,002	29 ± 1,5	10,2 ± 0,7	< 4,6	28,2 ± 1,2

Apêndice C.6 - Concentrações e respectivas incertezas analíticas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas amostras de sementes de tomate T-92 produzido no sistema convencional

Amostra	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sr	Zn
1	0,77 ± 0,05	1070 ± 470	0,093 ± 0,006	0,017 ± 0,009	123 ± 7	7910 ± 285	0,014 ± 0,005	39 ± 2	5,8 ± 0,4	< 4,8	52 ± 2
2	0,90 ± 0,06	940 ± 410	0,109 ± 0,011	0,019 ± 0,009	92 ± 5	7760 ± 295	0,020 ± 0,005	33,5 ± 1,6	6,2 ± 0,4	< 4,8	41 ± 2
3	0,54 ± 0,04	790 ± 290	0,062 ± 0,005	0,012 ± 0,010	114 ± 6	7710 ± 340	0,013 ± 0,003	28 ± 2	4,9 ± 0,3	< 4,8	53 ± 2
4	0,85 ± 0,06	1130 ± 340	0,138 ± 0,009	0,012 ± 0,009	126 ± 7	7310 ± 260	0,012 ± 0,004	22,0 ± 1,1	5,2 ± 0,4	< 4,8	56 ± 2
5	0,66 ± 0,05	660 ± 140	0,055 ± 0,006	0,010 ± 0,008	106 ± 7	7570 ± 360	0,011 ± 0,004	30,0 ± 1,3	5,3 ± 0,3	< 4,8	43 ± 2
6	0,74 ± 0,05	720 ± 135	0,045 ± 0,003	0,016 ± 0,008	87 ± 5	8740 ± 350	0,007 ± 0,002	34 ± 2	5,6 ± 0,4	< 4,8	38 ± 2
7	0,68 ± 0,04	740 ± 120	0,063 ± 0,005	0,017 ± 0,010	97 ± 6	6980 ± 250	0,009 ± 0,002	30,0 ± 1,3	5,9 ± 0,4	< 4,8	39 ± 2
8	0,66 ± 0,05	710 ± 310	0,045 ± 0,004	0,016 ± 0,008	102 ± 6	7970 ± 290	0,007 ± 0,002	34,0 ± 1,6	5,7 ± 0,4	< 4,8	41 ± 1,6
9	0,74 ± 0,05	760 ± 240	0,058 ± 0,004	0,020 ± 0,009	122 ± 7	8780 ± 320	0,009 ± 0,004	40 ± 2	5,9 ± 0,4	< 4,8	48 ± 2
10	0,91 ± 0,06	590 ± 180	0,090 ± 0,007	0,019 ± 0,009	107 ± 6	9410 ± 360	0,009 ± 0,002	38 ± 2	7,0 ± 0,5	< 4,8	46 ± 2
11	0,76 ± 0,06	700 ± 290	0,057 ± 0,005	0,014 ± 0,009	106 ± 6	7780 ± 280	0,010 ± 0,002	28,2 ± 1,4	6,8 ± 0,4	< 4,8	51 ± 2
12	0,76 ± 0,05	880 ± 520	0,067 ± 0,006	0,014 ± 0,009	111 ± 6	7610 ± 360	0,015 ± 0,005	26,5 ± 1,5	6,3 ± 0,4	< 4,8	42 ± 2