



**ANA PAULA BRANCO CORGUINHA**

**ELEMENTOS-TRAÇO EM PARTES  
COMESTÍVEIS DE PRODUTOS AGRÍCOLAS**

**LAVRAS – MG**

**2011**

**ANA PAULA BRANCO CORGUINHA**

**ELEMENTOS-TRAÇO EM PARTES COMESTÍVEIS DE PRODUTOS  
AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência do Solo,  
área de concentração em Recursos  
Ambientais e Uso da Terra, para a  
obtenção do título de Mestre.

Orientador

PhD. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

**LAVRAS – MG  
2011**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Corguinha, Ana Paula Branco.

Elementos-traço em partes comestíveis de produtos agrícolas /

Ana Paula Branco Corguinha. – Lavras : UFLA, 2011.

93 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Fertilizantes fosfatados. 2. Segurança alimentar. 3. Manejo do solo. 4. Contaminação. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.41

**ANA PAULA BRANCO CORGUINHA**

**ELEMENTOS-TRAÇO EM PARTES COMESTÍVEIS DE PRODUTOS  
AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência do Solo,  
área de concentração em Recursos  
Ambientais e Uso da Terra, para a  
obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de julho de 2011.

Dr. Eros Artur Bohac Francisco

Fundação MT

Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos

PNPD/CAPES/UFLA

PhD. Luiz Roberto Guimarães Guilherme  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2011**

*Aos meus pais, **Ademir e Silvania**,  
por serem meus exemplos e por toda  
dedicação e carinho.  
Ao meu irmão, **Ademir**, por ser,  
simplesmente, o melhor irmão do  
mundo!*

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, oportunidades e realizações.

A toda a minha família, pelo amor, carinho, dedicação.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), especialmente ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela orientação, ensinamentos, confiança, amizade e pelo exemplo de profissional.

Aos membros da banca examinadora, Dr. Eros Artur Bohac Francisco e Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos, por gentilmente aceitarem participar da banca e pelas importantes sugestões.

A todos os professores do DCS/UFLA, pelo conhecimento transmitido, auxílio e contribuição ao trabalho.

Aos funcionários do DCS, João Gualberto, Carlinhos, Adalberto, Pezão, Roberto, Emerson, Dirce e Maria Alice, pela amizade e dedicação ao trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, Willian, Nise e Camila, por colaborarem para o desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

Aos amigos Viviane, Cléber, Inêz, Giovana, Veri e Guilherme Amaral, pelos momentos agradáveis e pela sincera amizade.

Ao Fábio, pelo companheirismo, apoio, paciência, carinho e dedicação.

A todos os colegas da pós-graduação, pela agradável convivência.

A minhas amigas de república: Cíntia, Lu, Denise, Samanta, Camila, Gaúcha e, em especial, Geo, cujo incentivo e companheirismo foi de grande importância para a minha vinda e adaptação em Lavras.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

**Muito obrigada!**

## RESUMO

Com o aumento da demanda por alimentos, práticas de manejo do solo, como aplicação de insumos agrícolas, tornaram-se indispensáveis para garantir uma produção em quantidade e qualidade adequadas. O Brasil apresenta solos com baixa fertilidade natural e pH ácido, o que explica a necessidade do uso de grandes quantidades de fertilizantes e corretivos, a fim de aumentar a produtividade. Entretanto, alguns fertilizantes, como os fosfatados e aqueles carreadores de micronutrientes, podem ser fontes de elementos-traços (ETs) contaminantes, que podem ser prejudiciais à saúde. A contaminação do solo pode provocar absorção desses elementos pelas plantas e sua translocação para partes comestíveis. Neste contexto, nesse trabalho buscou-se avaliar os teores de ETs contaminantes (arsênio, cádmio e chumbo) em produtos agrícolas cultivados sob diferentes manejos. No primeiro estudo, foram quantificados os teores de As, Cd e Pb em soja, milho, arroz, trigo e batata produzidos nas áreas experimentais, utilizando-se o método 3051A para digestão das amostras e leitura em aparelho de absorção atômica com forno grafite (GF AAS). No segundo estudo, verificou-se o teor de Cd em batata e soja de áreas agrícolas com histórico de uso de altas doses de adubos fosfatados ou de altos teores de P no solo e sob diferentes práticas de manejo (calagem, rotação de culturas e cultivo convencional), utilizando-se também do método 3051A. Dessa forma, buscou-se promover conhecimento em relação aos ETs em alimentos e demonstrar que os produtos brasileiros encontram-se com teores desses elementos dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira (Anvisa) e mundial (*Codex Alimentarius*).

Palavras-Chave: fertilizantes fosfatados. Segurança alimentar. Manejo do solo. Contaminação.

## ABSTRACT

With continuous growth of food demands, soil management practices such as mineral fertilizers application have become important to ensure the appropriate quantity and quality. Brazil has soils of low natural fertility and acidic, which explains the necessity of using large amounts of fertilizers and lime in order to increase the productivity. However, some fertilizers can be source of harmful trace elements (TE), which have potential risk to human health. These elements from contaminated soils can be absorbed by plants and translocated to edible parts. We evaluated the harmful ETs contents (arsenic – As, cadmium – Cd and lead – Pb) in edible parts of crop products grown under different managements. The first study evaluated the As, Cd and Pb contents in rice, wheat, corn, soybean and potato cultivated in Brazilian agricultural areas, using the digestion method 3051A and the graphite furnace atomic absorption (GF AAS) to determinate the ETs contents. The second study was conducted to determinate the Cd content in potatoes and soybeans cultivated in agricultural areas with a long-term high P-fertilizers application and under different management practices (liming, crop rotation and conventional tillage), using method 3051A too. Thus, the work aims to promote knowledge about ETs in foods and demonstrate that Brazilian products are with ETs levels within the limit established by Brazilian (Anvisa) and international legislation (*Codex Alimentarius*).

Keywords: Phosphate fertilizers. Food security. Soil management. Contamination.

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b>	
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	11
2.1	<b>Elementos-traço (ETs)</b> .....	11
2.1.1	<b>Elementos-traço no solo</b> .....	13
2.1.2	<b>Elementos-traço em fertilizantes e corretivos</b> .....	14
2.1.3	<b>Elementos-traço em plantas</b> .....	15
2.1.4	<b>Elementos-traço em humanos</b> .....	17
2.2	<b>Segurança Alimentar</b> .....	19
2.3	<b>Elementos-traço e qualidade de partes comestíveis</b> .....	23
3	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	24
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	26
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO (S)</b> .....	32
	<b>ARTIGO 1 Teores de arsênio, cádmio, chumbo em partes comestíveis de produtos agrícolas do Brasil</b> .....	32
	<b>ARTIGO 2 Cadmium in potato and soybean: do P fertilization and soil management system play a role? .....</b>	70

## **PRIMEIRA PARTE**

### **1 INTRODUÇÃO**

A alimentação é fator primordial na rotina diária da humanidade e um dos maiores desafios é a produção de alimentos em quantidades suficientes para o suprimento de toda a população mundial. Lopes, Guilherme e Silva (2003b) estimaram que a produtividade média de grãos deverá atingir cerca de 4,5 toneladas por hectares em 2025, quando, de acordo com estimativa da Organização Mundial para Alimentação (FAO), a população mundial deverá ser de aproximadamente 8 bilhões de habitantes e a produção de alimentos deverá passar para 4 bilhões de toneladas. Em 2011, a produção de cereais deverá atingir 2.300 milhões de toneladas (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO, 2011), enquanto a população se aproxima dos 7 bilhões de habitantes (UNITED NATIONS - UN, 2011).

Com o aumento da produção de alimentos, cresce diariamente a necessidade de investimentos em técnicas que permitam a melhoria da qualidade do solo e, conseqüentemente, dos produtos que serão produzidos. O adequado manejo da fertilidade do solo por meio do uso de corretivos e fertilizantes promove aumento de cerca de 50% da produção e da produtividade das culturas (LOPES; GUILHERME, 2007). O Brasil apresenta solos com baixa fertilidade natural (MARTINS, 1967), o que explica a necessidade do uso de maiores quantidades de insumos agrícolas para aumento da produtividade.

Entretanto, a utilização de alguns fertilizantes, como os fosfatados e aqueles carreadores de micronutrientes, na agricultura, pode ser fonte de contaminação por elementos-traço (ETs) (CAMPOS et al., 2005; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Dentre estes elementos há aqueles com função

biológica conhecida, como Fe, Zn e Ni, os quais são prejudiciais à saúde somente quando estão presentes em altas concentrações nos ecossistemas. Há, porém, aqueles que não apresentam função, como As, Cd e Pb e são prejudiciais à saúde, mesmo quando em baixas concentrações, devido ao seu poder de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A transferência de ETs do solo para as plantas é parte do seu ciclo bioquímico e a sua concentração nos vegetais reflete a abundância no ambiente de crescimento destas, ou seja, solo, solução nutritiva e água (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Esses ETs podem expressar seu potencial poluente pela possibilidade de transferência para a cadeia alimentar, por meio das próprias plantas (SOARES et al., 2005). O consumo de vegetais e cereais é a principal fonte de ingestão de ETs por humanos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

É cada vez maior a preocupação com a segurança alimentar da população e isso leva a estudos sobre a qualidade de insumos e produtos agrícolas, no que diz respeito aos ETs. Sendo assim, o presente estudo foi realizado com o objetivo de promover um levantamento dos teores de arsênio, cádmio e chumbo em partes comestíveis de produtos agrícolas, comparando-os com valores regulatórios (brasileiro e mundial) e buscando associar tais valores àqueles encontrados nos solos, bem como a outros atributos químicos do solo.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

Nesse tópico são exploradas algumas informações sobre os elementos-traço (ETs) e a influência destes em solos, fertilizantes, plantas e humanos, além de tratar sobre a segurança alimentar e a qualidade das partes comestíveis de produtos agrícolas na presença desses elementos.

### **2.1 Elementos-traço (ETs)**

Elementos-traço (ETs) são definidos como aqueles que ocorrem em baixas concentrações (usualmente abaixo de 0,1% - 1.000 mg kg<sup>-1</sup>) no solo, ar, água, plantas e animais (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). A sua presença nos solos pode ser natural, dependendo do material de origem e do intemperismo que esse material sofreu (ABREU; ABREU; BERTON, 2002), ou antropogênica, sendo suas principais fontes o descarte de produtos comerciais no solo e as cinzas provenientes da queima de carvão mineral (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Alguns insumos agrícolas, como fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas, também podem ser fontes de contaminação de solos por ETs e o incremento dos seus teores pela aplicação desses produtos pode levar décadas, considerando-se também a dose aplicada (GUILHERME; MARCHI, 2007).

Alguns ETs são considerados essenciais por exercerem função biológica, enquanto outros não o são. Os principais ETs essenciais são, entre outros, ferro, zinco, selênio e níquel, enquanto os ETs que não apresentam nenhuma função biológica são arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo (BARKER; PILBEAM, 2007). De acordo com a Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR (2007a), os ETs não essenciais citados anteriormente

encontram-se nas primeiras posições da lista de poluentes prioritários. Essa lista é revisada e publicada a cada dois anos e inclui as substâncias determinadas como ameaças mais significativas à saúde humana, devido à sua toxicidade conhecida ou suspeita (ATSDR, 2008a).

Os ETs em fertilizantes, orgânicos e minerais, e corretivos agrícolas apresentam-se, geralmente, como contaminantes ou produtos secundários indesejados (GUILHERME; MARCHI, 2007). Como exemplo, pode-se citar a presença de ETs em fertilizantes fosfatados, provenientes da rocha que os originou ou do processo industrial para a produção do fertilizante (LOPES; GUILHERME; SILVA, 2003a). Em fertilizantes minerais, os principais ETs considerados contaminantes são aqueles não essenciais, como As, Cd, Hg, Pb, incluindo também a forma hexavalente do Cr ( $\text{Cr}^{6+}$ ), enquanto em fertilizantes orgânicos incluem-se também Ni e Se. Em corretivos agrícolas, apenas Cd e Pb são contaminantes importantes (BRASIL, 2006).

Existem ETs que são nutrientes de plantas e estão incluídos em formulações de fertilizantes propositalmente por apresentarem importância na nutrição vegetal e animal, como é o caso do Zn e Fe (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007). Devido a essa importância, a deficiência desses ETs também é alvo de grandes preocupações. De acordo com a Organização Mundial de Saúde, em 2002, as deficiências de Zn e Fe representavam cerca de 30%, cada uma, das causas de doenças em países em desenvolvimento (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2002). Este problema ocorre devido ao fato de grande parte da população alimentar-se, principalmente, de produtos de origem vegetal, que têm baixos teores desses elementos, quando comparados aos produtos de origem animal (WELCH et al., 2005). Apesar de essas deficiências representarem um grande problema nutricional em escala mundial, concentrações elevadas dos mesmos, e em determinadas condições específicas,

podem causar danos ao meio ambiente e à saúde pública (SANTA-MARIA; COGLIATTI, 1998).

### **2.1.1 Elementos-traço no solo**

Como mencionado anteriormente, os ETs no solo podem ter origem natural ou antropogênica. De acordo com Camargo, Alleoni e Casagrande (2001), as ações naturais de adição de ETs ao solo compreendem o intemperismo das rochas e minerais, além das emissões vulcânicas, enquanto as ações antropogênicas incluem a construção de aterros sanitários, as atividades industriais e de mineração e as aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas, entre outras.

Teores naturais de ETs no solo não são preocupantes devido aos processos bióticos e abióticos que permitem a ciclagem desses elementos, os quais encontram seu destino final em oceanos e sedimentos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Entretanto, Guilherme et al. (2005) constataram que existem locais em que, mesmo sem a adição de materiais contendo ETs, sua concentração excede os limites admissíveis para solos por algumas legislações, devido a fatores de formação ou a processos naturais de enriquecimento com ETs. Nesses locais, o risco gerado pela presença desses elementos aumenta quando os mesmos se encontram em formas móveis no solo, podendo ser biodisponíveis.

O comportamento dos ETs é muito influenciado pelas condições do solo. Segundo Kabata-Pendias (2004), em um solo ácido bem aerado, diversos ETs são móveis e facilmente disponíveis às plantas, especialmente Cd e Zn, enquanto solos com pH neutro a alcalino, sem aeração, promovem menor disponibilidade de ETs. Os solos possuem características únicas quando

comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), pois se apresentam como dreno para contaminantes e tampão natural capaz de controlar o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Entretanto, se a capacidade de retenção de ETs do solo for ultrapassada, os ETs disponíveis no meio poderão entrar na cadeia alimentar dos organismos vivos ou serão lixiviados, colocando em risco a qualidade do lençol freático (DUARTE; PASQUAL, 2000).

Os impactos negativos causados pelos ETs aos solos e águas têm despertado grande interesse devido, principalmente, à contaminação de uma parcela significativa de populações vizinhas às fontes geradoras desses elementos (SISINNO; MOREIRA, 1996). Diante disso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA/MMA) implementou a Resolução nº 420, de dezembro de 2009, a qual dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, a fim de promover a prevenção da contaminação do solo, a manutenção de sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2009).

### **2.1.2 Elementos-traço em fertilizantes e corretivos**

Fertilizantes e corretivos são produtos de origem orgânica ou inorgânica utilizados na agricultura com a finalidade de fornecer nutrientes às plantas e corrigir o pH, respectivamente (INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION - IFA, 2000a). Alguns desses produtos usados para correção e

nutrição podem representar uma fonte de contaminação por ETs (CAMPOS et al., 2005; MEEÛS; EDULJEE; HUTTON, 2002). O incremento no teor de ETs no solo pela aplicação desses produtos pode levar décadas e depende da composição do fertilizante, da concentração de ETs no fertilizante e da dose aplicada (GUILHERME; MARCHI, 2007).

Os fertilizantes fosfatados destacam-se dentre aqueles que adicionam ETs ao solo (MERMUT et al., 1996), pois os mesmos contêm esses elementos naturalmente na rocha fosfática e são levados ao produto final por meio do processo industrial, como impureza (GUILHERME; MARCHI, 2007; IFA, 2000b). Machiori Júnior (2003) relatou que o uso repetitivo e em excesso de fertilizantes promove aumento na concentração de ETs, podendo seu acúmulo ser superior ao dobro da concentração encontrada em áreas de vegetação nativa. Em uma simulação realizada por Chen, Chang e Wu (2007), foi observado que existe probabilidade de 60% da concentração de As no solo adicionado durante 100 anos pelo uso de fertilizante fosfatado permanecer igual ou abaixo daquela inicial, enquanto há apenas 10% de probabilidade da concentração de Cd permanecer igual ou menor que o inicial com a aplicação de deste produto durante os mesmos 100 anos.

Os teores máximos de ETs permitidos em fertilizantes variam amplamente em diversas regiões do mundo. No Brasil, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) propôs os limites máximos permissíveis de alguns ETs tóxicos em fertilizantes, por meio da Instrução Normativa 27 (IN 27), de junho de 2006, que dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados no país. Nela consta que a cada ponto de 1% de  $P_2O_5$  são permitidos, no máximo, 2; 4; 40; 0,05; 20  $mg\ kg^{-1}$  de As, Cd, Cr, Hg e Pb, respectivamente (BRASIL, 2006).

### 2.1.3 Elementos-traço em plantas

A transferência de ETs do solo para as plantas é parte do seu ciclo bioquímico (KABATA-PENDIAS, 2004) e a sua concentração em plantas reflete a abundância no ambiente de crescimento destas, ou seja, solo, solução nutritiva e água (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Em geral, os ETs absorvidos encontram-se dissolvidos nas soluções do solo, seja na forma quelatizada ou na forma de complexos. Essa absorção depende das características do solo, da especiação do metal e do requerimento fisiológico da planta pelos ETs (SRINIVAS; RAO; KUMAR, 2009), podendo resultar também da poluição ambiental ou da aplicação de fertilizantes naturais e artificiais (GONDEK, 2008). Pode, também, haver absorção foliar, a partir da deposição aérea do contaminante, principalmente pela aplicação de fertilizantes nas folhas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Alguns ETs são considerados essenciais à nutrição vegetal, como Zn e Fe (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A deficiência desses elementos em plantas pode causar clorose e necrose de folhas, principalmente folhas novas, murchamento, melanismos, retardo do crescimento e deformações foliares (BARKER; PILBEAM, 2007; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Por esse motivo, os ETs encontram-se presentes em formulações de fertilizantes, a fim de serem fornecidas as quantidades necessárias de nutrientes para o desenvolvimento vegetal, visando, principalmente, o ganho de produtividade, sem considerar a melhoria da qualidade (MORAES, 2008). Além dos problemas gerados pela deficiência, a presença em excesso desses ETs pode provocar toxidez às plantas, promovendo também clorose e necrose de folhas (BARKER; PILBEAM, 2007).

Outros elementos, os chamados não essenciais, como As, Cd e Pb, quando presentes nas plantas, podem causar efeitos deletérios. Na maioria das vezes, a presença desses elementos no solo ocorre em concentrações ou formas que não oferecem riscos ao ambiente. Porém, o aumento das atividades antrópicas promove também o aumento da concentração desses elementos no ambiente (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Esses ETs podem expressar seu potencial poluente por meio da disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos e da possibilidade de transferência para a cadeia alimentar, por meio das próprias plantas (SOARES et al., 2005).

A grande capacidade de adaptação das plantas a diferentes propriedades químicas do ambiente permite que as mesmas sejam capazes de acumular ETs em seus tecidos (KABATA-PENDIAS, 2004; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Santa-María e Cogliatti (1998) relataram que as raízes de algumas plantas são capazes de desenvolver mecanismos para protegê-las da absorção excessiva de metais, quando em solos contaminados. Assim, a habilidade de tolerância das plantas aos ETs tem sido de grande interesse para diversos estudos de remediação ambiental (MEMON; SCHRÖDER, 2009; SOARES et al., 2005).

#### **2.1.4 Elementos-traço em humanos**

Elementos-traço, essenciais ou não, exercem importante papel na saúde e no desenvolvimento normal dos organismos. Entretanto, o excesso de tais elementos ou a deficiência daqueles essenciais podem causar efeitos deletérios à saúde humana e à dos animais (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Dentre os elementos-traço não essenciais, o As encontra-se na primeira posição do ranking de poluentes prioritários da ATSDR, desde o ano de 1997 (ATSDR, 1997, 2007a). As principais rotas de entrada do As no organismo

humano são via ingestão e inalação (ATSDR, 2009), sendo a ingestão, geralmente, através de alimentos contaminados, podendo haver também ingestão de solo e água potável e inalação de ar contaminados. Segundo ATSDR (2007b), estima-se que a ingestão diária de As por um adulto nos EUA seja cerca de  $40 \mu\text{g dia}^{-1}$ , e 95% da dose ingerida é absorvida pelo trato gastrintestinal, enquanto de 60% a 90% do inalado é absorvido pelos pulmões. Após a absorção, o As é rapidamente distribuído pelo corpo através do sangue e, entre 2 a 4 semanas após a exposição, a maioria do As remanescente no organismo pode ser encontrada em tecidos ricos em queratina, como cabelos, unhas e pele (ATSDR, 2007b).

A exposição ao As, crônica ou aguda, pode causar doenças hepáticas, diarreia sanguinolenta, falência renal, cardiomiopatias, tumores no pulmão, pâncreas e pele, e neuropatias, entre outros (ATSDR, 2007b).

O Pb ocupa a segunda colocação na lista da ATSDR (2007a), sendo seu uso difundido na indústria, porém, sem nenhum benefício nutricional conhecido (FAO, 2004). As vias mais prováveis de contaminação são ingestão de alimentos e água contaminados, além de ingestão acidental de solos contaminados. Outra forma importante é a respiração de poeira ou produtos químicos que contenham Pb, como tintas à base deste elemento. Além disso, a contaminação é potencialmente elevada em indústrias que requerem Pb no processo de fabricação de seus produtos (ATSDR, 2007c).

A absorção gastrintestinal de Pb depende da idade do indivíduo. A ingestão de mesma quantidade de Pb por uma criança ou um adulto, em geral, proporciona maior absorção desse elemento no sangue da criança quando comparada ao adulto. Crianças absorvem cerca de 50% do Pb consumido (ATSDR, 2007c). Outro fator que influencia a absorção deste elemento é a presença ou a ausência de alimento. De acordo com Rabinowitz, Kopple e

Wetherill (1980), a absorção gastrointestinal de Pb é maior quando compostos deste elemento são ingeridos na ausência de alimento.

Os efeitos tóxicos do Pb são os mesmos, independentemente da via de contaminação. O principal alvo de toxicidade por esse elemento é o sistema nervoso, tanto em adultos como em crianças. A exposição ao Pb pode causar perda de algumas funções neurológicas, aumento da pressão sanguínea, anemia, cólicas gastrointestinais, abortos e nascimentos prematuros. Quando em alta exposição, a contaminação pode causar sérios danos ao cérebro e aos rins, podendo levar o indivíduo à morte (ATSDR, 2007c).

Outro elemento-traço potencialmente tóxico é o Cd, o qual ocupa a oitava colocação na lista de poluentes prioritários da ATSDR (2007a). A contaminação por este elemento pode ocorrer por inalação, ingestão ou absorção dermal, sendo a primeira a via de maior importância. Cerca de 25% a 60% do Cd inalado é absorvido pelos pulmões (ATSDR, 2008b). A inalação de níveis elevados de Cd pode causar sérios danos aos pulmões, podendo levar à morte. Quando a inalação ocorre em baixos níveis, mas por um longo período, pode resultar em acúmulo deste elemento nos rins e, posteriormente, causar doenças renais. A ingestão de alimentos ou água com teor de Cd elevado pode causar irritação do estômago, provocando vômitos e diarreia. Ingestão de baixos níveis por longo período pode causar doenças renais e fragilidade óssea, isto é, os ossos tornam-se quebradiços (ATSDR, 2008b).

## **2.2 Segurança alimentar**

A demanda por alimento cresce com o aumento da população mundial. Em 1800, a população mundial era de, aproximadamente, 1 bilhão de habitantes e, passados 200 anos, ela aumentou seis vezes e estima-se que deverá ultrapassar

os 8 bilhões de habitantes em 2030 (ZHANG, 2008). Sendo assim, a produção de alimentos deverá aumentar acima da proporção de crescimento populacional, para que seja garantida a todos uma dieta adequada (KENDALL; PIMENTEL, 1994).

Embora a produção vegetal esteja acompanhando o crescimento populacional, aproximadamente metade da população mundial vem sofrendo com deficiências nutricionais, principalmente mulheres grávidas, adolescentes e crianças em situações de extrema pobreza (MORAES, 2008; WELCH; GRAHAM, 2004). Ainda segundo Moraes (2008), as causas de maior preocupação em relação à saúde humana são as deficiências de Fe, I, Se, vitamina A e Zn, principalmente em países em desenvolvimento. Dados da Organização Mundial de Saúde apontam que cerca de dois bilhões de pessoas, o que corresponde a 30% da população mundial, são anêmicas devido à deficiência de Fe (WHO, 2001).

Em parte, essa deficiência ocorre devido ao fato de o melhoramento genético vegetal voltar-se para a produção e não para a qualidade (MORAES, 2008). Segundo estudos de Garvin, Welch e Finley (2006), ao longo dos anos, o ganho em produtividade obtido por meio do melhoramento vegetal apresenta relação inversa com o teor de micronutrientes em grãos de trigo. Além disso, grande parte da população, especialmente de países em desenvolvimento, alimenta-se de produtos de origem vegetal, os quais apresentam baixos teores de nutrientes, quando comparados aos de origem animal. A biodisponibilidade desses nutrientes nos alimentos vegetais é geralmente baixa, o que agrava mais o problema da desnutrição (WELCH et al., 2005).

Além da falta de nutrientes, como Fe e Zn, a presença de contaminantes, como As, Cd, Hg e Pb, também é um agravante no que diz respeito à segurança alimentar, que, de acordo com a I Conferência Nacional de Segurança

Alimentar, realizada em julho de 1994, significa “acesso em quantidade e qualidade de alimentos requeridos para a saudável reprodução do organismo humano e para uma existência digna”. Esses elementos, nutrientes ou contaminantes, uma vez absorvidos da solução do solo pelas plantas, podem ser translocados para partes comestíveis (PERALTA-VIDEA et al., 2009). A cadeia alimentar é considerada a principal forma de transferência de ETs para os seres humanos (GONZÁLEZ-MUÑOZ; PEÑA; MESEGUER, 2008; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Tabela 1 Teores máximos permissíveis de elementos-traço (ETs) em partes comestíveis de produtos agrícolas, com base no *Codex*

Produto	Teores máximos permissíveis de ETs (mg kg <sup>-1</sup> peso fresco)		
	As	Cd	Pb
Óleos vegetais*	0,1	-	0,1
Raízes e tubérculos <sup>†</sup>	-	0,1 <sup>#</sup>	0,1 <sup>‡</sup>
Batata	-	0,1 <sup>□</sup>	-
Cereais em grãos <sup>§</sup>	-	0,1 <sup>□</sup>	0,2 <sup>¥</sup>
Trigo	-	0,2	-
Arroz polido	-	0,4	-
Bulbo <sup>¶</sup>	-	0,05	0,1
Legumes <sup>⊕</sup>	-	0,1	0,2

\*Compreende os óleos de milho, soja, amendoim, coco e girassol, entre outros.

<sup>†</sup>Encontram-se nesse grupo batata, cenoura, aipo, mandioca, rabanete, beterraba, etc.

<sup>§</sup>Compreendem milho, trigo, arroz, aveia, cevada, etc. <sup>¶</sup>Compreendem alho e cebola. <sup>⊕</sup>

Inclusos nesse grupo feijão, soja, grão de bico, ervilha, entre outros. <sup>#</sup>Excluindo batata e aipo. <sup>□</sup>Valor para batata descascada. <sup>‡</sup>Inclui batatas descascadas. <sup>□</sup>Valor não

compreende arroz, trigo e seus farelos. <sup>¥</sup>Inclui trigo e arroz

Fonte: (FAO,1995)

Para garantir a segurança e a qualidade alimentar, foi criado pela FAO, juntamente com a WHO, o *Codex Alimentarius*, um organismo internacional de

gerenciamento de risco que estabelece normas alimentares e recomendações para proteger a saúde dos consumidores e assegurar práticas corretas no comércio de alimentos (FAO, 2006) Assim, havendo translocação dos ETs contaminantes para partes comestíveis, suas concentrações não devem ultrapassar aquelas estabelecidas pelo *Codex Alimentarius* (Tabela 1).

Tabela 2 Limites máximos de tolerância dos contaminantes inorgânicos: As, Cd, Hg e Pb, nas classes de alimentos relacionadas abaixo.

Produto	Limites máximos (mg kg <sup>-1</sup> peso fresco)			
	As	Cd	Pb	Hg
Cereais e produtos à base de cereais	1,0	-	0,1	-
Caramelos e balas	1,0	-	2,0	-
Peixes e produtos de pesca	1,0	1,0	2,0	0,5*
Leite fluido, pronto para o consumo	0,1	-	0,05	-
Partes comestíveis cefalópodes	-	-	2,0	-
Ovos e produtos de ovos	1,0	-	-	-

\*Exceto peixes predadores

Fonte: ANVISA, 1998

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável pelo estabelecimento de normas e padrões sobre os limites de contaminantes, resíduos tóxicos, desinfetantes, metais pesados e outros que envolvam risco à saúde (BRASIL, 1999). Os valores máximos permissíveis de ETs, como As, Cd, Hg e Pb, em algumas classes de alimentos, foram estabelecidos pela Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998, a qual dispõe sobre a aprovação do regulamento técnico "Princípios gerais para o estabelecimento de

níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos" e seu anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos" (Tabela 2).

### **2.3 Elementos-traço e qualidade de partes comestíveis**

A qualidade dos alimentos apresenta relação direta com os elementos químicos presentes nos solos cultivados. Além do aumento da produtividade, o uso de fertilizantes e corretivos pode também promover o incremento no teor de micronutrientes na parte comestível, melhorando a qualidade do produto agrícola (MORAES, 2009).

Entretanto, os fertilizantes podem conter contaminantes, como As, Cd, Pb, entre outros, os quais trazem consequências ao ambiente e à saúde, devido à possibilidade do aumento do teor dos mesmos nos produtos agrícolas. A maior parte da ingestão diária humana de ETs é proveniente do consumo de vegetais e cereais (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). De acordo com Peralta-Videa et al. (2009), dentre as diferentes culturas vegetais, o arroz exige maior preocupação devido à sua capacidade de absorver As, Cd e Hg.

Moraes (2009) realizou um estudo para demonstrar a resposta do arroz de terras altas a fontes de P e de Zn, variando os teores de ETs tóxicos, utilizando doses que simulavam a adição do fertilizante por um longo período. Observou-se que os subprodutos, a rocha fosfatada e os fertilizantes forneceram nutrientes às plantas, não causando aumento excessivo de ETs tóxicos no solo e nos produtos agrícolas. O autor concluiu, então, que, dependendo da dose e da fonte de nutriente, e mesmo que o teor disponível de ET tóxico aumente no solo devido à fertilização, o teor no produto agrícola pode não aumentar ou até diminuir. Isso ocorre devido aos mecanismos de imobilização e competição entre os nutrientes e os ETs tóxicos.

Existem diversas barreiras ao acúmulo de ETs tóxicos em partes comestíveis que ocorrem como consequência do refinamento dos mecanismos de absorção, translocação e redistribuição de metais em plantas, os quais permitem teores adequados de ETs nos tecidos vegetais (WELCH; GRAHAM, 2004). Um exemplo é a presença de fitoquelatinas, compostos produzidos pelas plantas capazes de sequestrar ETs e armazená-los nos vacúolos das células, diminuindo a toxidez do metal e a sua translocação nas plantas (BENAVIDES; GALLEGO; TOMARO, 2005).

Deve-se, então, buscar a produção de alimentos em quantidade e qualidade por meio do manejo da fertilidade do solo, adubação e melhoramento de plantas que visem não somente às exigências das culturas ou ao aumento da produtividade, mas também o fornecimento adequado de nutrientes aos animais e aos homens e a ausência de concentrações elevadas de ETs tóxicos aos mesmos (MORAES, 2008).

### **3 CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Garantir alimentação em quantidade e com qualidade adequadas é um dos grandes desafios da agricultura atual. Técnicas como manejo da fertilidade do solo por meio do uso de corretivos e fertilizantes são capazes de intensificar a produção e melhorar as condições do solo para cultivo e, conseqüentemente, melhorar a qualidade do produto colhido. Entretanto, tais práticas podem ser responsáveis pela contaminação dos solos, pela absorção de contaminantes pelas culturas e, conseqüentemente, a sua translocação para partes comestíveis.

Desse modo, o monitoramento e controle dos teores de elementos-traço contaminantes em produtos agrícolas, bem como práticas que auxiliem a menor absorção destes elementos pelas plantas, são importantes ferramentas para

garantir a segurança alimentar e permitir a comercialização de produtos adequados ao consumo humano.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ, V. H. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2002. v. 2, p. 645-692.

ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2007. p. 645-736.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento técnico “princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos” e seu anexo, “limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”**. Brasília, 1998. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=90>>. Acesso em: 20 mar. 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Case studies in environmental medicine: arsenic toxicity**. Atlanta, 2009. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/>>. Acesso em: 18 abr. 2011.

\_\_\_\_\_. Notice of the revised priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles. **Federal Register**, Atlanta, v. 73, n. 45, p. 12178-12179, 2008a.

\_\_\_\_\_. **Priority list of hazardous substances**. Atlanta, 1997. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/97list.html>>. Acesso em: 25 mar. 2011.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. Atlanta, 2007a. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>>. Acesso em: 25 mar. 2011.

\_\_\_\_\_. **Toxicological profile for arsenic: draft for public comment**. Atlanta, 2007b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>>. Acesso em: 27 mar. 2011.

\_\_\_\_\_. **Toxicological profile for cadmium: draft for public comment**. Atlanta, 2008b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>>. Acesso em: 30 mar. 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.

**Toxicological profile for lead:** draft for public comment. Atlanta, 2007c.

Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>>. Acesso em: 30 mar. 2011.

BARKER, A. V.; PILBEAM, D. J. **Hand book of nutrition**. Boca Raton: CRC, 2007. 662 p.

BENAVIDES, M. P.; GALLEGOS, S. M.; TOMARO, M. L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Campinas, v. 17, n. 1, p. 21-24, Mar. 2005.

BRASIL. Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006. Dispõe fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 110, p. 15, 9 jun. 2006. Seção 1.

\_\_\_\_\_. Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, v. 191, n. 1, p. 1, 27 jan. 1999. Seção 1.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E. et al. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CAMPOS, M. L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 4, p. 361-367, abr. 2005.

CHEN, W.; CHANG, A. C.; WU, L. Assessing long-term environmental risks of trace elements in phosphate fertilizers. **Ecotoxicology Environment Safety**, Zabrze, v. 67, n. 1, p. 48-58, May 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do

solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 249, p. 81-84, 30 dez. 2009. Seção 1.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 15, n. 1, p. 46-58, Mar. 2000.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Code of practice for the prevention and reduction of lead contamination in foods**. Rome, 2004. 5 p.

\_\_\_\_\_. **Codex stan 193-1995**: general standard for contaminants and toxins in food and feed. Rome, 1995. 44 p.

\_\_\_\_\_. Crop prospects and food situation. **Global Information and Early Warning System FAO**, Rome, n. 2, p. 1-34, May 2011.

\_\_\_\_\_. **Understanding the Codex Alimentarius**. Rome, 2006. 47 p.

GARVIN, D. F.; WELCH, R. M.; FINLEY, J. W. Historical shifts in the seed mineral micronutrient concentration of US hard red winter wheat germplasm. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 86, n. 13, p. 2213-2220, Aug. 2006.

GONDEK, K. Chromium bioaccumulation from composts and vermicomposts based on tannery sludges. **Journal of Central European Agriculture**, Svetošimunska, v. 9, n. 1, p. 129-140, May 2008.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J.; PEÑA, A.; MESEGUER, I. Monitoring heavy metal contents in food and hair in a sample of young Spanish subjects. **Food and Chemical Toxicology**, Andover, v. 46, n. 9, p. 3048-3052, Sept. 2008.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2005. v. 4, p. 345-390.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. **Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação**. São Paulo: ANDA, 2007. v. 1, 154 p.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION. **Fertilizers and their use**. Rome: FAO, 2000a. 70 p.

\_\_\_\_\_. **O uso de fertilizantes e o meio ambiente**. Rome: ANDA, 2000b. 63 p.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements: an environmental issue. **Geoderma**, Frederiksberg, v. 122, n. 2, p. 143-149, Oct. 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 2007. 450 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413 p.

KENDALL, H. W.; PIMENTEL, D. Constraints on the expansion of the global food supply. **Ambio**, Stockholm, v. 23, n. 3, p. 198-205, Aug. 1994.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2007. p. 1-64.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; SILVA, C. A. P. **Uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente**. São Paulo: ANDA, 2003. 65 p.

\_\_\_\_\_. **Vocação da terra**. 2. ed. São Paulo: ANDA, 2003. 23 p.

MARCHIORI JÚNIOR, M. **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no Estado de São Paulo**. 2003. 138 p. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias e Veterinárias) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

MARTINS, E. A. **A história do solo brasileiro**. 43. ed. São Paulo: Museu Nacional, 1967. 35 p.

MEEÛS, C. de; EDULJEE, G. H.; HUTTON, M. Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilisers I. **The Science of the Total Environment**, Ann Arbor, v. 291, n. 1, p. 167-187, Mar. 2002.

MEMON, A. R.; SCHRÖDER, P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. **Environmental Science and Pollution Research International**, Berlin, v. 16, n. 2, p. 162-175, Mar. 2009.

MERMUT, A. R. et al. Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 4, p. 845-853, Dec. 1996.

MORAES, M. F. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

\_\_\_\_\_. **Relação entre nutrição de plantas, qualidade de produtos agrícolas e saúde humana**. Piracicaba: POTAFOS, 2008. 23 p. (Encarte Técnico, 123).

PERALTA-VIDEA, J. R. et al. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. **The International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, London, v. 41, n. 8, p. 1665-1677, Aug. 2009.

RABINOWITZ, M. B.; KOPPLE, J. D.; WETHERILL, G. W. Effects of food intake and fasting on gastrointestinal lead absorption in humans. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 33, n. 8, p. 1784-1788, Aug. 1980.

SANTA-MARÍA, G. E.; COGLIATTI, D. H. The regulation of zinc uptake in wheat plants. **Plant Science**, Davis, v. 137, n. 1, p. 1-12, Sept. 1998.

SISINNO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 4, p. 515-523, out. 1996.

SOARES, C. R. F. S. et al. Fitotoxidez de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 2, p. 175-183, Mar. 2005.

SRINIVAS, N.; RAO, S. R.; KUMAR, K. S. Trace metal accumulation in vegetables grown in industrial and semi-urban areas: a case study. **Applied Ecology and Environmental Research**, Budapest, v. 7, n. 2, p. 131-139, Aug. 2009.

UNITED NATIONS. **World population prospects: the 2010 revision**. Geneva, 2011. 7 p.

WELCH, R. M. et al. Potential for improving bioavailable zinc in wheat grain (Triticum species) through plant breeding. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 53, n. 6, p. 2176-2180, Dec. 2005.

WELCH, R. M.; GRAHAM, R. D. Breeding for micronutrients in staple food crops from a human nutrition perspective. **The Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 55, n. 396, p. 353-364, Feb. 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Iron deficiency anaemia: assessment, prevention and control**. Geneva, 2001. Disponível em: <[http://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/anaemia\\_iron\\_deficiency/WHO\\_NHD\\_01.3/en/index.html](http://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/anaemia_iron_deficiency/WHO_NHD_01.3/en/index.html)>. Acesso em: 25 mar. 2011.

\_\_\_\_\_. **The world health report: reducing risks, promoting healthy life**. Geneva, 2002. 230 p.

ZHANG, W. A forecast analysis on world population and urbanization process. **Environment, Development and Sustainability**, Secaucus, v. 10, n. 6, p. 717-730, Aug. 2008.

## SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

### ARTIGO 1: TEORES DE ARSÊNIO, CÁDMIO E CHUMBO EM PARTES COMESTÍVEIS DE PRODUTOS AGRÍCOLAS CULTIVADOS NO MATO GROSSO E MINAS GERAIS <sup>(1)</sup>

#### Normas da Revista Brasileira de Ciência do Solo (versão preliminar)

Ana Paula Branco Corguinha<sup>(2)</sup>, Guilherme Amaral de Souza<sup>(3)</sup>, Veridiana Cardoso Gonçalves<sup>(4)</sup>, Willian Eduardo Amaral de Lima<sup>(5)</sup>, Fábio Aurélio Dias Martins<sup>(6)</sup>, Celso Hiamanaka<sup>(7)</sup>, Eros Artur Bohac Francisco<sup>(8)</sup>, Luiz Roberto Guimarães Guilherme<sup>(9)</sup>

#### RESUMO

---

<sup>(1)</sup> Parte da dissertação da primeira autora.

<sup>(2)</sup> Mestranda em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. E-mail: anapaulacorguinha@hotmail.com

<sup>(3)</sup> Doutorando em Ciência do Solo, UFLA. Email: amaraluflla@gmail.com

<sup>(4)</sup> Bolsista de pós-doutorado – FAPEMIG – Ciência do Solo, UFLA. E-mail: vericg79@yahoo.com.br

<sup>(5)</sup> Bolsista de Iniciação Científica, UFLA. E-mail: willianeal@hotmail.com

<sup>(6)</sup> Pesquisador da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais – EPAMIG. Rodovia Patos/Presidente Olegário km 18, Caixa Postal 135, CEP 38700-000, Patos de Minas, MG. E-mail: fabio.aurelio@epamig.br

<sup>(7)</sup> Agrônomo da Cooperativa Agropecuária do Alto Paranaíba – COOPADAP. Rodovia MG 235 km 1, Caixa Postal 37, CEP 38800-000, São Gotardo, MG. E-mail: celso@coopadap.com.br

<sup>(8)</sup> Pesquisador da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso, Fundação MT, Av. Antônio Teixeira dos Santos, 1559, Parque Universitário, CEP 78750-000 - Rondonópolis, MT. E-mail: erosfrancisco@fundacaomt.com.br

<sup>(9)</sup> Professor Associado, UFLA. E-mail: guilherrm@dcs.ufla.br

A qualidade do alimento tem relação direta com os elementos químicos presentes nos solos. Diversas atividades antrópicas são capazes de promover a contaminação destes solos e, conseqüentemente, das plantas ali cultivadas. No intuito de verificar a qualidade dos produtos brasileiros, foram analisados os teores de arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em cinco grandes culturas produzidas em áreas agrícolas no Brasil: arroz, trigo, milho, soja e batata. As amostras foram coletadas em experimentos instalados nos estados do Mato Grosso e Minas Gerais, Brasil. As concentrações médias de As, Cd e Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$  peso seco) foram, para arroz, <LD, 0,029 e <LD; para trigo, 0,019, 0,023 e 0,064; para milho, 0,047, 0,040 e 0,095; para soja, 0,065, 0,023 e 0,106 e, para batata, 0,059, 0,022 e <LD, respectivamente. Diferenças significativas foram encontradas nos teores de As e Cd entre as cultivares de trigo e no teor de Cd das batatas cultivadas em diferentes áreas. Todos os valores encontrados nas culturas avaliadas apresentam-se dentro do limite estabelecido pela legislação, não representando riscos à saúde humana.

Termos de indexação: elementos-traço, contaminação ambiental, segurança alimentar

**SUMMARY:** ARSENIC, CADMIUM AND LEAD CONTENTS IN EDIBLE PARTS OF CROPS FROM MATO GROSSO AND MINAS GERAIS AGRICULTURAL AREAS.

Food quality is in direct relationship with the soil chemical content. Several human activities can promote soil contamination and, therefore, the plants grown there. In order to evaluate food quality of Brazilian products, arsenic (As), cadmium (Cd) and lead (Pb) content were evaluate of the five major crops

grown Brazil: rice, wheat, corn, soybean and potato. The samples were collected from field trial carried out in Mato Grosso and Minas Gerais States, Brazil. Mean concentrations of As, Cd and Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$  dry weight) were, for rice, <DL, 0.029 and <DL, for wheat, 0.019, 0.023 and 0.064 for corn, 0.047, 0.040 and 0.095 for soybean, 0.065, 0.023 and 0.106, and for potato, 0.059, 0.022 and <DL, respectively. Significant differences were found in As and Cd contents between wheat cultivars and in potatoes Cd content grown in different areas. All values observed are within the limit set by law and do not represent risk to human health.

Index Terms: trace elements, environmental contamination, food security

## INTRODUÇÃO

Os solos apresentam elementos-traço (ETs) que tanto podem ser essenciais às funções vitais de plantas e seres humanos quanto não apresentarem nenhuma função biológica (Barker & Pilbeam, 2007). A presença desses elementos ocorre naturalmente, dependendo do material de origem e do intemperismo que esse material sofreu (Camargo et al., 2001; Abreu et al., 2002), ou pode ser resultado de atividades antropogênicas, como descarte de produtos comerciais no solo, cinzas provenientes da queima de carvão mineral, atividades de beneficiamento de metais, mineração (Kabata-Pendias & Pendias, 2001) e aplicação de fertilizantes e corretivos (Meeûs et al., 2002).

Elementos-traço não essenciais nos solos, quando em teores elevados, podem trazer consequências negativas ao ambiente e à saúde humana (Moraes, 2008). Dentre estes elementos contaminantes estão arsênio (As), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), os quais encontram-se na lista de poluentes prioritários na 1ª, 2ª e 8ª colocação, respectivamente (ATSDR, 2007a). A exposição de seres humanos ao As pode provocar doenças hepáticas, falência renal, cardiomiopatias e tumores, entre outros (ATSDR, 2007b), enquanto a exposição ao Pb pode provocar alterações do sistema nervoso, causando perdas de funções neurológicas (ATSDR, 2007c). A ingestão elevada de Cd, por meio de alimentos ou água contaminados, pode causar irritação do estômago, provocando vômitos e diarreia e a sua ingestão de baixos níveis por longo período pode causar doenças renais e fragilidade óssea (ATSDR, 2008).

A qualidade dos alimentos tem relação direta com os elementos químicos presentes no solo cultivado. Elementos-traço, principalmente os indesejáveis, podem ser acumulados em produtos agrícolas por meio da poluição da água, ar e solo (Lin 2004) e translocados para partes comestíveis (McLaughlin et al., 1999; Peralta-Videa et al., 2009). A cadeia alimentar é

considerada a principal forma de transferência de ETs para os seres humanos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; González-Muñoz et al., 2008) e a maior parte da ingestão diária humana desses elementos é proveniente do consumo de vegetais e cereais (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Culturas como arroz, milho, trigo, batata e soja são amplamente utilizadas na alimentação humana e animal. Devido à sua larga utilização, estas culturas são importantes fontes de contaminação da dieta alimentar de seres humanos e animais, principalmente o arroz, cultura que tem capacidade de absorver As e Cd (Peralta-Videa et al., 2009). Diante da preocupação de se assegurar produtos de qualidade para os consumidores, o presente estudo foi realizado com o objetivo de investigar os teores de As, Cd e Pb em partes comestíveis das principais culturas (arroz, batata, trigo, milho e soja) cultivadas no Brasil.

## MATERIAL E MÉTODOS

As amostras foram coletadas em áreas experimentais localizadas nos estados do Mato Grosso e Minas Gerais, as quais tiveram aplicação de grandes doses de fertilizantes fosfatados.

### **Amostragem**

Arroz (*Oryza sativa* L.)

As amostras de grãos de arroz foram coletadas em experimento conduzido na Fazenda Experimental Sertãozinho, da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), localizada no município de Patos de Minas, MG. O experimento foi instalado em parcelas 5x5 m, com delineamento

em blocos casualizados, nas quais foram plantadas 20 cultivares de arroz com 3 repetições cada (n=60), sendo elas: 1) BRSMG Curinga; 2) MG1097-2; 3) BRA042048; 4) BRSGO Serra Dourada; 5) Canastra; 6) BRSMG Conai; 7) MG1097-7; 8) MG1097-4; 9) MG1097-9; 10) MG1097-16; 11) BRSMG Caravera; 12) BRSMG Relâmpago; 13) CG3-118-6; 14) CMG1511; 15) CMG1152; 16) CMG1164; 17) CMG1128; 18) CMG1271; 19) CMG1509 e 20) CMG1284.

#### Trigo (*Triticum aestivum* L.)

As amostras de trigo foram coletadas em experimento conduzido na Fazenda Experimental da Cooperativa Agropecuária do Alto Paranaíba (Coopadap), localizada no município de São Gotardo, MG. O experimento foi instalado em parcelas 2x5 m, nas quais foram plantadas 10 cultivares, sendo elas: 1) CD108; 2) Brilhante; 3) PF020122; 4) PF020037; 5) PF04006; 6) BR18; 7) BR220; 8) BR229; 9) IPF79812 e 10) IPF79813. Foram coletadas 3 amostras de cada parcela, totalizando n=30.

#### Soja (*Glycine max* L.)

As amostras de soja (n=76) foram coletadas de dois experimentos instalados na estação experimental Cachoeira, localizada no município de Itiquira, MT, pertencente à Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso, Fundação MT. A área apresenta histórico de altas adubações fosfatadas, devido ao cultivo comercial de algodão realizado há, aproximadamente, 10 anos.

O experimento de rotação de cultura da soja (RCS) foi instalado em parcelas de 20x30 m, sob delineamento em blocos casualizados, com 4 repetições dos seguintes sistemas de rotação de culturas (n=40):

- 1 – soja em plantio direto (S – PD);
- 2 – soja com milheto (soja/milheto – S/MT);
- 3 – soja com braquiária (soja/braquiária – S/B);
- 4 – soja com milheto (soja/milheto – 4AS/MT);
- 5 – soja com crotalária (soja/crotalária – 4BS/C);
- 6 – soja com crotalária (soja/crotalária – 5AS/C);
- 7 – soja com crotalária (soja/crotalária – 6AS/C);
- 8 – soja com milho em consórcio com braquiária (soja/milho + braquiária – S/M+B);
- 9 – soja com milho (soja/milho – S/M);
- 10 – soja em plantio convencional (S – PC).

Os tratamentos com nomes iguais diferem no ano de rotação, ou seja, encontram-se no primeiro, segundo ou terceiro ano de rotação.

O experimento de rotação de cultura com aplicação de diferentes doses de calcário foi instalado em esquema de parcelas subdivididas, sendo as rotações nas parcelas e as doses de calcário nas subparcelas. Os tratamentos foram constituídos por 3 sistemas de rotação de cultura (R1 – monocultura da soja; R2 – soja/milheto e R3 – soja/milho) e 4 doses de calcário (1 = 0; 2 = 167; 3 = 334 e 4 = 668 kg ha<sup>-1</sup>) aplicadas na superfície do solo, com 3 repetições de cada tratamento. Entretanto, no presente estudo levaram-se em consideração apenas as doses de calcário, por não haver diferenças significativas entre as rotações avaliadas, totalizando 9 repetições para cada dose (n=36).

#### Milho (*Zea mays* L.)

As amostras de milho foram coletadas do experimento de rotação de culturas da soja (RCS) localizado no município de Itiquira, MT, instalado em

parcelas de 20x30 m, sob delineamento em blocos casualizados, com 4 repetições dos seguintes sistemas de rotação de culturas (n=16):

- 1 – terceiro ano de rotação composto por milho verão em consórcio com braquiária (1º milho + braquiária – 1M+B);
- 2 – segundo ano de rotação composto por milho verão em consórcio com braquiária (2º milho + braquiária – 2M+B);
- 3 – segundo ano de rotação composto por soja com milho em consórcio com braquiária na entressafra (soja/milho + braquiária – S/M+B);
- 4 – soja todo ano com milho na entressafra (soja/milho – S/M).

#### Batata (*Solanum tuberosum* L.)

A coleta das amostras de batata foi realizada em cinco áreas experimentais nos municípios de Lavras (Área I), Ipuiúna (Áreas II e III), Gonçalves (Área IV) e Senador Amaral (Área V), todos localizados no estado de Minas Gerais. As áreas receberam 4 t ha<sup>-1</sup> do fertilizante comercial de fórmula 04-14-08, que foi incorporado à camada arável (0-20 cm). Após a adubação, as áreas foram cultivadas com as seguintes cultivares: Ágata, Atlantic, Aracy, Asterix, CBM 9-10, CBM 4-48, LT-7, Epamig 0580 e Monalisa. As coletas foram feitas com três repetições, resultando em n=75.

#### Parte analítica

Após coleta, as amostras foram transportadas para o Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, onde foram lavadas com água destilada e secas em estufa, a 65°C, até apresentarem peso constante. Em seguida, foram moídas em moinho de aço inoxidável tipo Wiley equipado com peneira com malha de 0,38 mm, para serem digeridas e analisadas

quimicamente. Para a digestão, as amostras foram submetidas à extração de As, Cd e Pb em forno de micro-ondas (CEM<sup>®</sup>) pelo método USEPA 3051A (USEPA, 1998). Para este procedimento, 0,5 g da amostra foram digeridas com 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em tubos de Teflon<sup>®</sup> PTFE, por 10 minutos, em forno de micro-ondas. Todos os reagentes utilizados foram de alto grau de pureza (Sigma-Aldrich<sup>®</sup> ou Merck<sup>®</sup>), tendo o HNO<sub>3</sub> concentrado sido previamente destilado antes da digestão.

Para a garantia e o controle de qualidade dos resultados analíticos, utilizou-se, em cada bateria, uma amostra do padrão de líquen do Institute for Reference Materials and Measurements (Certified Reference Material BCR<sup>®</sup> - 482) como referência dos teores de As, Cd e Pb, além de uma amostra em branco. Após a obtenção dos extratos, quantificaram-se os teores dos elementos estudados em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) com forno de grafite. O limite de detecção (LD) do AAS para os elementos estudados foi obtido por:

$$LD = 3 * X + S$$

em que

LD = limite de detecção;

X = média do teor do elemento nas amostras em branco;

S = desvio padrão do teor do elemento nas amostras em branco.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de média (Tukey  $p < 0,05$ ), utilizando-se o programa SISVAR (FERREIRA, 2010).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os valores certificados para As, Cd e Pb nas amostras padrões de referência, bem como os percentuais de recuperação desse metal nas mesmas, são apresentados na Tabela 1. Em virtude da recuperação obtida nas amostras certificadas, os resultados revelam a boa qualidade dos dados analíticos obtidos.

Tabela 1 – Valores certificados, teores encontrados e recuperação de As, Cd e Pb nas amostras de referência.

<b>BCR<sup>®</sup> - 482</b>	<b>Valor certificado</b>	<b>Valor encontrado*</b>	<b>Recuperação</b>
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----		%
<u>As</u>	0,85±0,07	0,76	89
<u>Cd</u>	0,56±0,02	0,46	83
<u>Pb</u>	40,9±1,4	38,3	94

\* teor médio dos elementos resultado de leitura de 12 amostras padrões.

### Arroz

Apesar de o arroz ser uma cultura com alta capacidade de acumular elementos contaminantes, como o As (Peralta-Videa et al., 2009), as amostras avaliadas apresentaram teores de As e Pb abaixo do limite de detecção (LD) (LD As: 0,015 mg kg<sup>-1</sup> e Pb: 0,04 mg kg<sup>-1</sup>) do aparelho utilizado para leitura, indicando não haver contaminação por estes nos produtos avaliados. Zang et al. (2011), avaliando os teores de As, Cd e Pb em grãos de arroz cultivados na China, verificaram que a maioria das amostras apresentaram teor de As abaixo de 0,6 mg kg<sup>-1</sup> e teor de Pb abaixo de 5 mg kg<sup>-1</sup>, sendo a grande maioria abaixo de 1 mg kg<sup>-1</sup>. Cheng et al. (2006), ao estudarem os teores destes e outros elementos em grãos de diferentes genótipos de arroz cultivados em 6 locais com diferentes teores de metais no solo, observaram que o teor de Pb teve alta diferença relativa entre as áreas estudadas, variando de 0,013 a 0,281 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto o As apresentou menor diferença, com valores entre 0,054 e 0,094 mg

kg<sup>-1</sup>. Lamont (2003) encontrou As inorgânico em amostras de arroz branco coletadas de dez distribuidores de produtos em atacado nos EUA, tendo a concentração média deste elemento sido de 0,112 mg kg<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos para o teor de Cd nos grãos de arroz são apresentados na Figura 1, indicando uma concentração média de 0,029 mg kg<sup>-1</sup> em peso seco (PS). Para arroz, o nível máximo permitido é de 0,4 mg kg<sup>-1</sup> em peso fresco (PF) (FAO/WHO,1995), o que equivale a cerca de 0,52 mg kg<sup>-1</sup> em PS, considerando que os grãos de arroz apresentam, aproximadamente, 23% de umidade. O limite máximo de Cd em arroz estabelecido pela União Europeia é de 0,2 mg kg<sup>-1</sup> em PF, equivalendo a 0,26 mg kg<sup>-1</sup> em PS (European Commission, 2006). Sendo assim, o valor médio encontrado no presente estudo encontra-se dentro do limite estabelecido pelo *Codex Alimentarius* e pela União Europeia.

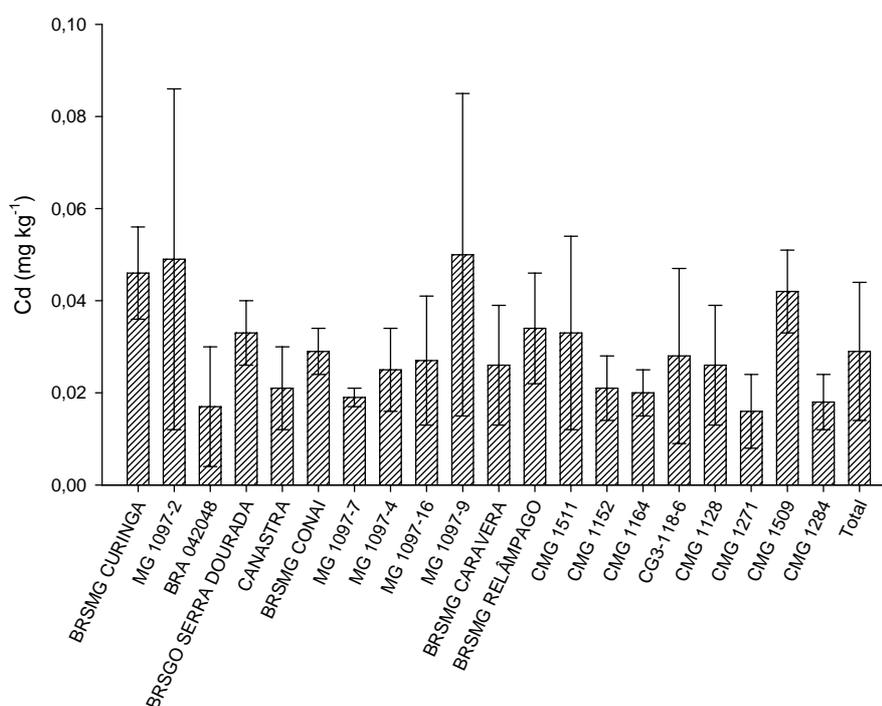


Figura 1 – Teor de Cd em cultivares de arroz e teor médio total.

Este resultado assemelhou-se ao encontrado por Watanabe et al. (1989), os quais relataram teor médio de Cd de 0,028 mg kg<sup>-1</sup> em arroz cultivado em diversas regiões da Ásia, e por Cheng et al. (2006), que relataram valores para Cd abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação (maior valor: 0,185 mg kg<sup>-1</sup> PS). Zhang et al. (2011) verificaram teor de Cd de até 3 mg kg<sup>-1</sup> em arroz cultivado na China, entretanto, a maioria das amostras estudadas apresentou valores abaixo dos 0,4 mg kg<sup>-1</sup> permitidos pela legislação.

No presente estudo não foram observadas variações significativas no teor de Cd entre as cultivares avaliadas ( $p > 0,05$ , pelo teste de Tukey) (Figura 1).

Entretanto, Cheng et al. (2006) observaram que o teor de Cd foi aquele que apresentou maior diferença relativa entre os genótipos por eles estudados. Arao e Ae (2003) também verificaram diferenças significativas no teor de Cd entre 49 cultivares de arroz do Japão. Diferenças no teor de Cd em variedades de arroz podem estar relacionadas a características fisiológicas e morfológicas das cultivares (Morishita et al., 1987).

As amostras de arroz do presente estudo foram coletadas de experimento instalado em solo derivado de tufito, rocha básica resultante de atividades vulcânicas, rica em Fe, Ca, K e P (Guimarães et al., 1955; Motta et al., 2002; Rolim Neto et al., 2009). O solo utilizado como referência da área de estudo apresentou teor natural de P elevado ( $33,6 \text{ mg dm}^{-3}$ ), o que demonstra que a área exige menor aplicação de fertilizantes fosfatados para o cultivo. Devido à menor aplicação, o solo e, conseqüentemente, o produto colhido, podem apresentar menores teores de elementos-traço contaminantes, podendo explicar os baixos valores de As, Cd e Pb encontrados nos grãos de arroz.

### Trigo

Os resultados obtidos para o teor total de As (Figura 2) em grãos de trigo demonstraram que as amostras avaliadas apresentaram valores abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para cereais e seus produtos (limite máximo:  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (ANVISA, 1998). O *Codex Alimentarius* e a União Europeia não apresentam valores máximos de As para cereais ou produtos relacionados (FAO/WHO, 1995; European Commission, 2006). Huang et al. (2008), avaliando os teores de diversos elementos-traço em grãos de trigo cultivado em diferentes áreas da cidade de Kunshan, China, encontraram teor de As variando de  $0,029\text{-}0,086 \text{ mg kg}^{-1}$  PS. Em um estudo da análise do teor de alguns elementos-traço em grãos de trigo cultivados em diferentes áreas da

Sérvia, realizado por Škrbic e Onjia (2007), foi demonstrado haver diferenças nos teores de As entre os grãos das diferentes áreas estudadas, apresentando concentração média de  $0,083 \text{ mg kg}^{-1}$  PS. O maior teor de As encontrado por Cubadda et al. (2010) em grãos de trigo cultivado na Itália foi, aproximadamente, duas vezes maior ( $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  PS) que o maior valor para tal elemento encontrado no presente estudo ( $0,027 \text{ mg kg}^{-1}$  PS). No estudo de Liu et al. (2009), o conteúdo de As foi gradualmente menor das raízes para os grãos, tendo o teor nos grãos de trigo variado de  $0,11$  a  $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$  PS.

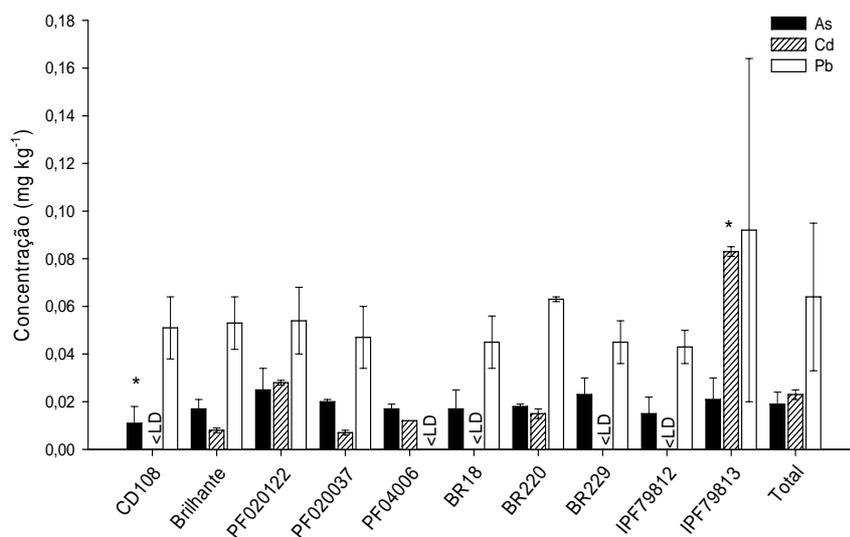


Figura 2 – Teor de As, Cd e Pb em cultivares de trigo e teor médio total. LD: As =  $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Cd:  $0,007 \text{ mg kg}^{-1}$  e Pb:  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  (3051A) \* significativamente diferente em relação às demais, para o mesmo elemento, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Em relação às cultivares, a cultivar CD108 (Figura 2) apresentou menor teor de As quando comparada às demais. Zhang et al. (2009), na avaliação da toxicidade e acúmulo de As em quatro variedades de trigo na China cultivadas sob solos contaminados com 50 e 100 mg kg<sup>-1</sup> de As, encontraram variabilidade no teor deste elemento entre as cultivares estudadas. Os autores observaram que a cultivar Jimai apresentou maior teor de As nos grãos de trigo em relação às demais cultivares, seguida pela cultivar Gaoyou. Entretanto, Cubadda et al. (2010) não encontraram diferenças entre as cultivares avaliadas em seu estudo sobre o teor de As em trigo cultivado em áreas agrícolas italianas.

O teor de Cd nas amostras apresentou valores que variaram de <LD a 0,083 mg kg<sup>-1</sup> PS (figura 2). O valor máximo para Cd em trigo estabelecido pelo *Codex Alimentarius* é de 0,2 mg kg<sup>-1</sup> PF (FAO/WHO, 1995), o que equivale a 0,24 mg kg<sup>-1</sup> PS, considerando que o trigo apresenta 16% de umidade. Sendo assim, os valores obtidos para as amostras avaliadas não foram superiores ao limite máximo estabelecido pela legislação. Wolnik et al. (1983), em seu estudo avaliando os teores de Cd e Pb em diversos produtos agrícolas dos Estados Unidos, encontraram um teor médio de Cd de 0,043 mg kg<sup>-1</sup> PF em grãos de trigo, enquanto o teor médio encontrado por Liu et al. (2009) variou de 0,018 a 0,023 mg kg<sup>-1</sup> PS.

Pela avaliação dos resultados obtidos, observa-se que a cultivar IPF79813 apresentou maior valor em relação às demais. Segundo Adams et al. (2004), há diferenças entre as cultivares na absorção de Cd e no transporte deste para os grãos de trigo. Jamali et al. (2009) observaram que as cultivares de trigo TJ-83 e Mehran-89 apresentaram valores superiores em relação às demais variedades avaliadas no estudo. Li et al. (1997) e Wu et al. (2002) também encontraram teor de Cd significativamente diferente entre as cultivares avaliadas nos respectivos estudos.

Em relação ao Pb, o teor médio foi de  $0,064 \text{ mg kg}^{-1}$  PS, não havendo diferença entre as cultivares avaliadas (Figura 2). O valor máximo permissível pelo *Codex Alimentarius* para Pb em grãos de cereais é de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  PF (FAO/WHO, 1995), o que, para o trigo, equivale a  $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$  PS. Huang et al. (2008) encontraram teor de Pb variando de  $0,017$  a  $1,158 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (valor médio:  $0,177 \text{ mg kg}^{-1}$  PS) em grãos de trigo cultivado em Kunshan, China, enquanto Liu et al. (2009) encontraram teor variando de  $0,99$  a  $1,01 \text{ mg kg}^{-1}$  PS em trigo cultivado em Zhengzhou, também na China. Ainda segundo os mesmos autores, o fator de bioconcentração deste elemento em grãos variou de  $0,053$  a  $0,069$ , valores estes que indicam que os grãos de trigo não acumulam Pb, enquanto este elemento é acumulado nas folhas e raízes. O valor médio de Pb em grãos de trigo cultivado nos Estados Unidos foi de  $0,037 \text{ mg kg}^{-1}$  PF (Wolnik et al., 1983), na Sérvia foi de  $0,366 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (Škrbic e Onjia, 2007) e na Argentina, de  $0,070 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (Lavado et al., 2001). Jamali et al. (2009) encontraram teor de Pb, assim como para o Cd, maior nas plantas cultivadas em solo com aplicação de lodo de esgoto, tendo as cultivares TJ-83 e Mehran-89 apresentado maior teor de Pb.

### Soja

O Brasil é o segundo maior produtor de soja no mundo, sendo esta uma cultura de grande importância para a economia brasileira (Lopes, 2004; FAOSTAT, 2008). Apesar de sua importância, pouco se sabe sobre elementos-traço contaminantes nesse produto.

O teor médio de As encontrado nas amostras de grãos de soja foi de  $0,065 \text{ mg kg}^{-1}$  PS. O *Codex* não estabelece valor máximo permissível de As em grãos de soja ou leguminosas, mas apenas para óleos vegetais, incluindo o óleo de soja (ML =  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (FAO/WHO, 1995). Na legislação brasileira

(Anvisa) e da União Europeia também não há valores para As em leguminosas. O teor médio de As encontrado por Wauchope (1978) em soja de diferentes regiões dos EUA foi de  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$  PS. Jung et al. (2002) observaram que o teor de As em folhas de soja cultivada em um área de mineração na Coreia do Sul foi, aproximadamente, sete vezes maior que o valor encontrado nas plantas cultivadas na área controle. Liu et al. (2005), avaliando os teores de diversos elementos em culturas cultivadas em solo contaminado com resíduos de uma mina de Pb/Zn no sul da China, encontraram teor médio de As em grãos de soja igual a  $0,79 \text{ mg kg}^{-1}$  PS.

Luan et al. (2008), avaliando os efeitos fitotóxicos do As em soja, observaram que esta planta é sensível aos efeitos do As, pois este elemento causou inibição da germinação das sementes. Além disso, os autores verificaram que o As provocou maior queda na taxa de crescimento das raízes e da parte aérea, sendo este o elemento mais tóxico às plantas. A presença de As causa deficiência de P nas plantas de soja, pois sua adição em solução provocou decréscimo no conteúdo de P presente nos órgãos vegetais (Milivojević et al., 2006).

Para o Cd, o teor médio foi de  $0,023 \text{ mg kg}^{-1}$  PS. Segundo o *Codex*, o teor máximo permissível é de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  PF para leguminosas (FAO/WHO, 1995), enquanto a União Europeia permite  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  PF em soja (European Commission, 2006). Considerando uma umidade de 45% para a soja, o teor permitido pelo *Codex* e pela União Europeia é de  $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ . Sendo assim, o valor obtido no presente estudo encontra-se dentro do limite estabelecido. O teor médio de Cd nos grãos de soja nos Estados Unidos foi de  $0,059 \text{ mg kg}^{-1}$  (Wolnik et al., 1983), na China foi de  $0,074 \text{ mg kg}^{-1}$  (Zhang et al., 1998) e no Japão variou de 0,08 a  $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (Arao et al., 2003). Liu et al.

(2005) encontraram teor de Cd em soja cultivada em área contaminada de 0,24 mg kg<sup>-1</sup> PS.

No estudo de Luan et al. (2008), a concentração de Cd nas raízes de plantas de soja foi maior do que a encontrada em sua parte aérea. Além disso, os autores observaram que a toxicidade do Cd às plantas aumentou com o acréscimo de sua concentração no solo. Huang et al. (1973), ao avaliarem a inibição do metabolismo da soja pelo Cd, observaram que o aumento da concentração deste elemento causou perda na produção, a qual estava associada a alterações do metabolismo vegetal, como queda da taxa fotossintética.

Os grãos de soja apresentaram teor de Pb variando de <LD a 0,2 mg kg<sup>-1</sup> PS, com média de 0,106 mg kg<sup>-1</sup>. De acordo com o *Codex* e a União Europeia, o valor máximo permissível para Pb em legumes é de 0,2 mg kg<sup>-1</sup> PF (FAO/WHO,1995; European Comission, 2006), o que equivale a 0,36 mg kg<sup>-1</sup> PS. Cao et al. (2009) encontraram teor de Pb em soja variando de 0,29 a 0,53 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto o teor encontrado por Liu et al. (2005) foi de 0,20 mg kg<sup>-1</sup> PS. Wolnik et al. (1983) observaram menor valor para Pb em soja (0,042 mg kg<sup>-1</sup> PF).

No estudo de Huang et al. (1973), a irrigação das plantas de soja com solução nutritiva contendo Pb promoveu redução do crescimento das raízes e da parte aérea, bem como da produção de grãos e da taxa fotossintética. Bazzaz et al. (1973) observaram que a taxa fotossintética tem apenas 10% do seu máximo quando são aplicados 250 mg de PbCl<sub>2</sub> por planta no meio de cultivo. Ao avaliarem o potencial de fitoextração de Pb do solo pela soja, Murakami e Ae (2009) observaram que a cultivar Suzuyutaka apresentou menor teor de Pb nas raízes e que a colheita da sua parte aérea causa remoção de 46% do Pb total absorvido por esta cultivar.

Apesar de as atividades antropogênicas causarem contaminação dos solos por elementos-traço, a transferência do mesmo para os alimentos é dependente de uma série de fatores inerentes ao solo (pH, matéria orgânica, teor de argila e de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, etc) (Holm et al., 2003; Pan et al., 2010), às plantas (espécie, idade, cultivar, etc) (Metwally et al., 2004) e às práticas de manejo do solo e das culturas (preparo do solo, calagem, rotação de culturas, etc) (Mench, 1998). Práticas de manejo do solo, como rotação de culturas e aplicação de calcário, além de auxiliarem a produção, podem promover diminuir a contaminação do solo e, conseqüentemente, a disponibilidade de contaminantes às plantas (Keller e Hammer, 2004; Pierangeli et al., 2009; Wu et al., 2011).

No presente estudo, não houve diferenças significativas nos teores de As, Cd e Pb entre as rotações de culturas (Figura 3). O As é um elemento de pouca mobilidade no sistema solo-planta (French et al., 2006). Em relação ao Cd, Keller e Hammer (2004) observaram um decréscimo significativo na concentração de Cd e Zn em parte aérea de alface, depois de repetidas rotações com *Thlaspi caerulescens*. Wu et al. (2011), ao avaliarem os teores de Cd e Pb em grãos de arroz cultivados em solos contaminados (solos com 23.000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Pb e 720  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd), observaram que o cultivo anterior de colza permitiu menor disponibilidade destes elementos para o arroz. Quando a rotação foi feita com a cultivar de colza Chuanoy II-10, houve um decréscimo de 69% no teor de Cd e 86% no teor de Pb nos grãos de arroz em relação ao teor encontrado nos grãos das plantas cultivadas sem rotação. A rotação com a cultivar Zhucang permitiu redução de 80% e 73% para Cd e Pb, respectivamente.

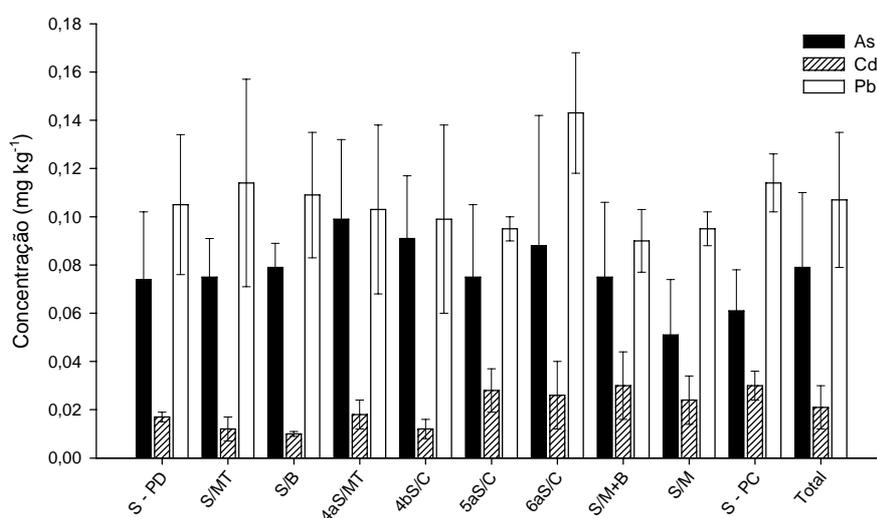


Figura 3 – Teor de As, Cd e Pb em soja sob rotação de culturas e teor médio total.

A aplicação de calcário pode, também, ser uma boa alternativa para diminuir o teor de metais disponível às plantas, devido à possibilidade de interferir nas reações do solo responsáveis pela mobilidade destes. Segundo Pierangeli et al. (2009), a sorção de Pb e Cd em um Latossolo Vermelho distroférico sofre influência da aplicação de calcário e fósforo, de modo a aumentar a retenção dos mesmos nas amostras de solo. O favorecimento à formação de complexos e quelatos, por meio do aumento do pH, minimiza a disponibilidade dos metais às plantas e diminui a sua mobilidade no solo (Silveira et al., 2003). Entretanto, no presente estudo, não houve diferenças significativas nos teores de As, Cd e Pb nos grãos de soja em função das diferentes doses de calcário aplicadas ao solo (Figura 4).

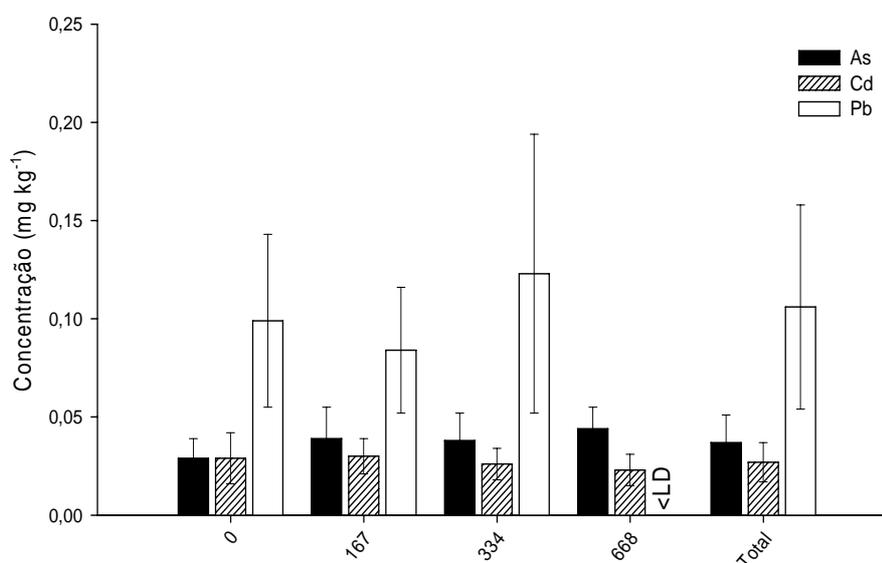


Figura 4 – Teor de As, Cd e Pb em soja sob doses de calcário e teor médio total.

LD: As = 0,015 mg kg<sup>-1</sup>; Cd: 0,007 mg kg<sup>-1</sup> e Pb: 0,04 mg kg<sup>-1</sup> (3051A)

Calle et al. (2004), avaliando o efeito da calagem na absorção de As por *Pteris vittata* cultivada em solo contaminado por este elemento, observaram que a aplicação de CaCO<sub>3</sub> não influenciou a absorção de As por esta espécie. Zeng et al. (2011) verificaram correlação negativa entre a concentração de Pb em grãos de arroz e o pH do solo. Entretanto, em um estudo realizado com rabanetes foi demonstrado que a adição de diferentes doses de calcário nos solos cultivados com esta cultura e tratados com Cd e Pb não influenciou a absorção de Pb pela planta (Han e Lee, 1996). No caso do Cd, os autores demonstraram que a absorção de Cd diminuiu com o aumento da dose de calcário. Öborn et al. (1995) constataram que o teor deste em grãos de trigo não teve correlação

significativa com o pH do solo, enquanto o teor em cenouras e batatas estava negativamente correlacionado com este fator.

Wu et al. (2002), em estudo no qual correlacionaram o teor de Cd em grãos de trigo com diferentes características do solo, observaram que há uma correlação negativa entre o teor de Cd e o pH do solo, porém, de baixa significância. No trabalho desenvolvido por Cieccko et al. (2001), a aplicação de calcário promoveu redução de 10% no teor de Cd nos grãos de tritcale em relação ao teor do tratamento sem calagem. Em plantas de alface, foi observado que o aumento da saturação por bases, por meio da calagem, permitiu menor concentração de Cd em suas folhas (Mantovani et al., 2003). Adams et al. (2004) observaram, por meio de análise de regressão múltipla, que o pH influencia a concentração de Cd em grãos de trigo e cevada. Ainda segundo esses autores, o teor de Cd nos grãos de trigo sofreu redução quando o pH do solo era maior.

### Milho

O teor de As nos grãos de milho variou de 0,042 a 0,051 mg kg<sup>-1</sup> PS, sendo o valor médio igual a 0,047 mg kg<sup>-1</sup> PS (Figura 5). Assim como para o trigo, o *Codex Alimentarius* e a União Europeia não apresentam valor máximo permissível para As em cereais e produtos relacionados (FAO/WHO, 1995; European Commission, 2006). A legislação brasileira permite um valor de 1,0 mg kg<sup>-1</sup> (ANVISA, 1998) e, no presente estudo, nenhuma das amostras avaliadas apresentou valor superior ao estabelecido. Queirolo et al. (2000), ao avaliarem o teor de As em grãos de milho cultivado no Chile em uma região caracterizada por eventos vulcânicos, observaram alto teor desse elemento nos grãos (1,85 mg kg<sup>-1</sup> PF), excedendo em, aproximadamente, 400% do valor máximo tolerável pela legislação chilena (0,5 mg kg<sup>-1</sup> de As). O teor de As em grãos de milho (0,07 mg kg<sup>-1</sup>) cultivado em solo com histórico de adubações fosfatadas foi

significativamente menor quando comparado ao teor encontrado nas raízes destas plantas ( $1,69 \text{ mg kg}^{-1}$ ), indicando haver baixa transferência do elemento das raízes para os grãos (Li et al., 2010). Tal resultado assemelha-se àquele encontrado no presente estudo para grãos de milho. Gulz et al. (2005) encontraram  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  de As em grãos de milho cultivado em solo arenoso contaminado, enquanto o teor deste elemento no solo argiloso foi muito baixo.

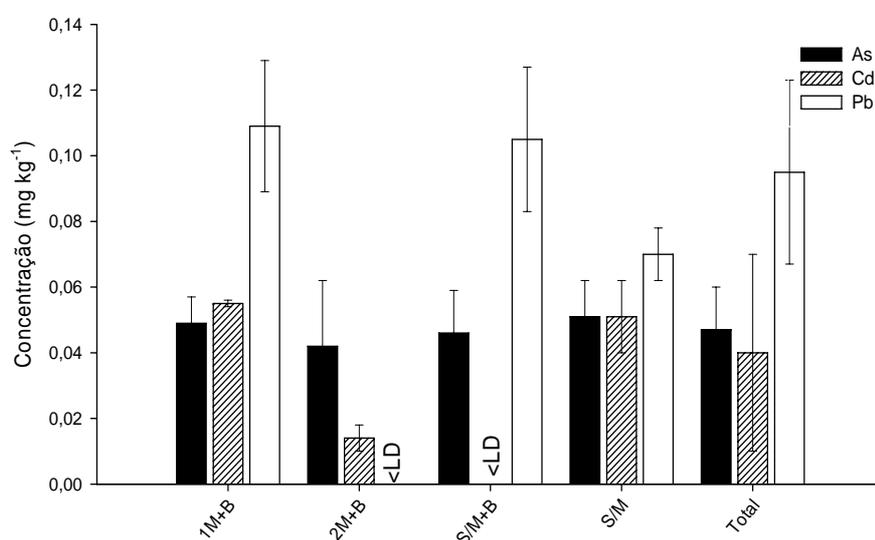


Figura 5 – Teor de As, Cd e Pb em milho sob rotação de culturas e teor médio total. LD: As =  $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Cd:  $0,007 \text{ mg kg}^{-1}$  e Pb:  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  (3051A)

A presença de As em solução causa menor crescimento, área foliar e acúmulo de biomassa em plantas de milho, além de causar queda na eficiência fotossintética, teor de clorofila e proteínas (Stoeva et al., 2003). Algumas práticas de manejo do solo, como aplicação de fertilizantes fosfatados, são capazes de auxiliar na remoção de As dos mesmos, diminuindo a sua

disponibilidade às plantas e causando menores danos ao crescimento vegetal. Além disso, o aumento da biomassa vegetal pode promover uma maior remoção de As no solo, sendo um importante recurso para queda de seu teor nos horizontes superficiais do solo (Li et al., 2010).

Para o milho, o teor de Cd apresentou média de  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (Figura 5). Portanto, os valores médios obtidos no presente estudo encontram-se dentro do limite estabelecido por agências regulatórias. Segundo o *Codex*, o valor máximo permitido para este elemento em grãos de cereais é de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  PF (FAO/WHO, 1995). O milho apresenta baixa umidade (aproximadamente 12%), o que provoca baixa diferença no teor máximo permitido em PF e PS (PS:  $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ ). No estudo de Lavado et al. (2001), a concentração média de Cd em milho ficou abaixo de  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto o valor médio encontrado por Wolnik (1983) foi de  $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$  PF. Queirolo et al. (2000) encontraram valores muito baixo para Cd em milho cultivado na região vulcânica do Chile.

O teor médio de Pb nos grãos de milho foi de  $0,095 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (Figura 5), portanto abaixo do limite máximo permitido pela legislação ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  PF, o que equivale a  $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$  PS) (FAO/WHO, 1995). O valor médio de Pb em milho cultivado em Socaire, Chile, foi de  $0,024 \text{ mg kg}^{-1}$  PF (Queirolo et al., 2000), enquanto em milho cultivado nos USA este valor foi de  $0,033 \text{ mg kg}^{-1}$  PF (Wolnik, 1983).

Com relação às rotações de culturas, as plantas de milho não apresentaram variações significativas nos teores entre os tratamentos para nenhum elemento estudado (Figura 5). Rotações curtas com espécies arbóreas pode ser uma prática de remoção eficiente em relação aos elementos-traço, especialmente Cd e Zn. Entretanto, com relação ao As e ao Pb, não há evidências de que esta prática possa causar interferências na disponibilidade deste às plantas (French et al., 2006). A parte aérea do milho é capaz de

acumular menos Cd quando cultivado sob rotação de culturas do que em um sistema de monocultivo (Pavlíková et al., 2007).

### Batata

O Brasil é o segundo maior produtor de batata na América Latina e o 15º do mundo, com produção de, aproximadamente, 3,3 milhões de toneladas no ano de 2007 (FAOSTAT, 2008). Tendo em vista o seu amplo consumo pela população brasileira, garantir a qualidade desse produto é de suma importância para obter a segurança alimentar.

O teor médio de As nos tubérculos de batata foi de 0,059 mg kg<sup>-1</sup> PS (Figura 6). Entretanto, na legislação brasileira (ANVISA) e mundial (*Codex* e União Europeia) não há valores estabelecidos para As em batatas ou raízes e tubérculos em geral. Resultado semelhante foi apresentado por Muñoz et al. (2002), ao verificarem teor médio de 0,058 mg kg<sup>-1</sup> PF em batata cultivada no Chile. Schoof et al. (1999) encontraram teor de As em tubérculos de batata inferior ao LD do método por eles utilizado. No estudo de Queirolo et al. (2000) foi encontrado alto teor de As em batatas (média de 0,86 mg kg<sup>-1</sup> PF em Socaire e 0,24 em Talabre) cultivadas na região Norte do Chile. Tal valor demonstra que a área está altamente contaminada por As e que, provavelmente, isso tem relação com a atividade vulcânica da região.

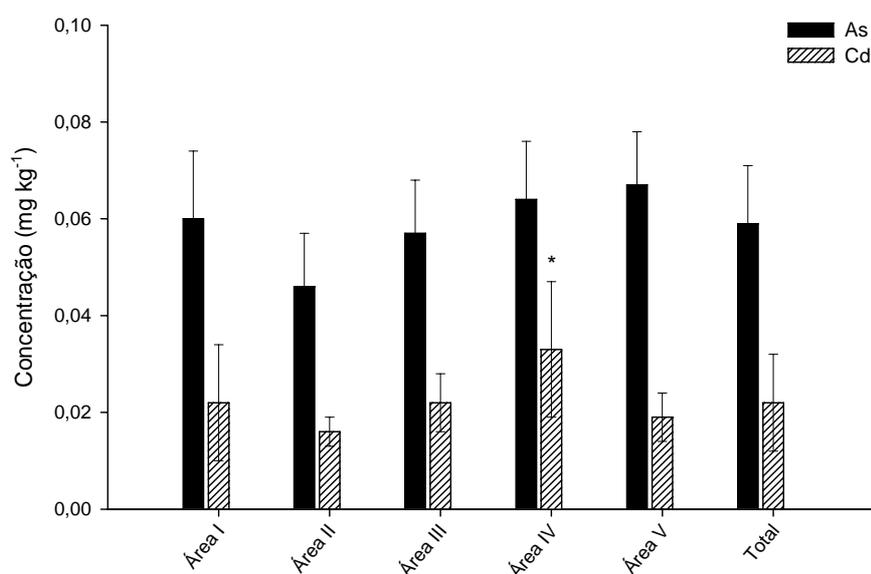


Figura 6 – Teor de As e Cd em tubérculos de batata cultivada em diferentes áreas e teor médio total. \* significativamente diferente em relação às demais para o mesmo elemento, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

No presente estudo não foi encontrada diferença no teor de As nas batatas das diferentes áreas estudadas (Figura 6). Queirolo et al. (2000), ao avaliarem o teor de As em batatas de duas áreas agrícolas do Chile, observaram que a concentração média deste elemento nas batatas da vila Socaire foi, aproximadamente, quatro vezes maior em comparação ao teor encontrado nas batatas da vila Talabre.

O teor médio de Cd nos tubérculos de batata foi de  $0,022 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (Figura 6). Pelo *Codex Alimentarius*, o limite máximo permissível para batatas descascadas é de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , com base em peso fresco (FAO/WHO,1995).

Assumindo que a batata possui 80% de umidade, tal valor equivale a cerca de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  PS, resultado este que permite afirmar que os teores encontrados não conferem riscos à saúde humana. No estudo de Fan et al. (2009), o teor médio de Cd em tubérculos de batata foi de  $0,107 \text{ mg kg}^{-1}$  PS (valores variando de  $0,04$  a  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), enquanto no estudo de Queirolo et al. (2000), o teor de Cd nas batatas de diferentes áreas foi menor que  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$  PF.

Com os resultados obtidos, observou-se que as batatas cultivadas na área IV apresentaram maior teor de Cd em relação às demais das outras áreas (Figura 6). De Pieri et al. (1997) observaram que batatas cultivadas na região Delta do Vale Colombiano apresentaram maior teor de Cd quando comparadas às cultivadas em outras regiões. Fan et al. (2009) não encontraram diferenças significativas no teor de Cd em batatas cultivadas em diferentes áreas do Canadá. Entretanto, diferenças entre o teor de Cd em trigo, batata, milho, soja, amendoim e alface cultivados em diferentes estados dos Estados Unidos foram observadas por diversos autores. Tais diferenças podem ser resultado de variabilidade entre as cultivares avaliadas em cada estado, assim como diferenças climáticas, práticas de fertilização e tipos de solo (Wolnik et al., 1983).

Os tubérculos das batatas apresentaram concentração de Pb abaixo do limite de detecção do método ( $<0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O limite máximo para Pb em batatas descascadas estabelecido pelo *Codex* e pela União Europeia é de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  PF. Wolnik et al. (1983) encontraram teor médio de Pb em batatas no limite máximo permitido, enquanto o teor de Pb encontrado por Llobet et al. (2003) em vegetais, incluindo a batata, foi menor que  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$  PF. Wiersma et al. (1986) relatam valores variando de  $0,01$  a  $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$  PF, com média de  $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$  PF.

Em relação às áreas estudadas, todas apresentaram teor de Pb abaixo do LD, indicando não haver diferenças entre as mesmas. Tal resultado assemelha-se àquele encontrado por Queirolo et al. (2000), que observaram que o teor de Pb nas batatas não variou entre as áreas onde foram cultivadas. De Pieri et al. (1997) também observaram uniformidade no teor de Pb em tubérculos de batatas cultivadas em três regiões da Colômbia.

### CONCLUSÕES

O acúmulo de elementos-traço contaminantes em produtos agrícolas gera uma forte preocupação no que tange à segurança alimentar. As concentrações médias de As, Cd e Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$  peso seco) foram, para arroz, <LD, 0,029 e <LD; para trigo, 0,019, 0,023 e 0,064; para milho, 0,047, 0,040 e 0,095; para soja, 0,065, 0,023 e 0,106 e, para batata, 0,059, 0,022 e <LD, respectivamente. Diversos fatores, como área de cultivo, espécie, cultivar e manejo, podem influenciar a absorção destes elementos. Apesar das diferenças encontradas, nenhuma cultura avaliada apresenta teores de As, Cd e Pb acima do limite estabelecido pela legislação vigente, indicando que estes produtos não apresentam riscos à saúde humana e animal, podendo ser consumidos e comercializados sem maiores restrições.

### LITERATURA CITADA

ABREU, C. A.; ABREU, M. F. & BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: In: ALVAREZ V, V. H.; SHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F. de; MELLO, J. W. V. de & COSTA, L. M. da (Eds.). Tópicos em Ciência do Solo. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p. 645-692.

ADAMS, M.L., ZHAO, F.J., MCGRATH, S.P., NICHOLSON, F.A. & CHAMBERS, B.J. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties. *J. Environ Qual.* 33:532-541, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Portaria nº685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, 28 de agosto de 1998, Brasília, DF. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=90>. Acesso em: 20 de março de 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Priority List of Hazardous Substances, 2007a. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>. Acesso em: 25 de março de 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Atlanta, 2007b. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>. Acesso em: 27 de março de 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological profile for lead. Draft for Public Comment. Atlanta, 2007c. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>. Acesso em: 30 de março de 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological profile for cadmium. Draft for Public Comment. Atlanta, 2008. Disponível em:

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>. Acesso em: 30 de março de 2011.

ARAO, T. & AE, N. Gebotypic variations in cadmium levels of rice grain. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 49(4):473-479, 2003.

ARAO, T., AE, N., SUGIYAMA, M. & TAKAHASHI, M. Genotypic differences in cadmium uptake and distribution in soybeans. *Plant Soil*, 251:247-253, 2003.

BARKER, A.V & PILBEAM, D.J.; *Hand book of nutrition*, 2 ed., Boca Raton, CRC Press, 2007. 662 p.

BAZZAZ, F.A., ROLFE, G.L. & WINDLE, P. Differing sensitivity of corn and soybean photosynthesis and transpiration to lead contamination. *J. Environ. Qual.*, 3(2):156-158, 1973.

CAILLE, N., SWANWICK, S., ZHAO, F.J. & MCGRATH, S.P. Arsenic hyperaccumulation by *Pteris vittata* from arsenic contaminated soils and the effect of liming and phosphate fertilization. *Environ. Pollut.*, 132:113-120, 2004.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F. & CASGRANDE, J.C.; Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. DA; RAIJ, B. van & ABREU, C.A. de (Eds.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. 1ed., Jaboticabal, POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CAO, H.C., LUAN, Z.Q. & WANG, J. Potential ecological risk of cadmium, lead and arsenic in agricultural black soil in Jilin Province, China. *Stoch Environ Res Risk Assess*, 23:57-64, 2008.

CHENG, W., ZHANG, G., YAO H., WU, W. & XU, M. Genotypic and environmental variation in cadmium, chromium, arsenic, nickel and lead

- concentrations in rice grains. *J. Zhejiang Univ SCIENCE B*, 7(7):565-571, 2006.
- CHISHOLM, D. Lead, arsenic and copper content of crops grown on lead arsenate-treated and untreated soils. *Can. J. Plant Sci.*, 53:583-588, 1972.
- CIECKO, Z., WYSZKOWSKI, M., KRAJEWSKI, W. & ZABIELSKA, J. Effect of organic matter and liming on the reduction of cadmium uptake from soil by triticale and spring oilseed rape. *Sci. Total Environ.* 281: 37-45, 2001.
- CUBADDA, F., CIARDULLO, S., D'AMANTO, M., RAGI, A., AURELI, F. & CARCEA, M. Arsenic contamination of the environment – food chain: phytoavailable arsenic in italian agricultural soils and as a source of inorganic arsenic in the diet. *J. Agric Food Chem.*, 58(18):10176-10183, 2010.
- De PIERI, L.A., BUCKLEY, W.T. & KOWALENKO, C.G. Cadmium and lead concentrations of commercially lower fraser valley of British Columbia. *Can. J. Soil Sci.*, 77:51-57, 1997.
- EUROPEAN COMISSION. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Commission Regulation (EC) no. 466/2006. Official Journal of the European Communities, Brussels, 2006.
- FAN, J., ZIADI, N., BÉLANGER, G., PARENT, L.E., CAMBOURIS, A. & HU, Z. Cadmium accumulation in potato tubers produced in Quebec. *Can. J. Soil Sci.* 89:435-443, 2009.
- FAOSTAT. Food and Agricultural commodities production, 2008. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Acesso em: 04/07/2011.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS AND WORLD HEALTH ORGANIZATION – FAO/WHO.

- Codex stan 193-1995* - General standard for contaminants and toxins in food and feed, 44p., 1995.
- FRENCH, C.J., DICKINSON, N.M. & PUTWAIN, P.D. Woody biomass phytoremediation of contaminated brownfield land. *Environ Pollut*, 141:387-395, 2006.
- GONZÁLEZ-MUÑOZ, M.J.; PEÑA; A. & MESEGUER; I.; Monitoring heavy metal contents in food and hair in a sample of young Spanish subjects. *Food Chem. Toxicol.*, 46:3048–3052, 2008.
- GUIMARÃES, D. Contribuição ao estudo dos tufos vulcânicos da Mata da Corda. Belo Horizonte, Instituto Técnico Industrial, 1955. 27p.
- GULZ, P.A.; GUPTA, S. & SCHULIN, R.; Arsenic Accumulation of Common Plants from Contaminated Soils. *Plant Soil*, 272:337–347, 2005.
- HAN, D.H. & LEE, J.H. Effects of liming on uptake of lead and cadmium by *Raphanus sativa*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 31:488-493, 1996.
- HOLM, P.E., ROOTZÉN, H., BORGGGAARD, O.K., MØBERG, J.P. & CHRISTENSEN, T.H. Correlation of cadmium distribution coefficients to soil characteristics. *J. Environ. Qual.* 32:138-145, 2003.
- HUANG, C.Y., BAZZAZ, F.A. & VANDERHOEF, L.N. The inhibition of soybean metabolism by cadmium and lead. *Plant Physiol.*, 54:122-124, 1974.
- HUANG, M., ZHOU, S., SUN, B. & ZHAO, Q. Heavy metals in wheat grain: Assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. *Sci. Total Environ.*, 405:54-61, 2008.
- JAMALI, M.K., KAZI, T.G., ARAIN, M.B., AFRIDI, H.I., JALBANI, N., KANDRO, G.A., SHAH, A.Q. & BAIG, J.A. Heavy metal accumulation in different varieties of wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in soil

- amended with domestic sewage sludge. *J. Hazard. Mater.*, 164:1386-1291, 2009.
- JUNG, M.C., THORNTON, I. & CHON, H-T. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. *Sci. Total Environ.*, 295:81-89, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A.B. Trace elements from soil to human. 1 ed, New York, Springer, 2007. 450p.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3ed, Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KELLER, C. & HAMMER, D. Metal availability and soil toxicity after repeated croppings of *Thlaspi caerulescens* in metal contaminated soils. *Environ. Pollut.* 131:243-254, 2004.
- LAMONT, W.H. Concentration of inorganic arsenic in samples of white rice from the United States. *J. Food Compos. Anal.*, 16:687-695, 2003.
- LAVADO, R.S., PORCELLI, C.A. & ALVAREZ, R. Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. *Soil Till. Res.*, 62:55-60, 2001.
- LI, F., ZHENG, Y.M. & HE, J.Z. Effects of long-term fertilization on total soil arsenic in China. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1195:E65-E73, 2010.
- LI, Y.N., CHANEY, R.L., SCHNEITER, A.A., MILLER, J.F., ELIAS, E.M. & HAMMOND, J.J. Screening for low grain cadmium phenotypes in sunflower, durum wheat and flax. *Euphytica*, 94:23-30, 1997.
- LIN H.T., WONG S.S. & LI G.C. Heavy metal content of rice and Shellfish in Taiwan. *J. Food Drug Anal.*, 12(2):167- 174, 2004.

- LIU, H., PROBST, A. & LIAO, B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Sci. Total Environ.*, 339:153-166, 2005.
- LIU, W.X., LIU, J.W., WU, M.Z., LI, Y., ZHAO, Y. & LI, S.R. Accumulation and translocation of toxic heavy metals in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) growing in agricultural soil of Zhengzhou, China. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 82:343-347, 2009.
- LLOBET, J.M., FALCÓ, G., CASAS, C., TEIXIDÓ, A. & DOMINGO, J.L. Concentrations of arsenic, cadmium, Mercury and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults and seniors of Catalonia, Spain. *H. Agric. Food Chem.*, 51:838-842, 2003.
- LOPES, A.S. Fertilizer use by crop in Brazil. FAO, Rome, 2004.
- LUAN, Z.Q., CAO, H.C. & YAN, B.X. Individual and combined phytotoxic effects of cadmium, lead and arsenic on soybean in Phaeozem. *Plant Soil Environ.*, 54(9):403-411, 2008.
- MANTOVANI, J.R., FERREIRA, M.E., CRUZ, M.C.P., CHIBA, M.K. & BRAZ, L.T. Calagem e adubação com vermicomposto de lixo urbano na produção e nos teores de metais pesados em alface. *Hortic. Bras.* 21(3):494-500, 2003.
- MCLAUGHLIN, M.J., PARKER, D.R. & CLARKE, J.M. Heavy metals and micronutrients – food safety issues. *Field Crops Res.*, 60:143-163, 1999.
- MENCH, M.J. Cadmium availability to plants on relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 67:175-187, 1998.
- METWALLY, A., SAFRONOVA, V.I., BELIMOV, A.A. & DIETZ, K.J. Genotypic variation of the response to cadmium toxicity in *Pisum sativum* L. *J. Exp. Bot.*, 56(409):167–178, 2005.

- MEEÛS, C. DE; EDULJEE, G.H. & HUTTON, M. Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilisers. I. Sci. Total Environ., 291:167–187, 2002.
- MILIVOJEVIĆ, D.B., NIKOLIĆ, B.R. & DRINIĆ, G. Effects of arsenic on phosphorus content in different organs and chlorophyll fluorescence in primary leaves of soybean. Biol. Plant., 50(1):149-151, 2006.
- MORAES, M.F.; Relação entre nutrição de plantas, qualidade de produtos agrícolas e saúde humana. Informações Agronômicas, Piracicaba, Potafos, n.123, p.21-23, 2008.
- MORISHITA, T.; FUMOTO, N.; YOSHIZAWA, T. & KAGAWA, K.; Varietal differences in cadmium levels of rice grains of japonica, indica, javanica and hybrid varieties produced in the same plot of a field. Soil Sci, Plant Nutri., 33(4):629-637, 1987.
- MOTTA, P.E.F.; CURTI, N.; SIQUEIRA, J.O.; VAN RAIJ, B.; FURTINI NETO, A.E. & LIMA, J.M.; Adsorção e formas de fósforo em latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. R. Bras. Ci. Solo, 26:349-359, 2002.
- MUÑOZ, O., DIAZ, O.P., LEYTON, I., NUÑEZ, N., DEVESA, V., SÚÑER, M.A., VÉLEZ, D. & MONTORO, R. Vegetables collected in the cultivated Andean area of northern Chile: total and inorganic arsenic contents in raw vegetables. J Agric Food Chem. 50:642-647, 2002.
- MURAKAMI, M. & AE, N. Potential for phytoextraction of copper, lead and zinc by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* [L.] Merr.) and maize (*Zea mays* L.). J. Hazard. Mater., 162:1185-1192, 2009.
- ÖBORN, I., JANSSON, G. & JOHANSSON, L. A field study on the influence of soil pH on trace element levels in spring wheat (*Triticum aestivum*),

- potatoes (*Solanum tuberosum*) and carrots (*Daucus carota*). Water Air Soil Pollut., 85:835-840, 1995.
- PAN, J., PLANT, J.A., VOULVOULIS, N., OATES, C.J. & IHLENFELD, C. Cadmium levels in Europe: implications for human health. Environ. Geochem. Health, 32:1-12, 2010.
- PAVLÍKOVÁ, D., BALÍK, J. & TLUSTOŠ, P. Effect of cadmium content in soil and crop rotation on cadmium accumulation in plant biomass. Ecol. Chem. Eng. 14(3/4):363-369, 2007.
- PERALTA-VIDEA, J.R.; LOPEZA, M.L.; NARAYANA, M.; SAUPEA, G. & GARDEA-TORRESDEYA, J.; The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. Int. J. Biochem. Cell Biol., 41:1665–1677, 2009.
- PIERANGELI, M.A.P., NÓBREGA, J.C.A., LIMA, J.M., GUILHERME, L.R.G. & ARANTES S.A.C.M. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. Rev. Bras. Ciênc. Agrar. 4(1):42-47, 2009.
- QUEIROLO, F., STEGEN, S., RESTOVIC, M., PAZ, M., OSTAPCZUK, P., SCHWUGER, M.J. & MUÑOZ, L. Total arsenic, lead and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages on northern Chile. Sci. Total Environ., 255:75-84, 2000.
- ROLIM NETO, F.C., SCHAEFER, C.E.G.R., FERNANDES FILHO, I., CORRÊA, M.M., COSTA, L.M. DA, PARAHYBA, R.B.V., GUERRA, S.M.S. & HECK, R. Topolitossequências de solos do Alto Paranaíba: atributos físicos, químicos e mineralógicos. Rev. Bras. Ciênc. Solo, 33:1795-1809, 2009.
- SCHOOF, R.A., YOST, L.J., EICKHOFF, J., CRECELIUS, E.A., CRAGIN, D.W., MEACHER, D.M. & MENZEL, D.B. A market basket survey of inorganic arsenic in food. Food Chem. Toxicol., 37:839-846, 1999.

- SILVEIRA, M.L.A., ALLEONI, L.R.F. & GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. *Sci. Agric.* 60(4):793-806, 2003.
- ŠKRBIĆ, B. & ONJIĆ, A. Multivariate analyses of microelement contents in wheat cultivated in Serbia (2002). *Food Control*, 18:338-345, 2007.
- STOEVA, N., BEROVA, M. & ZLATEV, Z. Physiological response of maize to arsenic contamination. *Biol. Plant.*, 47(3):449-452, 2003/4.
- WATANABE, T., NAKATSUKA, H. & IKEDA, M. Cadmium and lead contents in rice available in various areas of Asia. *Sci. Total Environ.*, 80:175-184, 1989.
- WAUCHOPE, R.D. Selenium and arsenic levels in soybeans from different production regions of the United States. *J. Agric. Food Chem.*, 26 (1):226-228, 1978.
- WIERSMA, D., VAN GOOR, B.J. & VAN DER VEEN, N.G. Cadmium, lead, mercury and arsenic concentrations in crops and corresponding soils in the Netherlands. *J. Agric. Food Chem.*, 34:1067-1074, 1986.
- WOLNIK, K.A., FRICKE, F.L., CAPAR, S.G., BRAUDE, G.L., MEYER, M.W., SATZER, R.D. & BONNIN, E. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 1. Cadmium and lead in lettuce, peanuts, potatoes, soybeans, sweet corn and wheat. *J. Agric. Food Chem.*, 31:1240-1244, 1983.
- WU, F., LIN, D. & SU, D. The effect of planting oilseed rape and compost application on heavy metal forms in soil and Cd and Pb uptake in rice. *Agric. Sci. China*, 10(2):267-274, 2011.
- WU, J., NORVELL, W.A., HOPKINS, D.G. & WELCH, R.M. Spatial variability of grain cadmium and soil characteristics in a durum wheat field. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66:268-275, 2002.

- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA.  
USEPA 3051a: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges,  
soils, and oils, 1998. Disponível em:  
[www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051a.pfd](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051a.pfd). Acesso em 23 de  
março de 2011.
- ZENG, F., ALI, S., ZHANG, H., OUYANG, Y., QIU, B., WU, F. & ZHANG,  
G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy  
metal availability and their uptake by rice plants. *Environ. Pollu.*, 159:84-  
91, 2011.
- ZHANG, H., LUO, Y., SONG, J., ZHANG, H., XIA, J. & ZHAO, Q. Predicting  
As, Cd and Pb uptake by Rice and vegetables using field data from China.  
*J. Environ. Sci.*, 23(1):70-78, 2011.
- ZHANG, W.D., LIU, D.S., TIAN, J.C. & HE, F.L. Toxicity and accumulation of  
arsenic in wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties of China. *Int. J. Exp.  
Bot.*, 78:147-154, 2009.
- ZHANG, Z., WATANABE, T., SHIMBO, S., HIGASHIKAWA, K. & IKEDA,  
M. Lead and cadmium contents in cereals and pulses in north-eastern  
China. *Sci. Total Environ.*, 220:137-145. 1998.

**ARTIGO 2: CADMIUM IN POTATO AND SOYBEANS: DO P FERTILIZATION AND SOIL MANAGEMENT SYSTEM PLAY A ROLE?**

**Normas da Revista Food and Chemical Toxicology (versão preliminar)**

Ana Paula Branco Corguinha<sup>a</sup>; Veridiana Cardozo Gonçalves<sup>a</sup>; Guilherme Amaral de Souza<sup>a</sup>; Willian Eduardo Amaral de Lima<sup>a</sup>; Evanise Silva Penido<sup>a</sup>; Cesar Brasil Pereira Filho<sup>b</sup>; Eros Artur Bohac Francisco<sup>c</sup> & Luiz Roberto Guimarães Guilherme<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Soil Science, Federal University of Lavras, Lavras 37200000, Brazil. <sup>b</sup> Department of Biology, Federal University of Lavras, Lavras 37200000, Brazil.

<sup>c</sup> Foundation for Support to Agricultural Research of Mato Grosso State – Fundação MT, Rondonópolis 78750000, Brazil.

\* Corresponding Autor: Luiz Roberto Guimarães Guilherme, PhD

Department of Soil Science

Federal University of Lavras

CP 3037, Campus UFLA

37200-000 Lavras (MG), Brazil

Phone: + 55 35 3829 1259; fax: + 55 35 3829 1251

e-mail: [guilherm@dcs.ufla.br](mailto:guilherm@dcs.ufla.br)

Abbreviations

Cd, Cadmium; DL, detection limit; DW, dry weight; FW, fresh weight; GF-AAS, graphite-furnace atomic absorption spectrometry; OM, organic matter; P, Phosphorus; Pb, lead; QA/QC, quality assurance and quality control; S, soybean monoculture; S/M, soybean/millet; S/B, soybean/*Brachiaria*; S/C, soybean/corn; S/C +B, soybean/corn + *Brachiaria*; S/S, soybean/Sunnhemp; USEPA, United States Environmental Protection Agency.

### **Abstract**

Phosphate fertilizers are essential for agriculture production, yet there has been a lot of discussion regarding cadmium (Cd) in such fertilizers, which is of particular relevance in Brazil, due to high phosphorus (P) rates required for good yields. Conversely, cadmium intake is a major concern in health risk assessments and food ingestion represents a relevant route of exposure. Although the addition of P fertilizers might increase Cd contents in soils, its transfer to plants is not straightforward as Cd phytoavailability in soils vary according to the management system. This work evaluated Cd contents in potato cultivars receiving up to 560 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup> and in soybeans cultivated under different management systems (liming and crop rotation) in soils with records of a long-term application of high doses of phosphate fertilizers in Brazil. Most of the Cd remained in potato peels (23-781 µg kg<sup>-1</sup> dry weight - DW) rather than in the tuber (14-43 µg kg<sup>-1</sup> DW). Cadmium content in potato varied not only among cultivars (up to 3-fold variation) but also within the same cultivar in different areas (up to 2-fold variation). For soybeans, Cd grain contents varied from 10 to 30 µg kg<sup>-1</sup> DW for the experiment with crop rotation and from 23-38 µg kg<sup>-1</sup> DW in soils receiving different liming rates. These results suggest that in high-P soils the transfer of Cd from the soil to soybean grains is independent of

the cropping system. All Cd contents found for the studied crops are in accordance with Codex Alimentarius guidelines, i.e. Cd in potato and soybeans does not pose a risk to human health under such circumstances.

**Key words :** phosphate fertilizer, trace elements, risk assessment, food safety

## 1. Introduction

Fertilization practices in tropical soils are extremely important to ensure adequate crops yields. Phosphate fertilizers are of great importance, because phosphorus (P) is the most limiting macronutrient for crop growth in tropical soils due its retention in oxidic clays. However, P fertilizers are an important source of trace elements enrichment in soils, especially of cadmium (Cd), element of great concern due to its risk to human health (Gabe and Rodella, 1999; Laegreid et al., 1999; McLaughlin and Singh, 1999; Prochnow et al., 2001).

The intake of foods containing Cd is one of the main routes by which humans can be exposed to this element (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). A well-know case concerning the toxicity of Cd to humans is the Itai Itai disease that occurred in the mid 20<sup>th</sup> century in Japan, which was caused by the consumption of water and rice contaminated with Cd (Nogawa, 1981; Umemura, 2000).

Most crops demand high P fertilization rates in Brazil, which might raise awareness about contamination of crops with Cd coming from phosphate fertilizers. In Brazil, potato cultivation requires high-P doses, about 430 kg ha<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per crop cycle. Soybeans use a smaller dose, an average 66 kg ha<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per crop cycle (Lopes, 2004). However, the previous cultivation of crops demanding high P-levels (e.g. cotton) and successive fertilizer applications may cause Cd accumulation in the soil and its possible transfer to edible parts.

Although P-fertilizer applications may contribute to Cd accumulation in soils (Molina et al., 2009), its uptake by agricultural crops and its transfer to edible parts will depend on soil (pH, organic matter contents, presence of other nutrients, the contents of clay minerals, Fe and Mn oxides) (Holm et al., 2003; Pan et al., 2010) and plants characteristics (species, age, cultivar) (Metwally et

al., 2005), as well as on the management practices (soil preparation, liming, crop rotation) (Mench, 1998). Conventional tillage system is based on soil mechanical revolving, which causes organic matter degradation, allowing the release of elements associated with it, such as Cd (Silva and Mielniczuk, 1997). On the other hand, conservation practices, such as no-tillage, may assist in soil Cd retention (Carpenedo and Mielniczuk, 1990; Bayer and Mielniczuk, 1997).

Taking into consideration the high P-fertilizers application in Brazilian soils, the potential human health risks associated with exposure to Cd and the influence of soil management practices on the bioavailability of this element, this study was conducted to determinate the Cd content in potatoes and soybeans cultivated in agricultural areas with a long-term high P-fertilizers application and under different management practices (liming, crop rotation, and conventional tillage). Results of such study will lead to a better understanding of questions concerning food safety in Brazil. Though Cd in food crops might pose a threat to human health in agricultural areas with records of a long-term application of high doses of phosphate fertilizers, very little is known about the Cd content in edible parts of crops cultivated under such field conditions in Brazil.

## **2. Materials and Methods**

### *2.1. Study areas*

Soil and crop samples were obtained from field experiments located in Mato Grosso and Minas Gerais states, Brazil. A composite soil sample from uncultivated soils (native vegetation) was collected in each experiment to check for changes in soil attributes (mainly Cd content) due to cultivation. Potato was cultivated under conventional tillage system, while soybean was grown under

no-till in two different experiments: one with crop rotation and another with different limestone rates. Additional details of these experiments are presented below.

### *2.1.1 Potato experiments*

Soil and potato samples were collected from five experimental areas: Lavras (area I), Ipuíuna (areas II and III), Gonçalves (area IV) and Senador Amaral (area V), Minas Gerais, Brazil. Each area was previously fertilized with 4,000 kg ha<sup>-1</sup> of the commercial fertilizer formula NPK 04-14-08 (560 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>) and then cultivated with the following potato cultivars and clones: Ágata, Aracy, Asterix, LT-7, CBM 9-10, CBM 4-48, Epamig 0580 and Monalisa. The experiments were conducted in field plots of 0.30 x 0.80 m arranged in a randomized block design with three replicates. Composite soil and potato samples (n = 3) were collected in each plot.

### *2.1.2 Soybean experiments*

Soil and soybean grains samples were collected from a field experiment conducted at the Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso – Fundação MT experimental station, located in Itiquira (MT), Brazil. This area has a well know record of a long-term application of high doses of phosphate fertilizers due the previous cultivation of cotton, which requires high soil P-levels.

The first experiment was soybean cultivation under crop rotation, which was established in field plots 20 x 30 m arranged in a randomized block design with four replicates. The treatments were six crop rotation, as follows: soybean

monoculture (S); soybean/millet (S/M); soybean/*Brachiaria* (S/B); soybean/*Sunnhemp* (S/S); soybean/corn + *Brachiaria* (S/C+B) and soybean/corn (S/C). A second experiment was soybean cultivation under different limestone rates, which was conducted in field plots 20 x 10 m arranged in a randomized block design with three replicates. The treatments were four limestone rates: 0, 167, 334, and 668 kg ha<sup>-1</sup>.

Composite soil and soybean grains samples (n = 12) were collected in each plot.

## 2.2 Sample preparation and chemical analysis

The samples were prepared and analyzed following a rigid quality assurance/quality control (QA/QC) program to ensure accurate and reliable analytical data. Soil samples were air-dried and ground to pass through a 2-mm sieve. Soybean grains and potatoes (which were separated in tubers and peels) were rinsed with distilled water, oven dried at 65°C and ground to <0.38 mm, using stainless steel mill, before analysis.

The soil samples were analyzed for chemical properties using conventional methods. Available P was determined by the Mehlich-1 method (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>) and organic matter content was determined by potassium dichromate (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) method (EMBRAPA 1999) (Tables 2 and 3).

Soil and harvested product samples were microwave digested according to the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) Method 3051A (USEPA, 1998) using a CEM<sup>®</sup> Mars-5 microwave system. An aliquot of 0.5 g sample was combined with 10 mL HNO<sub>3</sub> in Teflon<sup>®</sup> PTFE vessels and digested

for 10 minutes in the microwave. All reagents used were of high purity (Sigma-Aldrich<sup>®</sup> or Merck<sup>®</sup>) and the HNO<sub>3</sub> was distilled prior to be used in digestions. Standard reference materials from the Institute for Reference Materials and Measurements (BCR 482 Lichen and BCR142R Sandy Soil) and from the National Institute of Standards & Technology (SRM 2709 San Joaquin Soil) were used to substantiate the accuracy of the analytical results obtained. Blank and certified reference samples were analyzed along with every batch of digestion.

Cadmium concentration in the digested solutions were determined by graphite-furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS, Perkin-Elmer<sup>®</sup> AAnalyst<sup>TM</sup>800). The analytical detection limits (DL) for Cd in soil and plant extracts were calculated as:  $DL = 3 * \bar{x} + S$ , where  $\bar{x}$  is the mean of Cd content in blank samples and S is the standard deviation of blank digestion. The calculated method detection limit for both, soil and plants was approximately 7  $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ .

The SISVAR 5.3 for Windows (FERREIRA, 2010) software package was used for the statistical analyses. Treatment effects were determined by ANOVA test and Tukey's test allowed to investigate for statistically significant differences at  $p < 0.05$ .

### 3. Results and Discussion

The mean Cd concentration of repeated analysis ( $n = 7$ ) of standard reference materials are presented in Table 1. The Cd content recoveries in the certified samples show a reliable analytical data accuracy for Cd analysis.

Cadmium contents in potatoes and soybeans grown in soils with high-P levels varied widely. Soybean Cd concentration ranged from 10 to 38  $\mu\text{g kg}^{-1}$

dry weight (DW), while potato Cd contents ranged from 23 to 781  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW in peels and 14 to 43  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW in tubers. Genetic variability (Belimov et al., 2003; Metwally et al., 2005), soil properties (Gray et al., 1999; Holm et al., 2003; Wu et al., 2002) and agricultural management practices (Mench, 1998) can directly affect Cd concentration and accumulation by crops.

### *3.1 Cd content in potatoes*

Phloem plays an important role in supplying nutrients to potato tubers and it is known that Cd is mobile in phloem tissues. Because of these characteristics, potatoes can represent how Cd moves around plants (Reid et al., 2003). According to these authors, the Cd pathway in the plant involves the phloem and the tubers accounted for most of the total Cd taken up into the plant.

Peels Cd contents (23 to 781  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW) were generally higher than those found in tubers (14 to 43  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW) (figures 1A and 1B). The study of the distribution of toxic elements in potatoes showed a lower Cd accumulation in tubers (Rop et al., 2009). Comparing the Cd content in peeled and intact potatoes grown in contaminated soils, Dudka et al. (1996) observed that the contact of tuber surface with soil particles may results in Cd contamination of peels, which explains the highest Cd content found in intact tubers. Cadmium and Pb accumulation in potatoes peels may be caused by their cultivation in contaminated soils (Davies and Crews, 1983).

The Cd concentrations in tubers of different cultivars and clones were significantly different (figure 1A). There were no differences among cultivars in areas II, IV and V, while cultivars Aracy and LT-7 showed higher Cd content in area III (25 and 30  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW, respectively) and Ágata in area I (43  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW). The Cd contents in peels were significantly different between cultivars,

except for the area V (figure 1B). The clones CBM 9-10 in area I ( $26 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW), CBM 4-48 in area II ( $21 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW) and cultivar Atlantic in area IV ( $25 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW) had the lowest Cd value in each area. The cultivar that showed the highest Cd content in area III was Ágata ( $781 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW) followed by CBM 9-10 ( $416 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW).

Dunbar et al. (2003) evaluated Cd uptake and distribution in two potatoes cultivars and showed that the cultivar Kennebec accumulated 75% of total Cd in tubers ( $236 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW), while the cultivar Wilwash accumulated only 43% ( $143 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW). The total Cd uptake was not significantly different among cultivars (Wilwash:  $308 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW and Kennebec:  $282 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW). The difference of tuber accumulation can be explained by differences in Cd partitioning, because cultivar Wilwash had 3-fold higher retention of Cd in the roots.

The genetic variability may have caused the differences in potatoes Cd uptake in the present study. The cultivar Ágata tubers in area I ( $43 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW – highest value) had 3-fold higher Cd content than Monalisa tubers in area II ( $14 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW – lowest value). The cultivar Ágata peels in area III ( $781 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW) had 40-fold higher Cd concentration than CBM 4-48 in area II ( $21 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW). A study on genetic variability of tolerance to Cd by pea plants showed that different genotypes may have different Cd tolerance, which can vary from 35 to 90% when the plants are grown in the presence of  $7 \text{ mg Cd kg}^{-1}$  in the substrate (Belimov et al., 2003). Cadmium concentration in grains of different wheat cultivars has been shown to be significantly different (Adams et al., 2004; Li et al., 1997; Wu et al., 2002), while no significant differences were found in Cd contents between two potatoes cultivars (Rop et al., 2009).

Results for Cd in potatoes can also be explained by different soil characteristics in the experimental areas. Cultivars *Ágata* and CBM9-10 were cultivated in all five studied areas and soil Cd concentration was different for each area (figures 1A and 1B). The cultivar *Ágata* presented higher Cd contents in tubers in area I ( $43 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW), which had approximately 3-fold higher Cd concentration than in area II (lowest value). Although in both cases the Cd content in soil is very low compared to values reported in the literature (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007), the Cd content in area I soil ( $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) was higher than in area II ( $15 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), which can explain the different values found in potatoes tubers. Nevertheless, the clone CBM 9-10 showed no difference among studied areas.

The Cd concentration in peels from cultivar *Ágata* in area I ( $718 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW) was 17-fold higher than in the area with the lowest content (area IV). Although the Cd content in area IV soil ( $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) was higher than in other areas, the organic matter (OM) content in this area was also higher,  $46 \mu\text{g kg}^{-1}$ , which possibly explains the lower Cd content in peels, because OM can contribute to the soils ability to decrease metals availability (Alloway, 1995). Cieccko et al. (2001) reported that the addition of OM in Cd-contaminated soil neutralized its toxic effects in triticale grains. Cultivar CBM 9-10 in area III had a 16-fold higher Cd content than in area I which shows that Cd uptake by plants is not related only to the total Cd content in soil, but also to other attributes. Fan et al. (2009) found no significant differences in Cd concentration in potatoes grown in different areas of Canada. However, wheat, corn, soybean, peanuts and lettuce grown in different areas of the United States of America had different Cd concentration. This variation may be related with cultivars variability, as well climate, soil and fertilization practices (Wolnik et al., 1983).

### 3.2 Cd content in soybeans

Crop rotation is a management practice used to avoid soil exhaustion, which permits the improvement of physical, chemical and biological properties and helps to control pests and diseases. This technique can also contribute to reduce soil and plants contamination by trace elements (EMBRAPA, 2004).

Cadmium contents in soybean were not significantly different among treatments (with or without crop rotation) (figure 2) and ranged from 10 to 30  $\mu\text{g kg}^{-1}$  in grains. In addition, Cd content in grains were not correlated to soil Cd, which ranged from 60 to 220  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Table 3). Wu et al. (2011) reported that the previous cultivation of oilseed rape allowed the decrease of Cd and Pb concentration in rice grains grown in contaminated soils (Pb: 23000  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; Cd: 720  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). Cadmium and Pb concentration in rice grains were reduced by 69% and 86% respectively in the treatment that included rotation with cultivar Chuanoy II-10, while the rotation with the cultivar Zhucang allowed a decrease of 80% and 73% on Cd and Pb in rice grains, respectively.

The results reported by Keller and Hammer (2004) showed a significant decrease in Cd and Zn concentration in lettuce shoots cultivated after three successive croppings of *Thlaspi caerulescens*. Pavlíková et al. (2007) also observed different Cd uptake by plants cultivated under crop rotation. They reported that Cd accumulation in maize biomass was 2-fold lower when it was cultivated after three preceding crops: poppy-barley-oat.

Most Brazilian soils are acid and of low natural fertility. These characteristics affect agricultural productivity, which can be easily managed through adequate liming and fertilization practices. Liming allows improved soil conditions for plant growth, reduce acidity and improve the availability of some nutrients (Lopes, 1989). Liming can also reduce heavy metals availability to plants. According to Pierangeli et al. (2009), limestone and phosphate

application increase Cd and Pb retention in Oxisol. The pH increase allows the formation of chelates which reduces metal availability to plants and its mobility in the soil (Silveira et al., 2003).

Cadmium content in soybean grains was not significantly affected by the different limestone treatment rates (figure 4) and the values varied from 23 to 38  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW. Nevertheless, there is a tendency of Cd reduction in soybean grains upon increasing the limestone rates. Similarly, Wu et al. (2002) reported that there was a negative correlation between Cd content in wheat grains and soil pH. Limestone application reduced by 10% Cd concentration in triticale grains (Ciecko et al., 2001) and the increase of base saturation by the addition of lime led to a decrease in Cd content of lettuce leaves (Mantovani et al., 2003). Increasing pH also reduced the Cd concentration in wheat and barley grains as reported by Adams et al. (2004). Contrasting results were described by Osborne et al. (1995) who found that the Cd content in wheat grains had no significant correlation with soil pH, while Cd concentration in carrots and potatoes was negatively correlated with soil pH.

Rocks mined to produce phosphate fertilizers contain varying amounts of Cd and as such phosphate fertilizers are recognized as a source of cadmium inputs to agricultural soil. Therefore, high application rates of this mineral fertilizer may increase the availability of Cd to plants and cause crop contamination (Fan et al., 2009). Most of the experimental areas evaluated in this study have high P contents in the soil, as could be seen by comparison with P contents in native soils (Tables 2 and 3). This is due to either a high single dose application of P fertilizer (e.g., potato areas) or a long-term application of high doses of phosphate fertilizers. Still, there was no significant correlation between Cd and P contents in the soils. The correlations between Cd content in

soil and Cd concentration in potatoes and soybeans were significant, but with a low coefficient of correlation (potato:  $r=0.46$ ; soybean:  $r=0.28$ ).

Finally, with respect to concerns related to food safety, the average Cd content in potato tubers was  $22 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW. Such value is similar to that found by Radwan and Salama (2006) in Egypt ( $20 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW), while it was smaller than that found in U.S.A. ( $31 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW) (Wolnik et al., 1983). The threshold level proposed by the Codex Alimentarius Commission is  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  fresh weight (FW) for peeled potatoes (Joint FAO/WHO, 2001). Assuming that a potato tuber has about 80% of water, the upper limit for Cd on a dry basis would be  $500 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW. In this study, none of the results exceeded this maximum concentration. As for soybeans, the average Cd concentration was  $23 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW. This value is lower than that proposed by the Codex Alimentarius Commission for Cd in pulses ( $200 \mu\text{g kg}^{-1}$  FW,  $360 \mu\text{g kg}^{-1}$  DW) (Joint FAO/WHO, 2001).. Wolnik et al. (1983) found an average Cd content in soybeans cultivated in the United States of  $59 \mu\text{g kg}^{-1}$ , while the average value found in soybean cultivated in China was  $74 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Zhang et al., 1998).

Our results showed that in spite of the application of high doses of phosphate fertilizers in the studied agricultural areas and regardless of the cropping system, there was no Cd contamination in harvested products, i.e. according to the Codex Alimentarius Commission guidelines, consumption of potato tubers and soybean grains from such areas does not pose a threat to human health.

#### **4. Conclusions**

Most of the Cd remained in potato peels (23-781  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW) rather than in the tuber (14-43  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW). Cadmium content in potato varied not only among cultivars (up to 3-fold variation) but also within the same cultivar in different areas (up to 2-fold variation).

For soybeans, Cd grain contents varied from 10 to 30  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW for the experiment with crop rotation and from 23-38  $\mu\text{g kg}^{-1}$  DW in soils receiving different liming rates. These results suggest that in high-P soils the transfer of Cd from the soil to soybean grains is independent of the cropping system.

All Cd contents found for the studied crops are in accordance with Codex Alimentarius guidelines, i.e. Cd in potato and soybeans does not pose a risk to human health under such circumstances.

### Acknowledgments

To CNPq, CAPES and FAPEMIG for financial support and scholarships. The authors are grateful to Fundação MT, which supported the crop rotation and liming experiments.

### Tables

Table 1. Certified value, determined concentration and Cd recovery on certified materials.

<b>Certified Material</b>	<b>Certified value</b>	<b>Determined concentration*</b>	<b>Mean recovery</b>
	----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----	-----	%
<b>BCR<sup>®</sup> - 482</b>	560±20	460	82
<b>BCR<sup>®</sup> - 142R</b>	249±10	216	87
<b>NIST 2709</b>	380±10	480	126

\*average of 7 measurements of standard reference material samples.

Table 2. Soil chemical properties from potatoes areas.

<b>Soil</b>	<b>P<sup>1</sup></b>	<b>OM<sup>2</sup></b>	<b>Cd<sup>3</sup></b>
	mg dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	µg kg <sup>-1</sup>
		<b>Area I</b>	
<b>Reference</b>	4.0	19	12
<b>Cultivated</b>	5.2	22	40
		<b>Area II</b>	
<b>Reference</b>	4.0	41	10
<b>Cultivated</b>	5.2	22	15
		<b>Area III</b>	
<b>Reference</b>	4.0	41	10
<b>Cultivated</b>	13.0	27	15
		<b>Area IV</b>	
<b>Reference</b>	11.0	134	73
<b>Cultivated</b>	50.0	46	100
		<b>Area V</b>	
<b>Reference</b>	8.2	48	22
<b>Cultivated</b>	51.0	16	35

<sup>1</sup> Mehlich-1; <sup>2</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; <sup>3</sup> USEPA 3051A.

Table 3. Soil chemical properties from soybean experiments.

<b>Soil</b>	<b>P<sup>1</sup></b>	<b>OM<sup>2</sup></b>	<b>Cd<sup>3</sup></b>
	mg dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	µg kg <sup>-1</sup>
		<b>Crop Rotation</b>	
<b>Reference</b>	1.2	49	10
<b>Soybean</b>	24	35	130
<b>Soybean/Millet</b>	23	36	160
<b>Soybean/Brachiaria</b>	25	40	70
<b>Soybean/Sunnhemp</b>	21	38	180
<b>Soybean/Corn+Brachiaria</b>	26	36	60
<b>Soybean / Corn</b>	23	36	220

---

		<b>Liming</b>	
<b>Reference</b>	1.2	49	10
<b>0</b>	22	35	115
<b>167</b>	19	33	101
<b>334</b>	17	33	87
<b>668</b>	24	34	130

---

<sup>1</sup> Mehlich-1; <sup>2</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; <sup>3</sup> USEPA 3051A.

**Figure**

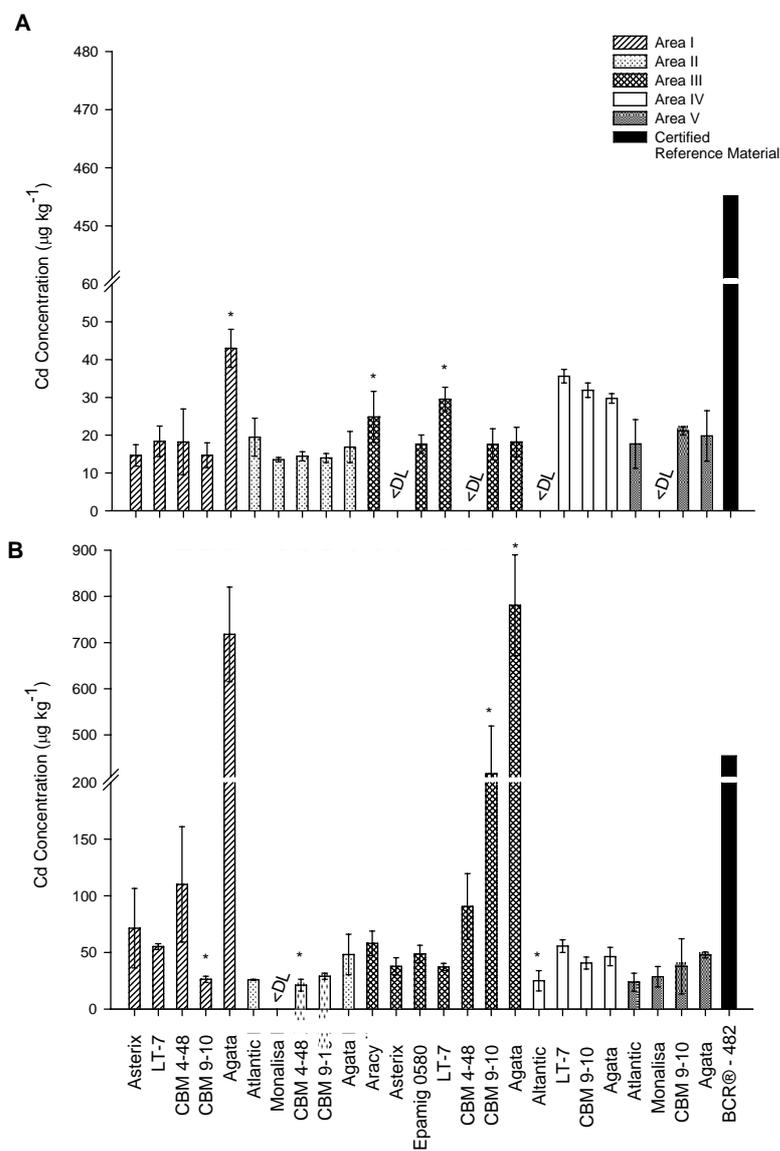


Figure 1 – Cd content in potato tubers (A) and peels (B). DL = 7  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (USEPA 3051A). Black bar corresponds to Cd determinate concentration in

BCR<sup>®</sup> - 482 standard (determinate concentration: 460  $\mu\text{g kg}^{-1}$  – certified value: 560 $\pm$ 20  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). \* Significantly different among other samples in the same area.

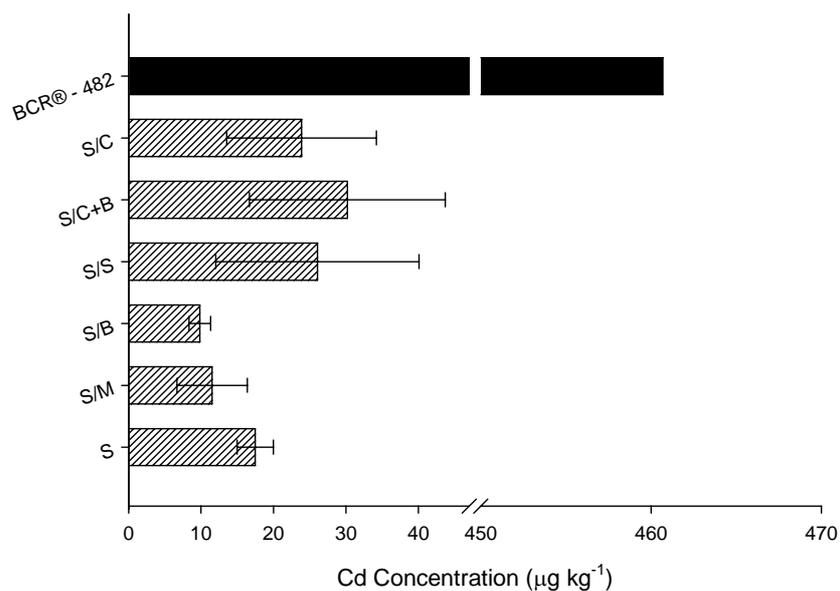


Figure 2 – Cadmium content in soybean grains cultivated under crop rotation. Soybean monoculture (S); soybean/millet (S/M); soybean/Brachiaria (S/B); soybean/Sunnhemp (S/S); soybean/corn + Brachiaria (S/C+B) and soybean/corn (S/C). Black bar corresponds to Cd determinate concentration in BCR<sup>®</sup> - 482 standard (determinate concentration: 460  $\mu\text{g kg}^{-1}$  – certified value: 560 $\pm$ 20  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).

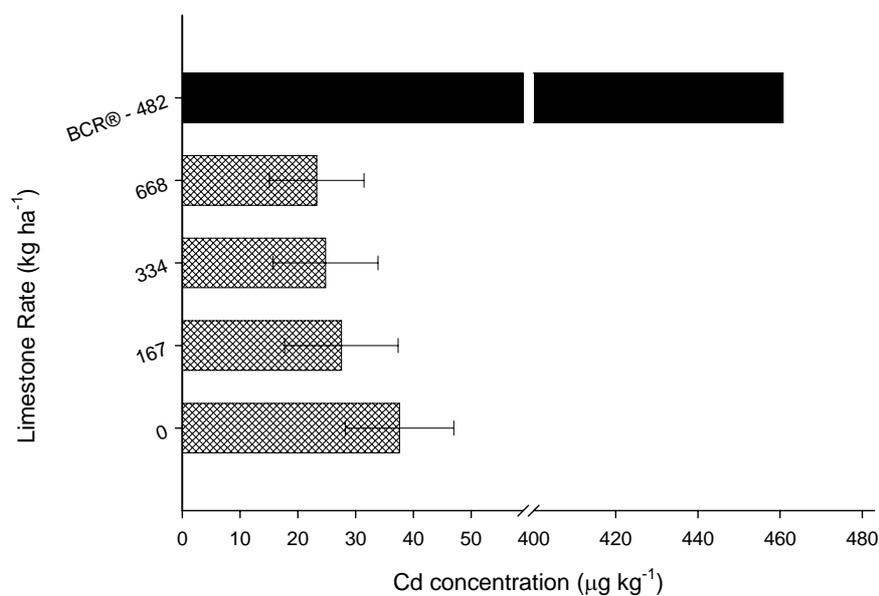


Figure 3 – Cadmium content in soybean grains cultivated under different limestone rates. Black bar corresponds to Cd determinate concentration in BCR<sup>®</sup> - 482 standard (determinate concentration: 460 µg kg<sup>-1</sup> – certified value: 560±20 µg kg<sup>-1</sup>).

## References

Adams, M.L., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Nicholson, F.A., Chambers, B.J., 2004. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties. *J. Environ Qual.* 33, 532-541.

Alloway, B.J., 1995. *Heavy metals in soils*, second ed. Glasgow, Blackie Academic.

Bayer, C., Mielniczuk, J. 1997. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 21, 105-112.

Belimov, A.A., Safronova, V.I., Tsyganov, V.E., Borsov, A.Y., Kozhemyakov, A.P., Stepanok, V.V., Martenson, A.M., Gianinazzi-Pearson, V., Tikhonovich,

- I.A., 2003. Genetic variability in tolerance to cadmium and accumulation of heavy metals in pea (*Pisum sativum* L.). *Euphytica* 131, 25–35.
- Carpenedo, V., Mielniczuk, J., 1990. Estado de agregação e qualidade de agregados de um latossolos roxos, submetidos a diferentes sistemas de manejo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 14, 99-105.
- Ciecko, Z., Wyszowski, M., Krajewski, W., Zabielska, J., 2001. Effect of organic matter and liming on the reduction of cadmium uptake from soil by triticale and spring oilseed rape. *Sci. Total Environ.* 281, 37-45.
- Davies, B.E., Crews, H.M., 1983. The contribution of heavy metals in potato peel to dietary intake. *Sci. Total Environ.* 30, 261-264.
- Dudka, S., Piotrowska, M., Terelak, H., 1996. Transfer of cadmium, lead and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study. *Environ. Pollut.* 94(2), 181-188.
- Dunbar, K.R., McLaughlin, M.J., Reid, R.J., 2003. The uptake and partitioning of cadmium in two cultivars of potato (*Solanum tuberosum* L.). *J. Exp. Bot.* 54(381), 349-354.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1999. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2004. Tecnologia de Produção de Soja na Região Central do Brasil. Londrina: Embrapa.
- Fan, J., Ziadi, N., Bélanger, G., Parent, L.E., Cambouris, A., Hu, Z., 2009. Cadmium accumulation in potato tubers produced in Quebec. *Can. J. Soil Sci.* 89, 435-443.
- Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 2001. Report of the 33rd Session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants. Hague, The Netherlands, p. 285.
- Gabe, U., Rodella, A., 1999. Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. *Comm. Soil Sci. Plant Anal* 30(5/6), 605-620.

Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condon, L.M., 1999. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. *Eur. J. Soil Sci.* 50, 127-137.

Holm, P.E., Rootzén, H., Borggaard, O.K., Møberg, J.P., Christensen, T.H., 2003. Correlation of cadmium distribution coefficients to soil characteristics. *J. Environ. Qual.* 32, 138-145.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. Trace elements from soil to human. Springer, New York.

Keller, C., Hammer, D., 2004. Metal availability and soil toxicity after repeated croppings of *Thlaspi caerulescens* in metal contaminated soils. *Environ. Pollut.* 131, 243-254.

Laegreid, M., Bockman, O.C., Kaarstad, O., 1999. Agriculture fertilizers and environment. CAB, Wallingford.

Li, Y.N., Chaney, R.L., Schneiter, A.A., Miller, J.F., Elias, E.M., Hammond, J.J., 1997. Screening for low grain cadmium phenotypes in sunflower, durum wheat and flax. *Euphytica* 94, 23-30.

Lopes, A.S., 1989. Manual da fertilidade do solo. ANDA, São Paulo.

Lopes, A.S., 2004. Fertilizer use by crop in Brazil. FAO, Rome.

Mantovani, J.R., Ferreira, M.E., Cruz, M.C.P., Chiba, M.K., Braz, L.T., 2003. Calagem e adubação com vermicomposto de lixo urbano na produção e nos teores de metais pesados em alface. *Hortic. Bras.* 21(3), 494-500.

McLaughlin, M.J., Singh, B.R., 1999. Cadmium in Soil and Plants. Kluwer, Dordrecht.

Mench, M.J., 1998. Cadmium availability to plants on relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agric. Ecosyst. Environ.* 67, 175-187.

Metwally, A., Safronova, V.I., Belimov, A.A., Dietz, K.J., 2005. Genotypic variation of the response to cadmium toxicity in *Pisum sativum* L. *J. Exp. Bot.* 56(409), 167-178.

Molina, M., Aburto, F., Calderon, R., Cazanga, M., Escudey, M., 2009. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil Sediment Contam.* 18(4), 497-511.

Nogawa, K., 1981. Itai-itai disease and follow-up studies, in: Nriagu, J.O., (ed.) *Cadmium in the Environment. Part II: Health Effects.* Wiley-Interscience. Canada. pp. 2-37.

Öborn, I., Jansson, G., Johnsson, L., 1995. A field study on the influence of soil pH on trace element levels in spring wheat (*Triticum aestivum*), potatoes (*Solanum tuberosum*) and carrots (*Daucus carota*). *Water Air Soil Pollut.* 85, 835-840.

Pan, J., Plant, J.A., Voulvoulis, N., Oates, C.J., Ihlenfeld, C., 2010. Cadmium levels in Europe: implications for human health. *Environ. Geochem. Health* 32, 1-12.

Pavlíková, D., Balík, J., Tlustoš, P., 2007. Effect of cadmium content in soil and crop rotation on cadmium accumulation in plant biomass. *Ecol. Chem. Eng.* 14(3/4), 363-369.

Pierangeli, M.A.P., Nóbrega, J.C.A., Lima, J.M., Guilherme, L.R.G., Arantes S.A.C.M., 2009. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fósforo. *Rev. Bras. Ciênc. Agrar.* 4(1), 42-47.

Prochnow, L.I., Plese, L.P.M., Abreu, M.F., 2001. Bioavailability of cadmium contained in single superphosphates produced from different Brazilian raw materials. *Comm. Soil Sci. Plant Anal* 32(1/2), 283-294.

Radwan, M.A., Salama, A.K., 2006. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food Chem Toxicol* 44, 1273-1278.

Reid, R.J., Dunbar, K.R., McLaughlin, J.J., 2003. Cadmium loading into potato tubers: the roles of the periderm, xylem and phloem. *Plant Cell Environ.* 26, 201-206.

Rop, O., Valášek, P., Kramářová, D., Juríková, T., 2009. Distribuce toxických prvků v rostlinách brambor, *Potravinářstvo* 1(3), 43-46.

Silva, L.F. Da, Mielniczuk, J., 1997. Avaliação do estado de agregação do solo afetado pelo uso agrícola. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 21, 313-319.

Silveira, M.L.A., Alleoni, L.R.F., Guilherme, L.R.G., 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Sci. Agric.* 60(4), 793-806.

Umemura, T., 2000. Experimental reproduction of itai-itai disease, a chronic cadmium poisoning of humans, in rats and monkeys. *Jpn. J. Vet. Res.* 48(1), 15-28.

U.S. Environmental Protection Agency, 1998. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, second ed. Washington DC.

Wolnik, K.A., Fricke, F.L., Capar, S.G., Braude, G.L., Meyer, M.W., Satzer, R.D., Bonnin, E., 1983. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 1. Cadmium and lead in lettuce, peanuts, potatoes, soybeans, sweet corn and wheat. *J. Agric. Food Chem.* 31, 1240-1244.

Wu, F., Lin, D., Su, D., 2011. The effect of planting oilseed rape and compost application on heavy metal forms in soil and Cd and Pb uptake in rice. *Agric. Sci. China* 10(2), 267-274.

Wu, J., Norvell, W.A., Hopkins, D.G., Welch, R.M., 2002. Spatial variability of grain cadmium and soil characteristics in a durum wheat field. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 268-275.

Zhang, Z., Watanabe, T., Shimbo, S., Higashikawa, K., Ikeda, M., 1998. Lead and cadmium contents in cereals and pulses in north-eastern China. *Sci. Total Environ.* 220, 137-145.