



MAYKOM FERREIRA INOCENCIO

**FRAÇÕES DE ZINCO NO SOLO E
BIOFORTIFICAÇÃO AGRONÔMICA COM
SELÊNIO, FERRO E ZINCO EM SOJA E TRIGO**

LAVRAS – MG

2014

MAYKOM FERREIRA INOCENCIO

**FRAÇÕES DE ZINCO NO SOLO E BIOFORTIFICAÇÃO
AGRONÔMICA COM SELÊNIO, FERRO E ZINCO EM SOJA E TRIGO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto

Coorientadores

Dr. Silvio Júnio Ramos

Dr. Ismail Çakmak

LAVRAS – MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Inocencio, Maykom Ferreira.

Frações de zinco no solo e biofortificação agrônômica com selênio, ferro e zinco em soja e trigo / Maykom Ferreira Inocencio. – Lavras : UFLA, 2014.

88 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Antonio Eduardo Furtini Neto.

Bibliografia.

1. Fertilidade do solo. 2. Latossolos. 3. Solos - qualidade nutricional. 4. Solos - absorção e adsorção. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.81

MAYKOM FERREIRA INOCENCIO

**FRAÇÕES DE ZINCO NO SOLO E BIOFORTIFICAÇÃO
AGRONÔMICA COM SELÊNIO, FERRO E ZINCO EM SOJA E TRIGO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 17 de julho de 2014

Dr. Valdemar Faquin

UFLA

Dra. Maria Lígia de Souza Silva

UFLA

Dr. Silvio Júnio Ramos

ITV - Vale

Dr. Silvino Guimarães Moreira

UFSJ - Sete Lagoas

Dra. Sheila Isabel do Carmo Pinto

IFMG – Bambuí

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto
Orientador

LAVRAS – MG

2014

A Deus, que iluminou o meu caminho, pela presença constante em minha vida e a sabedoria para escolher o melhor percurso.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Silvia e aos meus irmãos, Michelly e Alexssander, que, em todos os momentos dessa longa jornada, incentivaram-me, para concluir mais esta etapa da minha vida.

A todos os meus familiares, em especial a minha vó Maria do Carmo que sempre contribui com conselhos valiosos.

Aos amigos, pela amizade, convívio e apoio, em especial, para Davi Henrique, Thiago Mota, Leandro Paim, Lidiane Paim, Silvia Maria, Damiany Oliveira, Marcela Oliveira, Carla Carducci, Laíze Vilela, Flávio Montes e Lyudmila Lyubenova.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, pelo apoio na realização do Doutorado.

Ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de Doutorado e Doutorado Sandwich. A CAPES e a FAPEMIG pelo apoio financeiro na execução dos experimentos e na participação de eventos científicos.

Ao meu orientador de doutorado, Prof. Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto, pela atenção, disponibilidade e ensinamentos.

Ao professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme pela contribuição na realização do estágio internacional (Istambul – Turquia).

Ao meu orientador no exterior Dr. Ismail Çakmak, pela atenção e os ensinamentos.

À Faculdade de Engenharia e Ciências Naturais da Üniversitesi Sabanci, pelo apoio na realização dos experimentos, em especial a Levant Ozturk, Yusuf Tutus, Mustafa Atilla, Huseyin Beyaz, Hatitecan Akkus, Sinem Koc, Emir Ova, Melis Mengütay, Yasemin Ceylan, Kamil e Özge.

À querida secretária da pós-graduação Dirce de Cássia, pela paciência, amizade e ajuda em muitos momentos de dúvidas.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo, Geila Carvalho, Cristina Botelho, Roberto Lelis, José Roberto, Gilson e Humberto, pela ajuda na realização das análises.

Aos alunos de iniciação científica, Maysa Ximenes, Cassiano Viana, Sabrina Santos e Larissa Maia, pela ajuda na execução dos experimentos.

Aos demais membros da Banca, Dr. Valdemar Faquin, Dra. Maria Lígia Souza Santos, Dr. Silvio Júnio Ramos, Dr. Silvino Guimarães Moreira e Dra. Sheila Isabel do Carmo Pinto.

Aos professores dos Departamentos de Ciência do Solo e de Agricultura, pelos ensinamentos transmitidos, amizade, atenção e convívio.

Ao meu primeiro orientador, Dr. José Oscar Novelino, pelos ensinamentos, amizade e pela minha iniciação na área de Fertilidade do Solo.

MUITO OBRIGADO.

RESUMO GERAL

Conduziu-se este estudo, com o objetivo de avaliar a produtividade, a biofortificação agronômica de zinco, ferro e selênio em soja e trigo e o fracionamento e dessorção de zinco em solos distintos. O primeiro experimento foi realizado em casa-de-vegetação no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, em Lavras – MG, utilizando-se amostras de latossolos com mineralogias contrastantes (Latosolo Vermelho-Amarelo típico, Latossolo Vermelho Distrófico e Latossolo Vermelho Distroférico) e diferentes fontes e doses de zinco. As características avaliadas foram a produtividade, os teores de zinco e também dos demais nutrientes em grãos de soja, a dessorção, o fracionamento sequencial, a taxa de recuperação e o fator de mobilidade de zinco no solo. O segundo experimento também foi realizado em casa de vegetação, na Faculdade de Engenharia e Ciências Naturais da Universidade de Sabanci, em Istambul – Turquia. Utilizou-se amostra de um solo pobre em zinco, ferro e selênio, onde foram cultivadas plantas de trigo até a produção de grãos. Nesse experimento, foram utilizadas duas doses de enxofre e no florescimento (R1 e R3) foram aplicados (via foliar) zinco, ferro e selênio. Foram avaliadas as características de crescimento, produção, teores e acúmulos dos elementos, ácido fítico e a localização interna de zinco nos grãos de trigo. Os resultados obtidos no experimento realizado no Brasil demonstraram que a aplicação de zinco proporcionou o aumento da produtividade e também da biofortificação agronômica em soja. As características da dinâmica de zinco foram aspectos importantes para entender o comportamento do nutriente no solo. No primeiro instante, verificou-se que o zinco permaneceu em formas mais lábeis e com o aumento do tempo de incubação houve migração para formas mais estáveis. Com o cultivo de plantas de soja houve redução do zinco residual nos solos. Todas as frações de zinco contribuíram com a biofortificação agronômica do micronutriente nos grãos de soja. No experimento realizado na Turquia, com adição de zinco, ferro e selênio via foliar na época de florescimento de plantas de trigo houve incremento desses elementos nos grãos. Com a maior disponibilidade de enxofre no solo, reduziram-se os teores de ácido fítico. Maiores concentrações de zinco foram encontradas no embrião e na camada de aleurona, quando comparados ao endosperma.

Palavras-chave: Fracionamento. Alimentos biofortificados. Latossolos. Dessorção. Qualidade nutricional.

GENERAL ABSTRACT

This study was conducted with the objective of evaluating the productivity, the agronomic biofortification of zinc, iron and selenium in soybean and wheat and the fractioning and desorption of zinc in distinct soils. The first experiment was performed in a greenhouse in the Department of Soil Sciences in the Universidade Federal de Lavras, in Lavras – MG, using samples Oxisol with contrasting mineralogy (kind of Oxisol) and different sources and doses of zinc. The evaluated characteristics were productivity, zinc contents, as well as of other nutrients in soybeans, desorption, sequential fractioning, recovery rate and the mobility factor for zinc in the soil. The second experiment was also performed in a greenhouse, in Faculty of Engineering and Natural Sciences in Sabanci University, in Istanbul – Turkey. We used samples of a soil pour in zinc, iron and selenium, in which cultivations of wheat were cultivated until the production of grain. In this experiment, two doses of sulfur were used, and during blossoming (R1 and R2), zinc, iron and selenium were applied (via foliar). The characteristics of growth, production, contents and accumulation of the elements, phytic acid and the internal location of zinc in the wheat grains were evaluated. The results obtained in the experiment performed in Brazil showed that the application of zinc provided an increase of productivity as well as the agronomic biofortification on soybean. The characteristics of zinc dynamic were important aspects to understand the behavior of the nutrient in the soil. In a first instant, we verified that the zinc remained in more labile forms and that, with the increase of time in incubation, there was migration to more stable forms. With the cultivation of soybean plants there was reduction in the residual zinc in the soil. All zinc fractions contributed with the agronomic biofortification of the micronutrient in the soybean. In the experiment performed in Turkey, with the addition of zinc, iron and selenium via foliar during the blossoming period of the wheat plants, there was increase of these elements in the grains. With a higher availability of sulfur in the soil, the contents of phytic acid were reduced. Higher concentrations of zinc were found in the embryo and on the aleuronic layer, when compared to the endosperm.

Keywords: Fractioning. Biofortified foods. Oxisol. Desorption. Nutritional quality.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO 10
2	REFERENCIAL TEÓRICO 14
2.1	Produção de alimentos e biofortificação agronômica com Zn, Fe e Se 14
2.2	Zn nas plantas e nos humanos 15
2.3	Fontes e dinâmica de Zn no solo 16
2.4	Fe nas plantas e nos humanos 18
2.5	Fontes e dinâmica de Fe no solo 19
2.6	Se nas plantas e nos humanos 20
2.7	Fontes e dinâmica de Se no solo 20
3	Dessorção e fracionamento de Zn em solos 22
3.1	Dessorção 22
3.2	Fracionamento sequencial e formas químicas 23
4	CONSIDERAÇÕES GERAIS 25
	REFERÊNCIAS 27
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS 32	
	ARTIGO 1 Fracionamento sequencial e dessorção de zinco em solos de mineralogia distinta 32
	ARTIGO 2 Zinc biofortification of soybeans as affected by zn fertilizers in tropical soils 54
	ARTIGO 3 Biofortificação agronômica de zinco, ferro e selênio em grãos de trigo 71

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento mundial da população, houve a necessidade de se produzir mais alimentos. O aumento da capacidade produtiva das culturas foi o objetivo da maioria dos estudos, entretanto, a qualidade dos alimentos pouco foi abordada nos trabalhos científicos. Os problemas de deficiência nutricional atingem quase metade das pessoas no mundo (HOTZ; BROWN, 2004). Um dos grandes problemas de saúde pública em países em desenvolvimento é a deficiência de zinco (Zn), ferro (Fe) e selênio (Se) (CAKMAK, 2008). Alimentos enriquecidos com Zn, Fe e Se podem reduzir os índices de muitas doenças e também de gastos com saúde pública (MACKENZIE et al., 2007; BLACK et al., 2008).

A baixa ingestão diária afeta o bom funcionamento do organismo, uma vez que esses elementos participam de várias funções. A deficiência de Zn, Fe e Se nos alimentos é atribuída aos baixos teores desses elementos nos solos agrícolas. Para reduzir a deficiência de Zn, Fe e Se na população, são necessárias estratégias que visem ao aumento dos teores nos produtos agrícolas. Dentre as possíveis soluções, a biofortificação agrônômica é uma técnica relativamente barata e eficiente para o incremento da qualidade nutritiva em alimentos. Os principais alimentos a serem biofortificados são aqueles que constituem a base da alimentação da população, dentro os quais podem ser citados: o trigo, soja, milho, arroz e feijão. A biofortificação agrônômica é realizada por meio da aplicação de fertilizantes tanto via solo, quanto a aplicação via foliar ou mesmo na semente.

Zn, Fe e Se desempenham inúmeras funções no organismo humano. O Zn é constituinte e ativador enzimático, participa da síntese proteica, na

amenização dos efeitos do oxigênio ativo e na melhoria da capacidade de aprendizagem (GIBSON, 2006). O Se atua como cofator enzimático, redução dos radicais livres e entre outras (PAPPAS et al., 2008). O Fe atua em atividades enzimáticas e metabólicas, reações da cadeia respiratória, síntese de ácidos nucleicos, além de outras funções (OZTURK et al., 2006).

Os teores de Se nos solos são muito baixos, com uma variação de 0,05 a 1,5 mg dm⁻³ e sua dinâmica é influenciada pelas características edáficas, tais como: material de origem, potencial de oxirredução, pH, textura e mineralogia (KABATA-PENDIAS, 2011). Apesar de não ser considerado essencial às plantas tem a sua essencialidade confirmada aos seres humanos. Como as quantidades requeridas são baixas, a aplicação de Se, via solo ou foliar, pode auxiliar na produção de alimentos biofortificados em relação ao elemento. O Se possui basicamente quatro formas (selenato, selenito, seleneto e Se elementar), sendo o selenato de sódio a menos tóxica para as plantas. A adubação com Se em doses de até 330 g ha⁻¹ foram eficientes no aumento dos teores desse elemento nas plantas cultivadas em solos da Austrália (LYONS et al., 2005).

Em solos brasileiros, os teores de Fe podem atingir até 100 mg dm⁻³ e sua deficiência pode ocorrer em solos que sofreram uma “supercalagem” ou como resultado da aplicação de outros elementos em quantidades superiores a necessária. Solos mais argilosos tendem a apresentar maiores teores de Fe. Embora a aplicação de Fe não seja comum no Brasil, em países como a Turquia, o uso da adubação férrica é necessário por causa dos solos alcalinos (KUTMAN et al., 2011).

Além do Zn, o Fe e o Se são elementos cuja reduzida ingestão diária acarreta o aparecimento de inúmeras doenças, com destaque para vários tipos de câncer (Se) e anemia (Fe) (COMBS, 2001). O uso de fertilizantes NPK contendo Se é uma técnica muito utilizada na Finlândia (ASPILA, 2005) e, após cinco anos da prática, os índices de incidência de doenças cardiovasculares,

imunológicas e câncer foram reduzidos (ARTHUR, 2003). A deficiência de Fe nos solos brasileiros está associada, principalmente, à aplicação de altas doses de calcário, o que promove a formação de precipitados de Fe, com redução da biodisponibilidade do nutriente (SILVA et al., 2009).

Dos micronutrientes, o Zn é o mais utilizado na adubação das culturas anuais. Dessa forma, nos solos cultivados do cerrado, é comum observar teores considerados elevados pelos extratores comumente utilizados (GALRÃO, 2002). Mesmo solos que possuem teores de Zn acima do nível crítico podem apresentar resposta em relação à produtividade de grãos, assim como na biofortificação agronômica (INOCENCIO et al., 2012). No entanto, muitas vezes, os teores nas folhas das plantas estão abaixo dos teores considerados adequados (KUTMAN et al., 2011). Esse fato justifica a necessidade de estudos sobre o comportamento do Zn, no solo, como opções de extratores para avaliação do Zn disponível e estudos sobre fracionamento dos teores do nutriente no solo.

A eficiência da biofortificação agronômica de Zn nas culturas está intrinsecamente relacionada com a dinâmica do nutriente no solo. Entretanto, em solos com elevado grau de intemperismo, estudos sobre a dinâmica são escassos (NASCIMENTO et al., 2002; VALLADARES et al., 2009; HAN et al., 2011). Análises de sorção (FANGUEIRO et al., 2005), extração química (SILVA et al., 2009; HAN et al., 2011) e de fracionamento sequencial (SHUMAN, 1985) podem orientar o manejo da fertilização e também direcionar para a escolha das melhores fontes e doses de Zn para os estudos de biofortificação agronômica (CAKMAK, 2008).

De maneira geral, os estudos de dinâmica de Zn se concentram apenas na extração química simples (BEHERA et al., 2011), sendo o Mehlich 1, o DTPA e o HCl as soluções extratoras mais utilizadas em Minas Gerais, São Paulo e Rio Grande do Sul, respectivamente. Além dessas, existem outras soluções extratoras, entretanto são escassos e inconclusivos os resultados. Não

há no Brasil um extrator considerado universal e a exatidão dos teores disponíveis depende de uma série de fatores, como pH, teor e tipo de argila e manejo, entre outros. A dessorção avalia a quantidade de Zn disponível (FANGUEIRO et al., 2005; LIU et al., 2006; LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007; ZHAO; SELIM, 2010), porém é pouco utilizada no Brasil.

Dentre todas as análises, a menos utilizada é a de fracionamento sequencial, porém é a que melhor explica a dinâmica de Zn no solo (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007; HAN et al., 2011). A técnica do fracionamento permite avaliar o Zn em diferentes compartimentos do solo, assim como sua potencialidade em ser absorvido pelas plantas (ACHIBA et al., 2010). Existem muitas metodologias citadas na literatura, mas a de Shuman (1985) é a mais difundida. Basicamente esse autor separa o Zn em frações de acordo com a sua labilidade e são divididas em trocável, matéria orgânica, óxidos de manganês, óxidos de ferro amorfo, óxidos de ferro cristalino e residual, além do teor total de Zn.

Neste estudo, objetivou-se avaliar a biofortificação de Zn, Se e Fe em grãos de trigo e soja e o fracionamento sequencial e a dessorção de Zn em amostras de três Latossolos com características químicas, físicas e mineralógicas distintas em condições de casa de vegetação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Produção de alimentos e biofortificação agronômica com Zn, Fe e Se

A produção mundial de alimentos se concentra em solos com teores naturalmente baixos de Zn, Fe e Se (CAKMAK, 2008), com reflexos na produtividade e na qualidade nutricional. Entretanto, a pobreza do solo nesses elementos pode ser corrigida por meio da aplicação de fertilizantes (OZTURK et al., 2006; KUTMAN et al., 2011). Com essa estratégia, diversos estudos mostram aumento de produtividade (MUNER et al., 2011) e nos teores destes em grãos (YANG; ZHANG, 2006). Estudos que visam à biofortificação agronômica dos alimentos são vistos como estratégicos para minimizar a deficiência de Zn, Fe e Se na população (OZTURK et al., 2006; KUTMAN et al., 2011). A biofortificação agronômica é uma maneira mais rápida de melhorar a qualidade dos alimentos e diminuir a carência de nutrientes na população (CAKMAK, 2008).

Para o metabolismo humano, é necessário o consumo de 15 mg de Zn dia⁻¹ (PRASAD, 2007), enquanto que, para crianças e gestantes, as quantidades requeridas são ainda maiores (PATHAK et al., 2008). O consumo de alimentos pobres em Zn e a ausência de suplementação para mulheres grávidas reduzem o desenvolvimento do feto e comprometem todo o desenvolvimento inicial da criança (MACKENZIE et al., 2007). Estima-se que, aproximadamente, 500 mil crianças com idade inferior a cinco anos morram todos os anos no mundo por doenças relacionadas à deficiência de Zn (BLACK et al., 2008).

Nos estudos de biofortificação agronômica, o solo é a via principal de aplicação do Zn. Como há inicialmente uma retenção de Zn pela fração mineral (LIU et al., 2006) e orgânica do solo (NASCIMENTO et al., 2002; SILVEIRA, 2006), diversos autores relatam o efeito residual nas culturas seguintes. Essa

resposta é caracterizada pela liberação de Zn ligado à matéria orgânica e pela dissolução de compostos de baixa solubilidade (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007; HAN et al., 2011).

Além da deficiência de Zn, a incidência de muitas doenças está relacionada aos baixos teores de Fe e de Se nos alimentos (CAKMAK, 2008). Em diversos alimentos, tem sido relatados teores insatisfatórios de Fe (OZTURK et al., 2006) e Se (KUTMAN et al., 2010). Assim como para o Zn, as deficiências de Fe e Se são relacionadas à produção de alimentos em solos pobres em tais elementos (BROADLEY et al., 2012).

A técnica de biofortificação agrônômica com Se tem sido realizada com sucesso na Finlândia. Nesse país, há quase 30 anos, tem sido incluído Se, na forma de selenato de sódio, na composição de fertilizantes (ASPILA, 2005). Diversos estudos demonstraram que, com o uso dessa estratégia, os índices de doenças cardiovasculares, imunológicas e inúmeros tipos de câncer foram reduzidos na população (ARTHUR, 2003). O Reino Unido também adotou a prática e muitos outros países europeus também estudam adotar essa medida (BROADLEY et al., 2006). Em relação à biofortificação agrônômica com Zn, a Turquia lidera as pesquisas sobre o tema (YILMAZ et al., 1997; KUTMAN et al., 2011), porém não existem estudos que avaliaram o efeito na população (CAKMAK, 2008).

2.2 Zn nas plantas e nos humanos

A dinâmica do Zn na planta ainda não está totalmente esclarecida e, na literatura, há divergências quanto a sua mobilidade. O Zn pode ser absorvido na forma bivalente ou de quelatos. A atividade iônica desse elemento no floema é reduzida por causa da alcalinidade e da alta concentração de íons fosfato no meio (TAIZ; ZEIGER, 2004). Essas características promovem a formação de

complexos de baixa solubilidade e menor redistribuição para as áreas de crescimento meristemático. O transporte de Zn dentro da planta, por exemplo, é facilitado pela presença de enzimas que têm complexos do tipo tiol (PERSSON et al., 2009).

O Zn, nas plantas, atua , principalmente, na síntese de proteínas e no crescimento, decorrente da sua participação na formação do aminoácido triptofano, precursor do ácido indol acético. Nesse contexto, os principais sintomas de deficiência do micronutriente são: a redução da altura de plantas, internódios, folhas e da produtividade das culturas (SANTOS et al., 2009; MUNER et al., 2011).

Dentre as funções do Zn no organismo humano, destaca-se a influência na proteção estrutural, na integridade das membranas biológicas, na amenização da toxidez dos radicais livres, na síntese de proteínas, na resistência do sistema imunológico e no melhor funcionamento do cérebro (GIBSON, 2006). Aproximadamente, 10% de todas as proteínas possuem o Zn como constituinte (BERTINI; ROSATA, 2007) e a sua deficiência aumenta os riscos de doenças infecciosas (Gibson et al., 2008), a incidência de câncer (PFEIFFER; MCCLAFFERTY, 2007) e o atraso intelectual, o que onera os gastos com saúde pública (MACKENZIE et al., 2007; BLACK et al., 2008).

2.3 Fontes e dinâmica de Zn no solo

O Zn apresenta uma dinâmica complexa no solo e sua disponibilidade é influenciada, principalmente, pelo pH, teores de outros nutrientes, como o cobre, ferro, manganês e fósforo, teores de argila e sistema de cultivo (SIPOS et al., 2008; VALLADARES et al., 2009; SAFFARI et al., 2009). A adubação fosfatada reduz drasticamente a disponibilidade de Zn, no solo, por meio da formação de precipitados de reduzida solubilidade (BEHERA et al., 2011).

Em relação aos teores e tipos de argila, a adsorção está ligada diretamente aos óxidos de ferro, alumínio e manganês (BEHERA et al., 2011; HAN et al., 2011) e parte do Zn no solo está adsorvido na forma específica que ocorre nos grupos OH⁻ das argilas silicatadas (HAN et al., 2011). Solos mais intemperizados possuem alta capacidade de retenção de zinco (VALLADARES et al., 2009).

A aplicação de Zn em solos onde o teor do micronutriente está abaixo do nível crítico promove o aumento na produtividade (SANTOS et al., 2009; MUNER et al., 2011) e nos teores de Zn nas plantas (YANG; ZHANG, 2006; KUTMAN et al., 2011). A solubilidade da fonte a ser empregada nos estudos de biofortificação agrônômica é considerada importante para o sucesso da técnica (CAKMAK, 2008).

De maneira geral, fontes mais solúveis de Zn são destinadas às pesquisas de biofortificação agrônômica. Entre as fontes que podem ser utilizadas na agricultura, tem-se o quelato, o óxido, o carbonato, o cloreto (TEIXEIRA et al., 2008), o oxissulfato (OLIVEIRA et al., 2003), o sulfato de zinco (TEIXEIRA et al., 2008; MUNER et al., 2011), fertilizantes líquidos e coquetéis com outros nutrientes, em conjunto ou não com estimulantes hormonais (INOCENCIO et al., 2012), entre outras fontes. Apesar da existência de muitas fontes, no Brasil se usa frequentemente o sulfato de Zn por causa da sua alta solubilidade e baixo preço (CAKMAK, 2008). Um dos problemas relacionados ao uso do Zn na agricultura é a carência de estudos com as demais fontes de fertilizantes que podem ter resultados satisfatórios, tanto de produtividade quanto de biofortificação agrônômica.

As fontes de Zn podem ser aplicadas via solo, foliar (YILMAZ et al., 1997) e também às sementes (INOCENCIO et al., 2012). As quantidades recomendadas são menores quando o Zn é aplicado via semente, assim como na época de florescimento da cultura. A reduzida quantidade aplicada está

relacionada com a ausência da interação solo/nutriente. Por isso, quando se opta pela aplicação de Zn no solo, as quantidades devem ser superiores às demais formas de aplicação. Han et al. (2011), em seu estudo, apontam forte interação do micronutriente com o solo, com elevada taxa de retenção, principalmente pelos óxidos de Fe, manganês, titânio e alumínio. Embora as concentrações totais de Zn nos solos brasileiros sejam altas, apenas uma pequena fração se encontra na forma biodisponível (VALLADARES et al., 2009).

2.4 Fe nas plantas e nos humanos

As plantas podem absorver o Fe basicamente nas formas de Fe II, Fe III e Fe-quelatos. O Fe é absorvido por duas estratégias específicas, sendo um para mono e outro para dicotiledôneas. Além dos teores disponíveis no solo, a absorção do elemento depende, também, dos teores dos outros micronutrientes catiônicos (BROADLEY et al., 2012). Em altas concentrações destes, os teores de Fe são reduzidos drasticamente, o que acarreta sintomas de deficiências, mesmo em condições onde o teor do Fe se encontra adequado. O Fe nas plantas atua em reações de oxirredução e na participação de hemoproteínas, como a catalase, peroxidase e dismutase do superóxido e na ligação com o enxofre (p.e. ferredoxina) (ROMHELD; NIKOLOVIC, 2007).

O Fe é considerado de baixa mobilidade na planta e os sintomas de deficiência ocorrem nas partes mais novas. O aparecimento de folhas com clorose internerval e reticulada fina constitui característica típica de deficiência de Fe. A clorose foliar está relacionada à menor síntese de clorofila que possui o Fe como grupo prostético (ROMHELD; NIKOLOVIC, 2007).

Nos seres humanos, o Fe participa da biossíntese de ácidos nucleicos, no crescimento e desenvolvimento celular, atua na cadeia respiratória e em inúmeros processos enzimáticos e metabólicos (COMBS, 2001). A carência de

Fe causa várias doenças, principalmente a anemia, além de reduzir a capacidade imunológica do organismo, tornando os seres humanos mais suscetíveis a doenças (CAKMAK, 2008).

2.5 Fontes e dinâmica de Fe no solo

O Fe é o micronutriente mais abundante da crosta terrestre, podendo representar até 5% do volume total (KABATA-PENDIAS, 2011). Nas condições tropicais, os teores são ainda maiores. Entretanto, os alimentos produzidos possuem baixos teores. Esse resultado está ligado diretamente à redução na absorção de Fe pelas plantas, que pode ser causada pela aplicação ou quantidade inadequada de calcário ou, também, pela competição com outros nutrientes pelos mesmos transportadores nas células.

A toxidez de Fe, nos solos, tem sido observada em condições de arroz irrigado. Nesses casos, a maior parte do Fe III (forma de baixa disponibilidade às plantas) é convertida para a forma de Fe II (forma altamente solúvel). Porém, em condições de boa aeração, a concentração de Fe, no solo, raramente causa toxidez nas culturas (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007).

No Brasil, não tem sido adotada a aplicação de Fe, em razão da alta quantidade disponível nos solos. Entretanto, nas condições da Turquia, onde o pH ,normalmente, é superior a 8,0, há necessidade do uso de fertilizantes férricos (KUTMAN et al., 2011). Em casos específicos, especialmente de plantas com alta capacidade produtiva por unidade de área (frutas, olerícolas e flores), há necessidade da aplicação foliar de micronutrientes, dentre eles o Fe. As fontes utilizadas de Fe são poucas, com destaque para o Fe-EDTA.

2.6 Se nas plantas e nos humanos

O Se não é considerado essencial para as plantas, porém atua como elemento benéfico, participando na redução dos radicais livres e proporcionando aumento na produção (RAMOS et al., 2010). As plantas podem absorver o Se tanto na forma de selenito (absorção passiva) ou de selenato (absorção ativa). O enxofre (S) e o Se podem ser absorvidos pelos mesmos transportadores na plasmalema (ENGLE-STONE et al., 2005). O Se nas plantas pode substituir o S, como na formação de selenometionina e selenocisteína (RAYMAN, 2002).

Nos seres humanos, o Se tem a sua essencialidade comprovada. O Se atua como antioxidante e participa na ativação de inúmeras enzimas (PAPPAS et al., 2008). A sua deficiência reduz a capacidade imunológica e tem sido associada ao aumento na incidência de doenças cardíacas e diversos tipos de câncer.

2.7 Fontes e dinâmica de Se no solo

O Se no solo se apresenta em quatro formas (selenato – SeO_4^{2-} , selenito – SeO_3^{2-} , seleneto - Se^{2-} e Se elementar – Se^0). O selenito é mais fortemente retido na fração mineral e orgânica do solo, o que reduz, substancialmente, a sua biodisponibilidade. Os teores no solo são menores que $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$, exceto em regiões consideradas seleníferas que apresentam teores superiores a 1000 mg dm^{-3} (KABATA-PENDIAS, 2011). Em solos argilosos, o Se é retido com alta energia, entretanto, com a aplicação de adubos fosfatados e sulfatados há redução da adsorção pelos óxidos de ferro e alumínio. Em solos intemperizados, as quantidades de Se são extremamente baixas, sendo inferiores a $0,081 \text{ mg dm}^{-3}$, conforme resultados obtidos por Carvalho (2011) em solos brasileiros.

Em decorrência da baixa disponibilidade de Se nos solos, tem sido adotada a prática de fertilização com Se na forma de selenato de sódio junto aos fertilizantes NPK ou mesmo com a aplicação foliar. O uso de Se em fertilizantes com a finalidade de biofortificação agrônômica teve início na Finlândia (ASPILA, 2005). Depois de vários anos adotando essa prática constatou-se o aumento dos teores de Se no sangue da população e a redução de doenças relacionadas à deficiência do elemento (ARTHUR, 2003). Pelo sucesso dessa medida adotada por esse país escandinavo, o Reino Unido também iniciou a adição de Se nos fertilizantes NPK (BROADLEY et al., 2012).

3 DESSORÇÃO E FRACIONAMENTO DE Zn EM SOLOS

3.1 Dessorção

O estudo de sorção ou cinética de liberação do solo é importante para a determinação da biodisponibilidade de Zn às plantas (FANGUEIRO et al., 2005; LIU et al., 2006) e os teores dessorvidos dependem das interações do solo com o nutriente (VALLADARES et al., 2009; BEHERA et al., 2011; ZHAO; SELIM, 2010). Solos com menor capacidade tampão são aqueles que têm maior dessorção de Zn em razão dos menores teores de argila e matéria orgânica (SINGH; MCLAREN; CAMERON, 2006; VALLADARES et al., 2009). De forma geral, as concentrações de Zn são controladas pelas reações rápidas, como as de adsorção e dessorção, enquanto que as de precipitação e dissolução demandam um maior período de tempo para ocorrer (SINGH; MCLAREN; CAMERON, 2006; ZHAO; SELIM, 2010). Sob altas concentrações de fertilizantes fosfatados, pode ocorrer também a precipitação do micronutriente na forma de fosfato de Zn (ZHAO; SELIM, 2010).

As fases minerais do solo governam o controle das reações e da mobilidade dos elementos químicos (LIU et al., 2006). A maior retenção de Zn pela superfície da argila é o mecanismo que reduz a taxa de dessorção do elemento. Na presença de outros cátions, como o cádmio e o níquel, o Zn tem sua taxa de adsorção reduzida, porém, relativamente, menor que a de outros elementos (ANTONIADIS; TSADILAS, 2007). A dinâmica do Zn em comparação a outros cátions é mais dependente das características do solo (LIU et al., 2006). A mineralogia do solo e os valores de pH afetam diretamente a sorção e a mobilidade do Zn no solo (SAFFARI et al., 2009). Zhao e Selim (2010) observaram que as maiores taxas de adsorção eram obtidas em solos com pH próximo à neutralidade.

Em solos com menor capacidade de tamponamento, o Zn é rapidamente desorvido como observado por Singh, McLaren e Cameron (2006) e por Han et al. (2011) em solos neozelandeses e chineses, respectivamente. No estudo de Covelo, Veja e Andrade (2007) foi destacada a diferença de desorção entre os cátions e os componentes do solo, por meio de coeficientes de distribuição. Entre os resultados, observaram que a vermiculita tem maior capacidade de desorção de cobre e Zn, enquanto que a caulinita e a mica na desorção de cromo, por exemplo. Sipos et al. (2008) observaram que a adição de carbonato no solo reduz a desorção de zinco em solo, em razão da formação de precipitados do metal.

3.2 Fracionamento sequencial e formas químicas

O comportamento do Zn no solo é dependente de inúmeros fatores e, assim, é necessário avaliar a contribuição de cada compartimento do solo na sua disponibilidade às plantas. Shuman (1985) divide o Zn em várias frações, dentre elas a trocável, ligada à matéria orgânica, aos óxidos de manganês, óxidos de ferro amorfo e cristalino e residual. A labilidade de Zn de cada fração reduz no sentido das frações trocáveis para as formas residuais do elemento. Han et al. (2011) concluíram que a aplicação de Zn eleva os teores do micronutriente, principalmente, das frações mais biodisponíveis. No entanto, com o tempo de contato do nutriente com o solo, houve aumento da energia de ligação com os colóides do solo e, conseqüentemente, a redução da sua disponibilidade (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007; ACHIBA et al., 2010).

O fracionamento sequencial permite avaliar as formas químicas de Zn, de acordo com a sua solubilidade (SHUMAN, 1985; LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007; SAFFARI et al., 2009). Na maioria dos estudos, as frações avaliadas são as trocáveis, ligadas à matéria orgânica, aos óxidos de

ferro amorfo e cristalino e residual (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007), embora existam outras metodologias que possam ser utilizadas, como as descritas no trabalho de Saffari et al. (2009). Em solos onde não houve a aplicação de fertilizantes, o Zn se encontra, principalmente, em formas mais estáveis, como as oxídicas e as residuais (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007; ACHIBA et al., 2010; HAN et al., 2010; SAFFARI et al., 2009). Quando há aplicação de Zn, as frações mais lábeis (trocável e ligada à matéria orgânica) são aquelas com maior aumento relativo (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007; ACHIBA et al., 2010).

Nos estudos de fracionamento sequencial, os teores de matéria orgânica, bem como os teores e o tipo de argila governam a dinâmica do Zn no solo (VALLADARES et al., 2009). Além dessas variáveis, o tempo de reação do solo permite que o Zn migre das frações mais lábeis para as mais estáveis (SHUMAN, 1985). Geralmente, as quantidades totais de Zn são maiores em solos mais argilosos (SAFFARI et al., 2009), entretanto, a disponibilidade é maior em solos mais arenosos (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007).

Lair, Gerzabek e Haberhauer (2007) avaliaram as frações químicas de Zn em diferentes granulometrias do solo e observaram que houve aumento da adsorção quanto menor o tamanho de partículas. Nesse sentido, as argilas apresentaram maior teor de Zn seguidas pelo silte, areia fina e areia grossa. A maior área de contato, provavelmente, foi o fator determinante nesse resultado. Em relação à dinâmica do solo, o Zn recém-aplicado permanece ligado nas frações de matéria orgânica e nos óxidos de ferro e manganês (LIU et al., 2006). A matéria orgânica em solos sob condições naturais tende a ter maior importância na retenção de cobre e cádmio, entretanto, com o aumento da matéria orgânica esse compartimento tem alta capacidade de reter o Zn (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007).

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A biofortificação agronômica visa ao incremento dos teores de elemento nos produtos agrícolas. Produtos biofortificados tendem a reduzir a incidência de diversas doenças na população e, como consequência, reduzir os gastos com a saúde pública. Programas sobre segurança alimentar com Zn, Fe e Se devem ser estimulados, principalmente, em países onde existe alta incidência de solos deficientes. Nesse caso, destaca-se a América Latina, África e Ásia. Países que adotaram práticas de biofortificação agronômica, como a Finlândia e o Reino Unido, tiveram redução de várias doenças, com destaque ao câncer. Pessoas bem nutridas apresentarão melhor desenvolvimento físico e intelectual e se tornarão pessoas mais saudáveis e produtivas.

A técnica da biofortificação agronômica é uma medida simples e eficiente de se elevar os teores de Zn, Fe e Se nos alimentos. Além disso, para que haja sucesso no uso da técnica, é necessário que as culturas biofortificadas sejam base de alimentação da maior parte da população. Dentre as culturas que fornecem boa parte das calorias consumidas pelas pessoas mais carentes, destaca-se o trigo, milho, feijão, arroz e soja. Essa técnica possui um custo reduzido quando comparado com a ingestão de cápsulas, contendo tais elementos, além do menor risco de ingestão de quantidades elevadas que podem acarretar diversos problemas de toxidez ao organismo.

A potencialidade do Brasil na produção de alimentos é inquestionável. No entanto, as informações que se tem na literatura são as de que a maior parte dos solos possui baixos teores biodisponíveis de Zn e Se e que o manejo de corretivos e aplicação de altas doses de outros nutrientes podem afetar a absorção de Fe pelas plantas. Como o Zn é o nutriente mais limitante da produtividade de produtos agrícolas, é importante conhecer o seu real comportamento nos solos. Como boa parte da agricultura brasileira está sobre

solos pertencentes à ordem dos Latossolos, o estudo da dinâmica de Zn nesse solo pode fornecer muitas informações que podem ser utilizadas para o manejo da adubação de Zn. Conhecendo melhor as frações de Zn, assim como o total desorvido pelo solo, é possível prever a disponibilidade do nutriente ao longo do ciclo de cultivo. Estudos mais detalhados possibilitarão a economia de fertilizantes e a sustentabilidade dos solos brasileiros.

Neste estudo, objetivou-se buscar o fornecimento de informações a respeito da biofortificação agronômica de Zn, Fe e Se em soja e trigo e também sobre o comportamento do Zn em Latossolos que são solos largamente utilizados para a produção agrícola brasileira. É necessário que outros trabalhos sejam realizados com várias culturas e diferentes condições de manejo, para que aos poucos se possa reduzir o déficit de informações a respeito do tema.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Editora da SBCS, 2007. p. 646 -736.

ACHIBA, W. B. et al. Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid compost. **Journals of Hazardous Materials**, Buffalo, v. 176, n. 1, p. 99-108, Apr. 2010.

ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C. D. Sorption of cadmium, nickel and zinc mono-and multimetal systems. **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 22, n. 11, p. 2375-2380, Nov. 2007.

ARTHUR, J. R. Selenium supplementation: does soil supplementation help and why? **Proceeding of the Nutrition Society**, London, v. 62, n. 2, p. 93–97, May 2003.

ASPILA, P. History of selenium supplemented fertilization in Finland. In: EUROLA, M. (Ed.) Proceedings twenty years of selenium fertilization. **AgriFood Research Reports**, Jokioine, v. 69, n. 1, p. 8–13, Sept. 2005.

BEHERA, S. K. et al. Distribution variability of total and extractable zinc in cultivated acid soils of India and their relationship with some selected soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 162, n. 3, p.242-250, May 2011.

BERTINI, I.; ROSATA, A. From genes to metalloproteins: a bioinformatic approach. **European Journal Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 18, n. 1, p. 2546–55, May 2007.

BLACK, R. E. et al. Maternal and child under- nutrition: global and regional exposures and health consequences. **Lancet**, London, v. 371, n. 9608, p. 243–260, Jan. 2008.

BROADLEY, M. R. et al. Biofortification of UK food crops with selenium. **Proceeding of the Nutrition Society**, London, v. 65, n. 2, p. 169–181, May 2006.

BROADLEY, M. R. et al. Functions of nutrients: micronutrients. In: MARSCHNER, E. (Ed.). **Mineral nutrition in higher plants**. 3. ed. London: Academic, 2012. p. 191-248.

CAKMAK, I. Enrichment of cereal grains with zinc: agronomic or genetic biofortification? **Plant and Soil**, The Hague, v. 302, n. 1-2, p. 1-17, Jan. 2008.

CARVALHO, G. S. **Selênio e mercúrio em solos sob Cerrado nativo**. 2011. 93 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

COMBS, G. F. Selenium in global food systems. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 85, n. 5, p. 517-547, May 2001.

COVELO, E. F.; VEJA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, Buffalo, v. 40, n. 1-2, p. 308-315, Feb. 2007.

ENGLE-STONE, R. et al. Meat and ascorbic acid can promote Fe availability from Fe-phytate but not from Fe-tannic acid complexes. **Journal Agricultural of Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 26, p. 10276-10284, Apr. 2005.

FANGUEIRO, D. et al. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. **Talanta**, Seattle, v. 12, n. 4, p. 844-857, May 2005.

GALRÃO, E.Z. Micronutrientes. In: SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. (Ed.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. p. 185-226.

GIBSON, R. S. et al. Indicators of zinc status at the population level: a review of the evidence. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 99, n. 3, p. 14-22, June 2008.

GIBSON, R. S. Zinc: the missing link in combating micronutrient malnutrition in developing countries. **Proceeding of the Nutrition Society**, Washington, v. 65, n. 1, p. 51-60, Feb. 2006.

HAN, F. X. et al. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Advances Environment Research**, Reus, v. 8, n. 1, p. 113-120, Oct. 2003.

HAN, X. et al. Zinc fractions and availability to soybeans in represent soils of Northeast China. **Journal of Soils and Sediments**, Brisbane, v. 11, n. 1, p. 596-606, Oct. 2011.

HOTZ, C.; BROWN, K. H. Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control. **Food Nutrition**, Lund, v. 25, n. 1, p. 94–204, Jan. 2004.

INOCENCIO, M. F. et al. Soybean response to zinc fertilization in soil with contents above critical level. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 10, p. 1550-1554, Out. 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. New York: CRC Press, 2011.

KUTMAN, U. B. et al. Biofortification of durum wheat with through soil and foliar applications of Nitrogen. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 87, n. 1, p. 1-9, Feb. 2011.

LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Retention of cooper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, n. 5, p. 1145-1154, Oct. 2007.

LIU, C. L. et al. Transport of cadmium, nickel and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective-dispersive model. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 1, p. 181-189, Mar. 2006.

LYONS, G. H. et al. Selenium in Australia: selenium status and biofortification of wheat for better health. **Plant and Soil**, The Hague, v. 332, n. 1-2, p. 1-4, Jan. 2005.

MACKENZIE, G. G. et al. Zinc deficiency in neuronal biology. **Life**, Rockville, v. 59, n. 4-5, p. 299–307, May 2007.

MUNER, L. H. et al. Disponibilidade de zinco para o milho em resposta à localização de fósforo no solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 1, p. 29-36, Jan. 2011.

NASCIMENTO, C. W. A. et al. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 599-606, maio 2002.

OLIVEIRA, S. C. et al. Resposta de duas cultivares de arroz a doses de zinco aplicado como oxissulfato. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 3, p. 387-396, mar. 2003.

OZTURK, L. et al. Concentration and localization of zinc during seed development and germination in wheat. **Plant Physiology**, Rockville, v. 128, n. 1, p. 144-152, Sept. 2006.

PAPPAS, A. C. et al. Selenoproteins and maternal nutrition. **Comparative Biochemistry and Physiology**, Oxford, v. 151, n. 1, p. 361-372, Dec. 2008.

PATHAK, P. et al. Serum zinc levels amongst pregnant women in a rural block of Haryana state, India. **Asia Pacific Journal of Clinic Nutrition**, Trieste, v. 17, n. 2, p. 276-279, Mar. 2008.

PEARSSON, A. et al. **Adaptation finance under a copenhagen agreed outcome**. Stockholm: Stockholm Environment Institute 2009.

PFEIFFER, W. H.; MCCLAFFERTY, B. Biofortification: breeding micronutrient-dense crops. In: KANG, M. S.; PRIYADARSHAN, P. M. (Ed.). **Breeding major food staples**. Blackwell Science: New York. 2007. p. 61-91.

PRASAD, A.S. Zinc: Mechanisms of host defense. **Journal of Nutritional**, Bethesda, v. 137, n. 1, p. 1345-1349, Jan. 2007.

RAMOS, S. J. et al. Selenium accumulation in lettuce germplasm. **Planta**, Berlin, v. 233, n. 4, p. 649-660, Apr. 2010.

RAYMAN, M. N. P. The argument for increasing selenium intake. **Proceedings of the Nutrition Society**, Cambridge, v. 61, n. 2, p. 203-215, May 2002.

ROMHELD, M.; NIKOLIC, M. Iron. In: BARKER, A.V.; PILBEAM, D. J. (Ed.) **Handbook of plant nutrition**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007. p. 329-350.

SAFFARI, M. et al. Evaluation of three sequential methods for fractionation of zinc in calcareous and acidic soils. **Research Journal of Biological Sciences**, Brisbane, v. 4, n. 7, p. 848-857, Apr. 2009.

SANTOS, H. C. et al. Cu e Zn na cultura do sorgo cultivado em três classes de solos. I. Crescimento vegetativo e produção. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 2, p. 125-130, mar. 2009.
SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, n. 1, p. 11-22, July 1985.

SILVA, M. A. G. et al. Metodologia e eficiência de extratores para zinco, cobre, ferro e manganês. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 31, n. 3, p. 537-545, jul. 2009.

SILVEIRA, M. L. A. et al. Heavy metal sequential extraction method: a modification for Oxisols and biosolids. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 11, p. 1929-1938, Sept. 2006.

SINGH, D.; MCLAREN, R. G.; CAMERON, K. C. Zinc sorption-desorption by soils effect of concentration and length of contact period. **Geoderma**, Amsterdam, v. 137, n. 1, p. 117-125, Dec. 2006.

SIPOS, P. et al. Sorption of copper, zinc and lead soil mineral phases. **Chemosphere**, Oxford, v. 73, n. 4, p. 461-469, Sept. 2008.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

TEIXEIRA, I. R. et al. Fontes e doses de zinco no feijoeiro cultivado em diferentes épocas de semeadura. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 30, n. 2, p. 255-259, maio 2008.

VALLADARES, G. S. et al. Zinco total e disponível em amostras de perfis de solos do estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v. 68, n. 4, p. 1105-1114, out. 2009.

YANG, J.; ZHANG, J. Grain filling of cereals under soil drying. **New Phytologist**, Cambridge, v. 169, n. 2, p. 223-236, Feb. 2006.

YILMAZ, A. et al. Effect of different zinc application methods on grain yield and zinc concentration in wheat grown on zinc-deficient calcareous soils in Central Anatolia. **Journal of Plant Nutrition**, London, v. 20, n. 4-5, p. 461-471, Nov. 1997.

ZHAO, K.; SELIM, H. M. Adsorption-desorption kinetics of Zn in soils: influence of phosphate. **Soil Science**, Baltimore, v. 175, n. 4, p. 145-153, Apr. 2010.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1 Fracionamento sequencial e dessorção de zinco em solos de mineralogia distinta

Maykom Ferreira Inocencio¹, Antonio Eduardo Furtini Neto¹, Maysa Cabral Ximenes¹ e Cassiano Silva Viana¹

¹ Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil

Autor correspondente

Dr. Maykom Ferreira Inocencio, telefone: + 55 35 9202 1717, e-mail:

maykomagronomia@yahoo.com.br

Artigo nas normas da revista “*Pesquisa Agropecuária Brasileira*”
(Brasília – DF)

RESUMO

A compreensão das formas químicas e a dessorção de zinco (Zn) nos solos pode auxiliar na previsão do comportamento do micronutriente. O presente estudo teve por objetivo avaliar o fracionamento sequencial e a dessorção de Zn em Latossolos em função da aplicação de doses e fontes com diferentes solubilidades. Dois experimentos (com e sem o cultivo de plantas de soja) foram instalados em casa de vegetação, no delineamento inteiramente casualizado, em três solos distintos, utilizando-se três fontes (ZnO , ZnSO_4 e ZnCO_3) e cinco doses de Zn (0, 5, 10, 20 e 30 mg dm^{-3}), com cinco repetições. Avaliou-se o Zn nas frações trocáveis, ligadas à matéria orgânica, oxídicas (óxidos de manganês, ferro amorfo e cristalino) e residuais, além dos teores totais. O Zn dessorvido foi obtido pela dessorção sequencial com o uso do cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O fracionamento permitiu avaliar com maior clareza a contribuição de cada fração de Zn na disponibilidade do micronutriente nos três solos. A matéria orgânica foi a principal responsável pela retenção inicial de Zn logo após a aplicação das fontes. As plantas de soja alteraram a contribuição de cada fração química de Zn.

Palavras-chave: Formas químicas de Zn, Latossolos, Frações de Zn.

ABSTRACT

The study about the zinc chemical forms and desorption in soil is important to understanding the zinc behavior and its prediction. The objective of this study was to evaluate the zinc sequential fractionation and desorption in Oxisol samples submitted to application of different zinc sources and doses. An experiment with and one without soybean plants was installed in a greenhouse in a completely randomized design in three different soils, using three sources (ZnO , ZnSO_4 and ZnCO_3) and five Zn levels (0, 5, 10, 20 and 30 mg dm^{-3}) with five replications. The forms of zinc in soils evaluated were: exchangeable, organic matter, oxides (manganese, amorphous and crystalline iron) and residual, besides the total content. Zn desorbed was obtained by sequential desorption using calcium chloride 0.01 mol L^{-1} . Fractionation facilitated the understanding of the contribution of each Zn fraction availability in the three soils. The organic matter was primarily responsible for initial zinc retention immediately after source application. Soybean plants altered the contribution of each Zn chemical fraction.

Keywords: Chemical forms of Zn, Oxisols, Fractions of Zn.

INTRODUÇÃO

A deficiência de Zn é frequentemente encontrada nas lavouras quando as plantas são cultivadas em solos naturalmente pobres no nutriente e sem a devida adubação com o elemento. Dentre as ordens de solos com maior destaque na agricultura brasileira, tem-se a dos Latossolos, que são solos caracterizados pela baixa reserva natural de nutrientes. Mesmo dentro desta classe há uma grande variabilidade nas características físicas, químicas e mineralógicas que podem promover alterações na dinâmica do Zn (SINGH et al., 2006; ANTONIADIS e TSADILAS, 2007; ZHAO e SELIM, 2010).

Além das características do solo, o sistema de manejo da fertilização, com destaque para a fonte do micronutriente, também pode alterar a disponibilidade de Zn no solo (HAN et al., 2011). Diversas fontes de Zn podem ser utilizadas, como os quelatos (Zn-EDTA), óxidos (ZnO), carbonatos (ZnCO₃), sulfatos (ZnSO₄) e resíduos orgânicos, entre outros (KUTMAN et al., 2010). No entanto, o sulfato tem sido a fonte mais utilizada em função do menor custo e da elevada solubilidade (KUTMAN et al., 2010). A granulometria da fonte, os contaminantes presentes no material e o íon acompanhante também podem interferir no comportamento do Zn no solo (CARDOSO, 2012).

Deve-se ressaltar que em função da baixa disponibilidade natural nos solos, o Zn é o elemento mais utilizado nos programas de adubação para as culturas anuais. No entanto, na prática, as adubações com o nutriente têm sido muitas vezes realizadas sem consideração ao teor do nutriente no solo, pois há dúvidas sobre a eficiência das metodologias atuais na predição da disponibilidade do nutriente. Esse fato destaca a necessidade de estudos mais detalhados para se avaliar o Zn nos solos, como o fracionamento e a dessorção do nutriente.

A técnica do fracionamento sequencial permite inferências sobre a biodisponibilidade, a dinâmica e a transformação das formas químicas do nutriente no solo (LAIR et al., 2007; SAFFARI et al., 2009). Em solos intemperizados, as quantidades de Zn total são elevadas, entretanto, apenas uma pequena parcela se encontra em formas disponíveis às plantas (ARAÚJO e NASCIMENTO, 2005; VALLADARES et al., 2009). As frações avaliadas pela técnica do fracionamento são variáveis entre as metodologias, mas predominam as formas trocáveis (ZnTroc), ligadas à matéria orgânica (ZnMO), aos óxidos de manganês (ZnMn), óxidos de ferro amorfo (ZnFeA) e cristalino (ZnFeC) e residual (ZnRes), além dos teores totais (ZnT) (LAIR et al., 2007). Em solos sem aplicação de Zn, geralmente há predomínio de ZnRes (HAN et al., 2011; SAFFARI et al., 2010), porém depois da aplicação de fertilizante, as frações ZnTroc e ZnMO são aquelas que parecem predominar no solo (ACHIBA et al., 2010).

Outra técnica de determinação da dinâmica de Zn é a sua dessorção (FANGUEIRO, 2005), uma vez que a disponibilidade do nutriente está mais influenciada por reações de dessorção e adsorção do que as de complexação dos íons e de precipitação e dissolução (LIU et al., 2006; VALLADARES et al., 2009). A maioria dos estudos sobre a dinâmica do micronutriente aborda sua adsorção e há poucos os estudos que avaliam o processo reverso, a dessorção (ANTONIADIS e TSADILAS, 2007), que permite prever o Zn disponível em curto período de tempo (Covelo et al., 2007; Sipos et al., 2008).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o fracionamento sequencial e a dessorção de Zn em amostras de Latossolos que receberam diferentes fontes e doses do micronutriente, como forma de aprimorar a predição da disponibilidade do nutriente no solo.

2 MATERIAL EMÉTODOS

O estudo foi realizado em casa-de-vegetação e em vasos com capacidade de 5 dm³ de amostras de solos coletadas na profundidade de 0-20 cm. As amostras de solos foram classificadas segundo Embrapa (2013) como Latossolo Vermelho-Amarelo típico (LVA), Latossolo Vermelho Distrófico (LV1) e Latossolo Vermelho Distroférrico (LV2) e distintos em relação aos atributos químicos (Tabela 1), físicos e mineralógicos (Tabela 2). Foram utilizadas como fontes de Zn, o óxido (ZnO), o sulfato (ZnSO₄.7H₂O) e o carbonato (ZnCO₃), nas doses de 0, 5, 10, 20 e 30 mg dm⁻³. A cultura utilizada foi a soja (cv. Monsoy 6001). O delineamento experimental foi o inteiramente ao acaso com cinco repetições. Também foi realizado um experimento simultâneo com os mesmos tratamentos, porém sem a presença de plantas de soja.

Os solos foram corrigidos para elevar a saturação por bases a 60%, tendo sido utilizado um calcário com 38,8% de CaO e 13,4% de MgO, com poder relativo de neutralização total de 94%. Após um período de incubação de 30 dias, mantendo-se a umidade em 60% do volume total de poros, os solos receberam aplicação de Zn e a adubação de base e novamente passaram por um período de incubação de dez dias. Após esse período, cinco sementes de soja foram semeadas em cada vaso e cinco dias após a emergência foi efetuado o desbaste, deixando-se três plantas por vaso.

A adubação de base foi constituída por 100 mg dm⁻³ de N e 200 mg dm⁻³ de P (MAP - 60% de P₂O₅ e 11% de N); 100 mg dm⁻³ de K (KCl); 37,5 mg dm⁻³ de Mg e 50 mg dm⁻³ de S (MgSO₄.7H₂O); 0,5 mg dm⁻³ de B (H₃BO₃), 1,5 mg dm⁻³ de Cu (CuSO₄.5H₂O), 5 mg dm⁻³ de Mn (MnSO₄.H₂O) e 0,1 mg Mo (Na₂MoO₄.2H₂O). Exceto o MAP, todas as outras fontes utilizadas foram reagentes puros para análise (p.a.). Aos 20, 35 e 50 dias após a semeadura (DAS) foi aplicado 150 mg dm⁻³ de K (KCl); 36 mg dm⁻³ de S; 30 mg dm⁻³ de

Mg ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de B (H_3BO_3); $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Mn ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Também foi realizada aplicação de 200 mg dm^{-3} de P e 100 mg dm^{-3} de N (MAP) aos 20 DAS e de 200 mg dm^{-3} de N (NH_4NO_3) aos 35 e 50 DAS.

A reposição da água foi realizada diariamente e o controle fitossanitário foi efetuado com a aplicação de inseticida para o controle da vaquinha-patriota (*Diabrotica speciosa*) e pulgão-da-soja (*Aphis glycines*) com a utilização do produto comercial Metamidofos[®], na dose de $1,0 \text{ ml l}^{-1}$ de água aos 30, 45 e 60 DAS, e para o controle do oídio (*Erysiphe diffusa*), com o produto comercial Cercobin[®], na dose de $0,7 \text{ g l}^{-1}$ de água aos 45 DAS.

Para as análises, foram retiradas amostras de aproximadamente 100 cm^3 de solo de cada parcela experimental antes da instalação dos experimentos, após o período de incubação com as fontes de zinco e ao término do período de cultivo da soja, inclusive nos vasos sem plantas. Em todas as coletas, o solo foi previamente seco, passado em peneira com malhas de 2 mm e homogeneizado.

Tabela 1. Caracterização dos atributos químicos de um Latossolo Vermelho-Amarelo típico (LVA), Latossolo Vermelho Distrófico (LV1) e um Latossolo Vermelho Distroférico (LV2) da camada de 0-20 cm.

Características Químicas	-----LVA-----				-----LV1-----				-----LV2-----			
	AR ¹	DC ²	AC ³	SC ⁴	AR	DC	AC	SC	AR	DC	AC	SC
pH (H ₂ O)	5,0	6,0	5,0	5,5	5,0	6,0	5,0	5,7	4,9	6,0	5,4	5,7
Al ³⁺ (cm _c dm ⁻³)	0,7	0,1	0,3	0,1	1,0	0,1	0,3	0,1	1,3	0,1	0,3	0,1
Ca ²⁺ (cm _c dm ⁻³)	0,4	2,7	2,7	2,7	0,3	4,5	2,8	4,5	0,1	5,0	3,3	5,1
Mg ²⁺ (cm _c dm ⁻³)	0,2	1,0	1,2	1,0	0,1	1,5	1,1	1,5	0,1	2,0	1,2	2,0
K ⁺ (mg dm ⁻³)	41	125	38,9	421	16,0	105	29,7	450	37,0	132	63,4	429
H ⁺ +Al ³⁺ (cm _c dm ⁻³)	3,6	2,7	4,7	4,2	6,3	4,1	6,5	7,0	8,8	4,4	6,5	7,0
P (mg dm ⁻³)	0,8	43,1	80,9	170	0,6	17,8	26,0	67,0	0,8	23,1	37,3	94,2
P rem (mg dm ⁻³)	26	36,6	36,8	40,0	8,5	14,0	10,2	12,8	8,5	15,6	13,4	15,2
S (mg dm ⁻³)	6,2	90,7	66,3	164	15,4	86,5	48,6	123	7,1	69,4	65,0	146
B (mg dm ⁻³)	0,7	0,5	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,6	0,4	0,3	0,1	0,5
Cu ²⁺ (mg dm ⁻³)	0,9	1,3	4,6	4,6	1,9	2,0	3,7	4,3	1,7	1,7	3,8	3,6
Fe ²⁺ (mg dm ⁻³)	64	38,9	48,5	51,3	28,6	23,5	40,8	33,7	93,4	74,0	86,8	58,1
Mn ²⁺ (mg dm ⁻³)	5,9	9,4	10,9	26,9	3,1	6,6	10,8	21,2	3,3	9,1	13,2	27,4
Zn ²⁺ (mg dm ⁻³)	0,6	*	*	*	0,7	*	*	*	0,8	*	*	*
SB (cm _c dm ⁻³)	0,7	4,0	4,0	4,8	0,4	6,3	4,0	7,2	0,3	7,3	4,7	8,2
CTC-t(cm _c dm ⁻³)	1,4	4,1	4,3	4,9	1,4	6,4	4,3	7,3	1,6	7,4	5,0	8,3
CTC-T(cm _c dm ⁻³)	4,3	6,7	8,6	9,0	6,7	10,1	10,5	14,2	9,1	11,7	11,2	15,3
V (%)	16	61,2	46,5	53,3	6,5	63,4	38,1	50,7	3,3	63,3	42,0	53,6
MO (dag kg ⁻¹)	2,4	1,7	1,9	1,4	3,7	3,2	3,7	3,5	4,8	3,7	4,2	4,3

¹AR: amostra referência. ²DC: Depois da correção. ³AC: Após o cultivo. ⁴SC: sem cultivo.

Tabela 2. Caracterização dos atributos físicos e mineralógicos de um Latossolo Vermelho-Amarelo típico (LVA), Latossolo Vermelho Distrófico (LV1) e um Latossolo Vermelho Distroférico (LV2) da camada de 0-20 cm.

Característica	LVA	LV1	LV2
		Granulometria	
Areia (dag kg ⁻¹)	73,0	18,0	24,0
Silte (dag kg ⁻¹)	5,0	9,0	11,0
Argila (dag kg ⁻¹)	22,0	73,0	65,0
Dens. do solo (kg dm ⁻³)	1,2	1,0	1,0
		Mineralogia ¹	
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	95,1	137,6	129,8
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	97,4	203,9	319,1
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	36,2	53,9	171,8
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	6,2	11,2	22,0
P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	0,0	0,4	0,9
Fe _d (g kg ⁻¹)	10,8	44,5	101,6
Fe _o (g kg ⁻¹)	0,1	5,8	9,2
Caulinita (g kg ⁻¹)	752,0	535,6	292,7
Gibbsita (g kg ⁻¹)	63,0	202,3	358,8

¹Souza (2005)

A determinação das frações de Zn foi realizada de acordo com a metodologia de Shuman (1985) modificada e estão resumidas a seguir: *Zinco trocável (ZnTroc)*: 5,0 cm³ de terra fina seca ao ar foram agitados por 2 h com 20 ml de Mg(NO₃)₂ 1,0 M em um tubo de centrífuga de 50 ml e depois centrifugados por 10 minutos. O sobrenadante foi alocado em um tubo plástico e então foram adicionados 20 ml de água deionizada no tubo, agitado por mais 5 minutos e depois centrifugados por 10 minutos. *Zinco ligado à matéria orgânica (ZnMO)*: 10 ml de solução de NaClO 53 g l⁻¹, pH 8,5, foram adicionados ao solo remanescente da primeira extração. A amostra foi colocada para aquecer em banho-maria a 100°C por 30 minutos e centrifugada. O procedimento foi repetido por mais uma vez. Após a adição de 10 ml de água deionizada, a amostra foi agitada por 5 minutos e depois centrifugada. Os extratos foram combinados. O solo foi seco, moído e passado em peneira de 0,5 mm. *Zinco ligado aos óxidos de manganês (ZnMn)*: em 2,5 g de solo da fração anterior foram adicionados 25 ml de NH₂OH.HCl 0,1 M, pH 2,0, agitado por 30 minutos e depois centrifugado. O sobrenadante foi reservado e ao solo no tubo foram adicionados 25 ml de água deionizada, agitado por 5 minutos e descartado o sobrenadante. *Zinco ligado a óxido de ferro amorfo (ZnFeA)*: 25 ml de uma solução NH₂OH.HCl 0,25 M + HCl 0,25 M foram adicionados ao solo e, após aquecimento em banho-maria a 50°C por 30 minutos, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi reservado. A lavagem do solo foi semelhante ao processo anterior. *Zinco ligado a óxido de ferro cristalino (ZnFeC)*: 25 ml de uma solução (NH₄)₂C₂O₄ 0,2 M + H₂C₂O₄ 0,2 M, pH 3,0, foram adicionados ao solo e após aquecimento em banho-maria a 100°C por 30 minutos, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi reservado. *Zinco total (ZnT)*: 3 ml de HF + 9 ml de HNO₃ foram adicionados em 0,5 g de solo (partículas menores que 0,2 mm), sendo aquecidos por 10 minutos e resfriados por 15 minutos (USEPA, 1998). *Zinco residual (ZnRes)*: obtido pela diferença do ZnT e o somatório das

outras frações. Em todos os procedimentos do fracionamento sequencial de zinco, a velocidade do agitador horizontal foi de 200 rpm e o da centrífuga de 2000 rpm. Após a centrifugação das amostras, os sobrenadantes foram filtrados em papel de filtro Whatman 42. O zinco foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica. Determinou-se o somatório das frações ($Zn_{Troc} + Zn_{MO} + Zn_{Mn} + Zn_{FeA} + Zn_{FeC}$), a taxa de recuperação $[(\text{somatório das frações}/ZnT) \cdot 100]$ e o fator mobilidade de zinco: $\{[Zn_{Troc}/(Zn_{MO} + Zn_{Mn} + Zn_{FeA} + Zn_{FeC} + Zn_{Res})] \cdot 100\}$.

Para avaliar a dessorção de zinco foi utilizada a metodologia de Figueiredo et al. (2005), cuja solução extratora utilizada foi o $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. A taxa de dessorção foi calculada pela expressão: $[(\text{zinco dessorvido na dose X} - \text{zinco dessorvido no tratamento controle}) \cdot 100] / \text{dose aplicada}$, e a taxa de adsorção: $(100 - \text{taxa de dessorção})$. Os dados foram submetidos à análise de variância e testes de média, com o auxílio do programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2012).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fracionamento sequencial

A aplicação de doses de Zn nos solos promoveu incremento do nutriente em todas as frações químicas (Tabela 3), independente da fonte de Zn utilizada. Na amostra referência (AR) os teores de ZnT foram de 10,5 (LVA), 63,8 (LV1) e 49,2 $mg\ dm^{-3}$ (LV2). Estas diferenças certamente se devem ao material de origem de cada solo. Solos formados a partir de rochas máficas, como o LV1 e

LV2, tendem a apresentar teores mais elevados de nutrientes, enquanto que solos originários de granito-gnaiss são mais pobres (Valladares et al., 2009).

A maior quantidade de argila no solo tem relação direta com a taxa de adsorção de Zn (Han et al., 2011). A alta afinidade dos óxidos de ferro e alumínio em adsorver Zn reduz as perdas por lixiviação, entretanto, com o tempo de contato solo-Zn, as reações de adsorção tendem a diminuir a solubilidade do micronutriente (Antoniadis e Tsadilas, 2007; Zhao e Selim, 2010), o que reduz a quantidade disponível às plantas. Os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados por Shuman (1985) em solos com alto grau de intemperismo. Apenas para o LVA, o Zn presente na fração oxidica (ZnMn, ZnFeA e ZnFeC) teve uma contribuição significativa (41,4%) em relação ao ZnT, enquanto que nos demais solos esse percentual foi inferior a 10%. O Zn ligado às frações oxídicas e residuais indicam uma baixa disponibilidade do micronutriente.

Após dez dias da aplicação de Zn, todas as frações do micronutriente mostraram aumento (Tabela 3), porém, quando se comparou o percentual do Zn em cada fração em relação ao ZnT foi observado um incremento relativo do nutriente apenas nas frações ZnTroc e ZnMO. O enriquecimento de Zn nessas duas frações foi positivo para as plantas, uma vez que as ligações do micronutriente com os coloides minerais e orgânicos do solo inicialmente são considerados como de alta labilidade (Lair et al., 2007).

O maior incremento de Zn com o aumento das doses do nutriente para todas as classes de solo foi obtida na fração ZnMO, onde inicialmente os teores eram em média de $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ (amostra referência) e atingiram teores de $17,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (aplicação de 30 mg dm^{-3}) para o LV2. Essa tendência provavelmente está associada à grande quantidade de grupamentos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica que possuem uma maior afinidade pelo nutriente quando comparados aos coloides minerais (Saffari et al., 2010).

Tabela 3. Teores de zinco (mg dm^{-3}) nas frações trocável em (ZnTroc), ligado a matéria orgânica (ZnMO), aos óxidos de manganês (ZnMn), aos óxidos de ferro amorfo (ZnFeA), aos óxidos de ferro cristalino (ZnFeC), residual (ZnRes), total (ZnT) e imobilizado pelas plantas (ZnIm) em amostras de solos submetidos a aplicação de doses de zinco (mg dm^{-3}).

Dose	ZnTroc		ZnMO		ZnMn		ZnFeA		ZnFeC		ZnRes		ZnT
	Teor	(%) ¹	Teor	(%)	Teor	(%)	Teor	(%)	Teor	(%)	Teor	(%)	Teor
Latossolo Vermelho-Amarelo típico – LVA													
Amostra controle - sem correção do solo													
-	0,0	(0,4)	0,8	(7,4)	1,8	(17,1)	1,1	(10,8)	1,4	(13,5)	5,3	(50,8)	10,5
Antes do cultivo da soja – 10 dias após a aplicação de zinco													
0	0,1	(0,8)	1,0	(9,6)	2,1	(19,7)	1,3	(12,3)	1,6	(15,3)	4,4	(42,3)	10,5
5	1,6	(10,2)	3,6	(22,6)	2,3	(14,4)	1,3	(8,3)	1,7	(10,5)	5,4	(33,9)	15,9
10	3,2	(14,6)	7,0	(32,0)	2,6	(11,7)	1,4	(6,4)	1,9	(8,6)	5,8	(26,7)	21,8
20	6,4	(19,7)	11,1	(34,3)	3,1	(9,6)	1,5	(4,5)	2,3	(7,1)	8,1	(24,9)	32,4
30	9,8	(23,2)	15,0	(35,9)	3,4	(8,2)	1,5	(3,6)	2,5	(5,9)	9,7	(23,1)	41,9
Ausência de cultivo – 170 dias após a aplicação de zinco													
0	1,0	(9,6)	0,8	(7,3)	3,0	(28,3)	1,5	(14,1)	0,7	(6,6)	3,6	(34,1)	10,6
5	2,2	(13,9)	1,4	(9,1)	3,5	(22,8)	1,7	(10,8)	0,8	(4,9)	6,0	(38,6)	15,5
10	4,2	(20,3)	2,8	(13,7)	4,1	(20,0)	1,9	(9,1)	0,8	(3,9)	6,8	(33,1)	20,7
20	7,4	(23,2)	4,0	(12,4)	5,9	(18,3)	2,1	(6,4)	0,9	(2,7)	11,8	(36,9)	32,1
30	11,1	(26,4)	7,1	(17,1)	6,5	(15,6)	2,3	(5,6)	1,0	(2,3)	13,8	(33,0)	41,8
Após o cultivo da soja – 170 dias após a aplicação de zinco													
0	0,1	(2,5)	0,4	(8,5)	1,3	(27,2)	1,0	(20,3)	0,6	(12,3)	1,4	(29,2)	4,9
5	1,2	(15,8)	1,0	(13,4)	1,5	(20,6)	1,1	(14,6)	0,6	(8,8)	2,0	(26,9)	7,3
10	2,1	(20,5)	1,8	(17,2)	1,8	(17,0)	1,1	(10,8)	0,7	(6,9)	2,9	(27,7)	10,4
20	4,4	(28,1)	3,5	(21,9)	1,9	(12,1)	1,2	(7,7)	0,8	(5,0)	4,0	(25,2)	15,8
30	6,3	(29,6)	5,0	(23,1)	2,2	(10,1)	1,3	(6,3)	0,9	(4,2)	5,7	(26,7)	21,5
Latossolo Vermelho Distrófico – LV1													
Amostra controle - sem correção do solo													
-	0,9	(1,4)	1,2	(1,9)	1,8	(2,8)	1,1	(1,7)	1,4	(2,2)	57,3	(89,9)	63,8
Antes do cultivo da soja – 10 dias após a aplicação de zinco													
0	0,3	(0,5)	1,0	(1,5)	1,9	(2,9)	1,0	(1,6)	1,4	(2,2)	58,6	(91,3)	64,2
5	0,9	(1,4)	4,1	(5,9)	2,5	(3,5)	1,1	(1,6)	1,5	(2,2)	59,6	(85,5)	69,8
10	1,9	(2,4)	7,5	(9,8)	3,7	(4,8)	1,3	(1,7)	1,8	(2,4)	60,5	(78,9)	76,7
20	4,5	(5,2)	11,8	(13,6)	5,4	(6,2)	1,5	(1,7)	2,2	(2,5)	61,8	(70,9)	87,2
30	6,3	(6,5)	16,1	(16,7)	7,0	(7,2)	1,7	(1,8)	2,4	(2,5)	63,0	(65,3)	96,5
Ausência de cultivo – 170 dias após a aplicação de zinco													
0	0,4	(0,6)	1,2	(1,8)	1,8	(2,9)	0,9	(1,5)	0,3	(0,4)	59,8	(92,8)	64,5
5	1,4	(2,0)	3,3	(4,7)	2,6	(3,7)	1,1	(1,6)	0,3	(0,5)	61,3	(87,4)	70,1
10	2,4	(3,1)	5,7	(7,4)	4,0	(5,1)	1,2	(1,6)	0,4	(0,5)	63,3	(82,3)	76,9
20	5,6	(6,4)	11,0	(12,5)	4,9	(5,5)	1,4	(1,6)	0,5	(0,6)	64,5	(73,4)	87,9
30	8,3	(8,5)	15,0	(15,5)	5,6	(5,8)	1,6	(1,6)	0,6	(0,6)	65,7	(68,0)	96,7

Após o cultivo da soja – 170 dias após a aplicação de zinco													
0	0,3	(0,5)	0,3	(0,6)	1,4	(2,5)	0,8	(1,5)	0,4	(0,8)	52,1	(94,1)	55,3
5	1,1	(1,8)	2,2	(3,7)	1,8	(3,0)	1,0	(1,7)	0,4	(0,7)	52,7	(89,1)	59,1
10	1,9	(3,0)	4,1	(6,4)	2,3	(3,6)	1,1	(1,7)	0,5	(0,7)	54,3	(84,6)	64,2
20	4,6	(6,3)	9,2	(12,4)	2,9	(4,0)	1,2	(1,7)	0,5	(0,7)	55,2	(75,0)	73,6
30	8,0	(9,8)	12,4	(15,1)	3,6	(4,4)	1,4	(1,7)	0,5	(0,6)	56,1	(68,4)	82,1
Latosolo Vermelho Distroférico – LV2													
Amostra controle - sem correção do solo													
-	0,1	(0,1)	1,1	(2,3)	3,1	(6,2)	1,3	(2,6)	1,2	(2,4)	42,5	(86,3)	49,2
Antes do cultivo da soja – 10 dias após a aplicação de zinco													
0	0,4	(0,8)	1,3	(2,6)	3,2	(6,3)	1,2	(2,3)	1,5	(3,0)	42,9	(85,0)	50,4
5	1,0	(1,8)	5,2	(9,2)	3,5	(6,2)	1,4	(2,4)	1,6	(2,8)	43,7	(77,5)	56,4
10	1,6	(2,6)	9,1	(14,6)	3,9	(6,2)	1,6	(2,6)	1,7	(2,7)	44,4	(71,3)	62,3
20	3,5	(4,9)	13,4	(18,7)	5,0	(7,0)	1,8	(2,5)	1,8	(2,6)	46,2	(64,4)	71,7
30	6,1	(7,4)	17,2	(20,9)	6,4	(7,8)	2,1	(2,6)	2,1	(2,5)	48,4	(58,8)	82,4
Ausência de cultivo – 170 dias após a aplicação de zinco													
0	1,0	(2,0)	0,8	(1,5)	3,1	(6,1)	1,5	(3,0)	0,7	(1,4)	43,6	(85,9)	50,8
5	1,5	(2,7)	2,1	(3,8)	3,9	(7,1)	2,6	(4,8)	0,9	(1,6)	44,1	(80,0)	55,1
10	2,1	(3,4)	3,3	(5,5)	5,1	(8,4)	3,1	(5,1)	1,0	(1,7)	45,9	(75,8)	60,6
20	4,1	(5,6)	6,5	(9,1)	7,0	(9,7)	4,3	(6,0)	1,1	(1,6)	48,9	(68,0)	71,9
30	5,8	(7,1)	9,2	(11,3)	9,4	(11,5)	5,5	(6,7)	1,3	(1,6)	50,3	(61,7)	81,5
Após o cultivo da soja – 170 dias após a aplicação de zinco													
0	0,1	(0,2)	0,5	(1,3)	1,2	(2,9)	0,7	(1,8)	0,6	(1,4)	37,8	(92,4)	40,9
5	1,2	(2,6)	1,7	(3,8)	1,5	(3,3)	0,8	(1,8)	0,6	(1,4)	38,9	(87,0)	44,7
10	2,1	(4,3)	3,5	(7,2)	1,8	(3,7)	1,0	(2,0)	0,7	(1,5)	39,9	(81,4)	49,1
20	4,2	(7,3)	5,9	(10,4)	2,4	(4,1)	1,1	(2,0)	0,9	(1,5)	42,8	(74,7)	57,2
30	6,6	(10,1)	9,2	(14,0)	2,8	(4,3)	1,5	(2,3)	1,0	(1,5)	44,5	(67,8)	65,6

¹(%) em relação ao ZnT.

Para o ZnRes houve um incremento em relação as doses aplicadas em todos os solos, porém, a percentagem em relação ao ZnT foi reduzida (Tabela 3), indicando que imediatamente após a aplicação de Zn, o nutriente tende a permanecer nas frações de maior labilidade, conforme também observado por Achiba et al. (2010) e Saffari et al. (2010). Nascimento et al. (2002) concluíram que o tempo de incubação favoreceu mais as formas de baixíssima disponibilidade de Zn as plantas, em razão da adsorção específica que é inversamente proporcional a cristalinidade dos óxidos (Shuman, 1985).

Quando se comparam os teores de Zn aos 170 dias com os valores obtidos antes do cultivo das plantas (dez dias após o período de incubação com Zn) verifica-se uma redução de todas as frações de Zn nos três solos, exceto para o ZnTroc nos LV1 e LV2. O ZnMO foi a fração que apresentou a maior perda relativa, com uma redução média de aproximadamente 70%, 25% e 50% para o LVA, LV1 e LV2, respectivamente. Na literatura, os trabalhos de fracionamento sequencial de zinco foram realizados sem o cultivo de plantas (Nascimento et al., 2002; Han et al., 2011; Zhao e Selim, 2010). O estudo comparativo na ausência e presença de espécies vegetais ainda foi pouco explorado. No entanto, durante o crescimento e desenvolvimento das plantas, a liberação de exudatos radiculares (Moreira e Siqueira, 2006) promove acidificação do solo e a liberação de Zn das frações de menor labilidade. A fração que apresentou a maior redução foi o ZnT, enquanto que os teores encontrados de ZnTroc praticamente permaneceram inalterados.

No caso dos solos LV1 e LV2, a maior parte do Zn foi encontrada na fração ZnRes, assim como no estudo de Achiba et al. (2010). Tanto na ausência como na presença de plantas, após 170 dias, os teores de ZnTroc permaneceram elevados. As possíveis causas podem estar ligadas a acidificação e a solubilização de fosfatos, carbonatos e hidróxidos de Zn (Valladares et al., 2009).

A diferença dos teores de Zn nas frações de cada solo tem relação direta com a sua constituição mineralógica (Han et al., 2011). O LVA é o solo com menor teor de argila (Tabela 2), o que explica sua menor reserva de ZnRes e maiores teores de ZnTr e ZnMO. Enquanto nos demais solos com elevados teores de argila, o Zn permanece em formas menos solúveis. A diferença para as frações de Zn no LV1 e LV2 estão relacionadas com os teores de óxidos de ferro e de manganês nesses solos (Tabela 2).

3.2 Somatório das frações (ΣZ_n), taxa de recuperação (TR) e fator de mobilidade (FM)

Os solos e as doses de Zn influenciaram o ΣZ_n , a TR e o FM (Tabela 4), independente da fonte do nutriente utilizada. Na amostra referência (AR), o ΣZ_n , a TR e o FM foram baixos em todos os solos, exceto a TR para o LVA. O ΣZ_n foi semelhante nos diferentes solos, porém, a maior TR foi observada no LVA (57,7%), seguida do LV2 (15,0%) e do LV1 (8,7%), sendo que com o aumento das doses do nutriente, o incremento relativo foi maior nos últimos.

O FM foi superior no LVA, com um valor de 30,4% na dose de 30 mg dm⁻³ e de 7,0 e 8,0% para o LV1 e LV2, respectivamente. Houve acentuada redução do ΣZ_n após o cultivo de plantas de soja e não houve alterações significativas neste somatório na ausência das plantas, indicando que as plantas de soja absorveram o Zn do solo, porém com o aumento da acidez ativa do solo (Tabela 1) houve a solubilização de parte do Zn da fração ZnRes (Tabela 3), restabelecendo o equilíbrio do Zn no solo. Para a TR, as frações de Zn apresentaram comportamento diferente nos solos antes e após o cultivo de plantas de soja.

As frações de Zn no solo LVA apresentaram uma tendência de redução das frações de Zn na ausência de plantas. Para o LV1 não houve diferença entre as amostras de solo coletadas antes e depois do cultivo de plantas, apenas incremento proporcional do índice em relação às doses de Zn aplicadas. No LV2, a TR foi reduzida com o maior tempo de incubação (170 dias) e com o cultivo de plantas de soja. O FM aumentou em função das doses, do tempo de incubação e do cultivo de plantas de soja.

O ΣZ_n é um indicativo do total de Zn no solo que pode contribuir para a nutrição vegetal. Assim o aumento da aplicação do micronutriente via fertilizante contribuiu com o aumento da disponibilidade total do nutriente no

solo. Porém, o comportamento do Zn depende das características de cada solo, especialmente das mineralógicas e químicas (Han et al., 2011). A maior TR de zinco no LVA pode estar associada à menor quantidade de sítios de adsorção e com menor probabilidade de retenção pelos colóides do solo.

Tabela 4. Somatórios das frações (ΣZ_n), taxa de recuperação (TR) e fator mobilidade (FM) de zinco em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho Distrófico (LV1) e Latossolo Vermelho Distroférico (LV2) submetidos à aplicação de doses de zinco.

Dose de Zn	-----LVA-----			-----LV1-----			-----LV2-----		
	ΣZ_n mg dm ⁻³	TR -----%-----	FM	ΣZ_n mg dm ⁻³	TR -----%-----	FM	ΣZ_n mg dm ⁻³	TR -----%-----	FM
Amostra controle - sem correção do solo									
-	5,2	49,2	0,4	6,5	10,1	1,4	6,7	13,7	0,1
Antes do cultivo da soja – 10 dias após a aplicação de zinco									
0	6,0	57,7	0,8	5,6	8,7	0,5	7,6	15,0	0,8
5	10,5	66,1	11,4	10,1	14,5	1,4	12,7	22,5	1,9
10	16,0	73,3	17,1	16,2	21,1	2,5	17,9	28,7	2,6
20	24,3	75,1	24,6	25,4	29,1	5,5	25,5	35,6	5,1
30	32,2	76,9	30,4	33,5	34,7	7,0	33,9	41,2	8,0
Ausência de cultivo – 170 dias após a aplicação de zinco									
0	7,0	65,9	10,7	4,7	7,2	0,6	7,2	14,1	2,1
5	9,5	61,4	16,2	8,8	12,6	2,1	11,0	20,0	2,8
10	13,8	66,9	25,5	13,6	17,7	3,2	14,7	24,2	3,6
20	20,2	63,1	30,4	23,4	26,6	6,8	23,0	32,0	6,0
30	28,0	67,0	36,1	31,0	32,0	9,3	31,2	38,3	7,6
Após o cultivo da soja – 170 dias após a aplicação de zinco									
0	3,5	70,8	2,5	3,3	5,9	0,5	3,1	7,6	0,2
5	5,3	73,1	18,8	6,5	10,9	1,9	5,8	13,0	2,7
10	7,5	72,3	25,9	9,9	15,4	3,1	9,1	18,6	4,5
20	11,8	74,8	39,3	18,4	25,0	6,7	14,5	25,3	7,9
30	15,7	73,3	42,2	26,0	31,6	10,8	21,1	32,3	11,3

Nos LV1 e LV2, os teores de Al₂O₃ e Fe₂O₃ (Tabela 2) foram superiores aos do LVA, o que permitiu a maior adsorção de Zn pelo solo. Assim, com elevados teores de óxidos no solo houve maior adsorção do Zn no solo (Zhao e Selim, 2010). Covelo et al. (2007) observaram que em solos menos

intemperizados, os teores dessorvidos são maiores que o de solos mais argilosos. O FM também aumentou de acordo com a adição de Zn. Assim, a saturação do nutriente nas cargas do solo permitiu que este ficasse em formas mais lábeis no solo.

Com o maior tempo de incubação das amostras de solo houve uma sensível redução da TR, porém sem afetar o $\sum Zn$. A transformação das reações monodentadas para as bidentadas (Achiba et al., 2010) pode ser o principal mecanismo dessa redução. Em condições de solo ácido, o Zn se encontra fracamente adsorvido, o que favorece a sua maior mobilidade (Behera et al., 2010). Dentre os cátions, o Zn possui maior mobilidade por ter uma menor taxa de adsorção do que os demais íons (Echeverria et al., 1998).

3.3 Dessorção

A dessorção foi influenciada pelas doses e também foi diferente nas amostras de solos coletadas antes e depois do cultivo de plantas (Tabela 5). Com aumento das doses de Zn houve um gradativo aumento da dessorção do micronutriente nas amostras de solo. Na ausência de cultivo, a dessorção foi reduzida, porém com a presença de plantas de soja, a dessorção foi maior, com destaque para o LVA, enquanto nos demais solos o aumento foi menos acentuado. O aumento da acidez do solo (Tabela 1) promoveu a solubilização de precipitados que continham Zn e com isso houve o aumento das frações mais disponíveis às plantas (Han et al. 2011).

Após 170 dias da aplicação de Zn nas amostras de solo onde não foram cultivadas as plantas de soja foi observado um aumento percentual de Zn dessorvido para todos os solos em função da dose aplicada. O aumento da disponibilidade de Zn está ligado a redução dos sítios de adsorção do solo (Han et al., 2011), mas com o tempo de incubação (Behera et al., 2010), houve

migração do Zn de formas mais lábeis para menos lábeis (Tabela 3), o que torna o Zn menos dessorvido.

Tabela 5. Dessorção de zinco (mg dm^{-3}) em amostras de solos submetidas a aplicação de doses de zinco.

Dose	Latossolo Vermelho- Amarelo típico	Latossolo Vermelho Distrófico	Latossolo Vermelho Distroférico
	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)
Antes do cultivo da soja – 10 dias após a aplicação de zinco			
5	1,5 (30,0)	1,0 (19,5)	0,8 (15,4)
10	3,4 (34,3)	2,4 (23,9)	1,6 (15,6)
20	8,1 (40,6)	5,6 (28,0)	3,2 (15,9)
30	13,7 (45,7)	9,8 (32,6)	5,7 (18,9)
Ausência de cultivo – 170 dias após a aplicação de zinco			
5	1,5 (30,1)	1,0 (19,5)	0,9 (17,3)
10	2,9 (29,3)	2,3 (23,3)	2,0 (19,9)
20	7,2 (35,8)	5,3 (26,6)	4,7 (23,7)
30	11,6 (38,8)	8,7 (29,0)	7,3 (24,2)
Após o cultivo da soja – 170 dias após a aplicação de zinco			
5	1,3 (65,0)	1,0 (31,3)	1,1 (37,9)
10	2,8 (66,7)	2,5 (39,7)	2,4 (38,1)
20	6,4 (71,1)	6,1 (40,1)	5,6 (37,3)
30	10,7 (70,9)	9,3 (38,1)	9,2 (40,5)

A dessorção decresceu no sentido LVA, LV1 e LV2, com diferença estatística ($p < 0,05$). Com o aumento do tempo de incubação no LVA e LV1, principalmente na presença de plantas, visto que no LV2 a dessorção aumenta aos 170 dias principalmente quando as plantas são cultivadas, resultado semelhante ao estudo de Nascimento et al. (2002). Além disso, também pode ser observado pelo fracionamento sequencial (Tabela 3) que os teores de Zn são maiores nas frações de alta labilidade (ZnTroc e ZnMO). A dessorção é dependente das características do solo, do metal e do tempo de incubação (Antoniadis e Tsadilas, 2007; Behera et al., 2010). Teores de gibbsita, hematita e goetita maiores nos solos (LV1 e LV2) (Tabela 1) permitiram a retenção de

zinco com maior energia de ligação (Zhao e Selim, 2010) e isso dificulta a sua dessorção, o contrário do que foi observado no estudo de Covelo et al. (2007), com solos com elevados teores de esmectita e vermiculita. Teores elevados de fosfatos, silicatos e óxidos permitiriam uma menor dessorção do Zn (Zhao e Selim, 2010).

4 CONCLUSÕES

O fracionamento sequencial e a dessorção de Zn permitiram prever a disponibilidade do nutriente no solo.

Dentre as frações avaliadas, a matéria orgânica foi a principal responsável pela retenção inicial de Zn logo após a aplicação de fertilizantes e o tempo de incubação, bem como a presença de plantas de soja, alteraram fortemente as frações de Zn.

A dessorção de Zn foi influenciada pelo tempo de incubação, doses de Zn, características dos solos e pela presença de plantas de soja.

REFERÊNCIAS

ACHIBA, W.B.; LAKHDAR, A.; GABTENI, N.; LAING, G.D.; VERLO, M.; BOECKX, P.; CLEEMPUT, O.V.; JEDIDI, N.; GALLALI, T. Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid compost. **Journals of Hazardous Materials**, v. 176, n.1, p. 99-108, 2010.

ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel and zinc mono-and multimetal systems. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 11, p. 2375-2380, 2007.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 977-985, 2005.

BEHERA, S.K.; SINGH, M.V.; SINGH, K.N.; TODWAL, S. Distribution variability of total and extractable zinc in cultivated acid soils of India and their relationship with some selected soil properties. **Geoderma**, v. 162, n. 3, p. 242-250, 2011.

CARDOSO, F.R. **Fontes e doses de zinco na nutrição e produção de feijão comum e mamona em consórcio**. Dissertação: Universidade Estadual de Goiás, Anápolis/GO. 43 f. 2012.

COVELO, E.F.; VEJA, F.A.; ANDRADE, M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v. 40, n. 1, p. 308-315, 2007.

ECHEVERRIA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J.J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v. 101, n. 2, p. 275-284, 1998.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solo. SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.V.; LUMBREARAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. (eds.). 3ª ed., Brasília, DF, 2013. 353p.

FANGUEIRO, D.; BERMOND, A.; SANTOS, E.; CARAPUÇA, H.; DUARTE, A. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. **Talanta**, v. 12, p. 844-857, 2005.

FERREIRA, D.F. Sisvar: a computer statistic analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, 2012.

GALRÃO, E.Z. Micronutrientes. In: SOUSA, D.M.G.; LOBATO, E. (Ed.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Planaltina: Embrapa Cerrados, p. 185-226, 2004.

HAN, X.; LI, X.; UREN, N.; TANG, C. Zinc fractions and availability to soybeans in represent soils of Northeast China. **Journal Soils & Sediments**, v. 11, p. 596-606, 2011.

KABALA, C.; SING, B.R. **Jounal Environment Quality**, v.30, p. 485, 2001.

KUTMAN, U.B.; YILDIS, B; OZTURK, L.; CAKMAK, I. Biofortification of durum wheat with through soil and foliar applications of nitrogen. **Cereal Chemistry**, v. 87, n.1, p. 1-9, 2010.

LAIR, G.J.; GERZABEK, M.H.; HABERHAUER, G. retention of cooper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 6, p. 1145-1154, 2007.

LIU, C.L.; CHANG, T.W.; WANG, M.K.; HUANG, C.H. Transport of cadmium, nickel and zinc in Taoyuan red soil using onde-dimensional convective-dispersive model. **Geoderma**, v.131, n.1, p.181-189, 2006.

MOREIRA, F.M. de S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2.ed. atual. e ampl. Lavras: Ufla, 2006. 729p.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; NEVES, J.C.L.; MELÍCIO, A.C.F.C. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n. 4, p.599-606, 2002.

SAFFARI, M.; YASREBI, J.Y.; KARIMJAN, N.; SHAN, X.Q. Evaluation of three sequential methods for fractionation of zinc in calcareous and acidic soils. **Research Journal of Biological Sciences**, v. 4, n. 7, p. 848-857, 2009.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, v. 140, p. 11-22, 1985.

SINGH, D.; MCLAREN, R.G.; CAMERON, K.C. Zinc sorption-desorption by soils effect of concentration and length of contact period. **Geoderma**, v. 137, n.1, p. 117-125, 2006.

SIPOS, P.; NÉMETH, T.; KIS, V.K.; MOHAI, I. Sorption of copper, zinc and lead soil mineral phases. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 461-469, 2008.

SOUZA, R. F. **Dinâmica de fósforo sob influência da calagem e adubação orgânica, cultivados com feijoeiro**. 2005. 141p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluation solid wast physical and chemical methods: microwave assisted acid digest of sediment, sludges, soils and oils, SW-846**, Washington, USA, Government Printing Office, 1998. P. 1-20.

VALLADARES, G.S.; SANTOS, G.C.G.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A. FERRERO, J.P. Zinco total e disponível em amostras de perfis de solos do estado de São Paulo. **Bragantia**, v. 68, n. 4, p. 1105-1114, 2009.

ZHAO, K.; SELIM, H.M. Adsorption-desorption kinetics of Zn in soils: influence of phosphate. **Soil Science**, v. 175, n. 4, p. 145-153, 2010.

(VERSÃO PRELIMINAR)

**ARTIGO 2 Zinc biofortification of soybeans as affected by zn fertilizers
in tropical soils**

Maykom Ferreira Inocencio¹, Antonio Eduardo Furtini Neto¹, Luiz Roberto
Guimarães Guilherme¹ and Silvio Júnio Ramos²

¹ *Soil Science Department, Federal University of Lavras, Lavras-MG, Brazil*

² *Vale Institute of Technology, Belo Horizonte, Brazil*

Corresponding author:

Dr. Silvio Júnio Ramos, Vale Institute of Technology, Belo Horizonte-MG,
30140-130, Brazil

phone: + 55 35 9869 2909, phone/fax: + 55 35 3829-1000, e-mail:

silvio.ramos@vale.com

Artigo submetido a revista: "*Journal of Plant Nutrition and Soil Science*"

ABSTRACT

Agronomic biofortification is a promising tool for improving the nutritional value of crops. This study evaluated zinc (Zn) biofortification and other nutritional traits of soybean seeds following the application of different Zn fertilizers in oxidic soils. The experiments were disposed in a completely randomized design in a 2x3x5 factorial scheme in greenhouse, with two different soils (clayey and sandy), three Zn sources (ZnO, ZnSO₄, and ZnCO₃), and five Zn rates (0, 5, 10, 20 and 30 mg/kg), with five replicates. Irrespectively of the source, our results indicate that for both soils Zn application resulted in greater plant height, better shoot dry matter and seed yield, especially for ZnSO₄ in the clayey soil. The highest Zn application rate (30 mg/kg) increased the concentration of tryptophan, protein, and oil in soybean seeds by 30%, 23%, and 15%, respectively, when compared to non-treated plants (without Zn supply). We conclude that the agronomic biofortification with Zn in soybeans can improve the nutritive quality of seeds, enhancing not only Zn, but also protein and oil contents.

Keywords: Agronomic biofortification, zinc accumulation, tryptophan, *Glycine max*.

1 INTRODUCTION

Zinc (Zn) deficiency occurs in most cultivated soils in the world. As a result, food production with low levels of this element is a worldwide concern (*Cakmak, 2008*). Moreover, Zn deficiency is estimated to affect about one-third of world population (*Hotz and Brown, 2004*). In Brazil, the situation is similar to what happens in other countries, and eating food with low levels of Zn is worrisome (*Mackenzie et al., 2007*). Data from a national population survey indicate that at least one out of every five Brazilian ingests less than the recommended daily intake (RDI) of zinc (*IBGE, 2011*).

Increasing Zn concentration in the edible parts of plants by agronomic biofortification has been shown to be an efficient and economical tool to decrease the shortage of Zn in world population (*Cakmak, 2008; Germ et al., 2013*). Under such circumstances, food crops such as soybeans, rice, beans, corn, and wheat, which are consumed by almost the entire world population, are strategic for studies on agronomic biofortification, and soybean seeds have innumerable uses in the food and feed industry. In fact, soybeans consumption has been growing over the years, due to the high nutritional quality of soybean-based products as a source of protein, vitamins, and micronutrients (*Omoni and Aluko, 2005*).

The Zn concentration in agricultural crops is largely dependent on Zn availability in soils. In Brazil, most soils are highly weathered, with small amounts of essential nutrients for plant growth, and Zn is considered the most frequent limiting micronutrient for crops development (*Lopes and Cox, 1977; Vendrame et al., 2007*).

Several studies show that applying Zn fertilizers is an effective tool to increase Zn content in food and feed products (*Yilmaz et al., 1997; Germ et al., 2013*). However, in most studies the main source of Zn tested was Zn sulphate –

ZnSO₄ (Cakmak, 2008). Other sources such as oxide and carbonate of Zn or oxide/sulphate mixtures are still poorly studied and may be interesting alternatives for agronomical biofortification (Grzebisz et al., 2008).

Thus, in the present work the effect of different Zn fertilizers applied in oxidic soils on plant growth, seed yield, levels of Zn and others micronutrients (Cu, Fe and Mn), tryptophan, protein and oil in soybean seeds has been studied.

2 MATERIAL AND METHODS

Soils samples were taken from the 0-0.20 m layer of two Oxisols, called clayey and sandy soils. After air drying, soil samples were sieved to 2 mm for physical and chemical analyses following *Embrapa* (1997). The results of soils characterization, before zinc application, are shown in Table 1. The experiments were carried out under greenhouse conditions at the Soil Science Department of Federal University of Lavras, Brazil, in a completely randomized design in a 2×3×5 factorial scheme: two different soils (clayey and sandy soils), three Zn fertilizers (ZnO, ZnSO₄, and ZnCO₃), and five Zn rates (0, 5, 10, 20 and 30 mg/kg), with five replicates. Both soils were limed to raise the base saturation to 60% using quicklime with 38.8% CaO and 13.4% MgO. After incubation for 30 days with soil moisture close to 60% of total pore volume (TPV), Zn fertilizers were applied, and five soybean seeds (cv. Monsoy 6001) were sown per pot. Seedlings were thinned to three plants per pot one week after emergence.

Soybean plants were grown in pots containing 5 kg of soil and each pot received macronutrient fertilizer containing 100 mg N, 200 mg P [(NH₄)₃PO₄ - 60% - P₂O₅ and 11% - N], 37,5 mg Mg, 50 mg S (MgSO₄.7H₂O), 0.5 mg B (H₃BO₃), 1,5 mg Cu (CuSO₄.5H₂O), 5 mg Mn (MnSO₄.H₂O) and 0.1 mg Mo (Na₂MoO₄.2H₂O), per dm⁻³ of soil. After 20, 35 e 50 days of the sowing was applied 150 mg K (KCl), 36 mg S, 30 mg Mg (MgSO₄.7H₂O), 0.5 mg de B

(H_3BO_3), 1.5 mg Cu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and 5.0 mg dm^{-3} de Mn ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) per kg soil. Also after 20 days was applied 200 mg P and 100 mg N [$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ - 60% - P_2O_5 and 11% - N], and 200 mg N (NH_4NO_3) after 35 e 50 days of sowing, per kg of soil.

Phytosanitary control with insecticide application to control the *Diabrotica speciosa* and *Aphis glycines*. Using Methamidophos[®] in dose 1 ml L⁻¹. To *Erysiphe diffusa* used Cercobin[®] a dose 0.7 g L⁻¹.

Table 1

Plants were harvested after 160 days of Zn treatment. Next, leaves, stem, and seeds were washed under deionized running water and oven-dried at 65-70°C and after the biomass was evaluated. Subsequently, dried tissues (approximately 200 mg) were weighed and acid-digested in 2.0 mL of HNO_3 with 2.0 mL of HClO_4 at 120 °C for 1 h in tubers and then at 220 °C until HClO_4 fumes were observed. Total macronutrients and micronutrients (including Zn) contents were determined by atomic absorption spectrophotometer (PerkinElmer Inc., San Jose, USA). Standard reference materials from the Institute for Reference Materials and Measurements and from the National Institute of Standards & Technology were used to validate the accuracy of the analytical results obtained. Blank and certified reference samples were analyzed along with every batch of digestion. The samples were prepared and analyzed following a rigid quality assurance/quality control (QA/QC) program to ensure accurate and reliable analytical data.

Tryptophan content was determined according to Nurit et al. (2009). Shortly, flour hydrolysate (obtained by overnight digestion with papain solution at 65°C) was added to 3 mL reagent containing Fe^{3+} (1 g FeCl_3 dissolved in 50 mL of 3.5 mol/L H_2SO_4), 15 mol/L H_2SO_4 and 0.1 mol/L glyoxylic acid. After

incubation at 65°C for 30 min, absorption was measured at 560 nm. Tryptophan content was calculated using a standard (calibration) curve, developed with known amounts of tryptophan, ranging from 0 to 30 µg mol/L. The protein content in the seed extracts was determined by the method described by *Bradford* (1976) using bovine serum albumin (96%, Sigma Chemical Co, St. Louis, MO, USA), as standard. For the determination of total lipids (oil), Soxhlet extractor and petroleum ether as solvent were used according to the procedure described by the Adolfo Lutz Institute Analytical Rules (*IAL*, 1985), with a 6h reflux. Four subsamples of 2 g soybean flour from seed samples from each repetition were used. Results were expressed as extracted oil percentage.

All data were subjected to a simple ANOVA at 95% confidence, using Sisvar 4.6 software (Ferreira, 2012) and the graphs were done on Sigma Plot Program (version 12.0).

3 RESULTS AND DISCUSSION

Depending on the Zn source and the soil, different responses of the soybean plants in terms of plant height, shoot growth, seed yield, and Zn concentration in seeds were observed ($P < 0.05$, Figure 1). In the sandy soil, no significant differences in plant height, shoot dry matter, seed yield, and total Zn concentration in seeds were observed among Zn fertilizers. However, in the clayey soil, zinc sulfate was more effective on plant growth, seed yield, and Zn concentration in seed (Figure 1). This effect is probably related to a smaller effect of soil phosphorus (P) on Zn uptake in the clayey soil, compared with the sandy one, which resulted in soybean plants absorbing more Zn in the clayey soil. It is noteworthy that P is the most important element interfering on zinc uptake by plants (*Mousavi*, 2011). Yet, since sulfate is a soluble source of Zn and most agricultural soils in Brazil are highly weathered, with high levels of

clay and also high P fixation capacities (Lopes et al., 2012), we would expect a low antagonistic effect of P on Zn uptake. In fact, this effect was noted for the clayey soil, suggesting that soybean plants were more effective on absorbing the applied Zn, especially from sulfate (Figure 1).

Figure 1

To investigate the capacity of soybean plants in accumulating Zn and the effect of different fertilizers of Zn on its accumulation, we examined the total Zn levels in seeds. Whenever soybean plants were exposed to different Zn sources and soil, seeds presented different levels of Zn (Figure 1G and H). In the current study, the total Zn levels in seed showed difference between soil, and the total Zn accumulation in seeds was higher when plants were treated with zinc sulfate in clayey soil. At the highest Zn level supplied (30 mg/kg) there was observed an average increase in Zn concentration of soybean seeds of 48% for sandy soil, and 18%, 35% and 50%, when Zn was supplied as ZnO, ZnSO₄ and ZnCO₃, respectively for clayed soil. The present study indicates that Zn content in soybean seeds can be effectively enhanced by Zn application.

In order to investigate the influence of Zn sources to the balance of other nutrients in the soybean plants, we have evaluated the levels of macronutrients (P, K, Ca, Mg, and S) and micronutrients (Cu, Fe and Mn). For the treatments, no significant differences or misbalances were observed in the content of macronutrients for the Zn-treated plants compared to the non-treated ones. The effects of sources and Zn application rates on micronutrients accumulation in soybean seeds are shown in Figure 2. In general, the application of Zn fertilizers increased the content of other micronutrients in soybean seeds, especially when soybean was grown in clayey soil. In the present experiment, the antagonist effect has not been observed on micronutrient levels. A possible explanation of

such results might be the fertilization with micronutrients after 50 days from planting.

Figure 2

Tryptophan concentration in soybean seeds levels are summarized in Figure 3A and B. The data indicates an increase in the levels of tryptophan for all Zn fertilizers and soils, especially when ZnSO₄ was applied to clayey-soil. In this case, a general correlation between tryptophan levels and plant height was observed in soybean plants ($r = 0.97$, $P < 0.05$), confirming the well-known effect of Zn in the synthesis of tryptophan, precursor of indole-3-acetic acid (*Brown et al., 1993; Broadley et al., 2007*). Still in the study, the increase of plant height in response to Zn rates could be due the increase of tryptophan levels and the activation of indole-3-acetic acid, promoting the elongation of stem in soybean plants.

Soybean seeds are one of the major food source for human and livestock (*Sato et al., 2012*). Soybean oil is considered a good source of oleic and linoleic acid (*Lokuruka, 2010*) and also a good source of vitamin E and used to biofuel production (*Lapuerta et al., 2013*). The study also demonstrated that the application of Zn has increased the seed protein content compared with the untreated control (Figure 3C and D). Zinc is component of RNA-polimerase, a constituinte of ribosome regulator RNase (*Taiz and Zeiger, 2004*).

The effects of Zn fertilizers on oil content in soybean seeds are shown in Figure 3E and F. An average of 15% increase of oil content in soybean seeds was observed for all zinc fertilizers for both soils. These results indicate that soybean presents positive response for oil production in response to Zn treatment. The increasing trend in oil content of soybean may be a consequence of zinc activating the enzymes which are in turn responsible for oil synthesis

(Tisdale et al., 1985). Regarding the oil content in the present study, the values encountered by the analyses of soybean seeds are close to those reported for other soybean cultivars (Vasconcelos et al., 1997).

Figure 3

Irrespective of the fertilizer, our results indicate that for both soils, Zn application resulted in greater plant height, better shoot dry matter and seed yield, especially for ZnSO₄ in the clayey soil. The highest Zn application rate (30 mg/kg) increased the concentration of tryptophan, protein, and oil in soybean seeds by 30%, 23%, and 15%, respectively, when compared to non-treated plants (without Zn supply).

4 CONCLUSIONS

We conclude that the agronomic biofortification with Zn in soybean can improve the nutritive quality of seed, enhancing not only Zn, but also protein and oil contents.

Zinc application promoted an improving of nutritional quality of grains of soybean.

5 ACKNOWLEDGMENTS

M.F.I. thanks Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for granting the doctorate scholarships (regular and sandwich program). The authors are grateful to João Moraes (International Zinc Association) and Leticia Oliveira (Federal University of Lavras) for

proofreading the manuscript and assisting with some analyses and to CNPq and FAPEMIG for financial support.

REFERENCES

- Bradford M.M.* (1976): A rapid and sensitive method for quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.*, 72: 248-254.
- Broadley, M., White, P.J., Hammond, J.P., Zelko I., Lux, A.* (2007): Zinc in plants. *New Phytol.*, 173: 677-702.
- Brown, P.H., Cakmak, I., Zhang, Q.* (1993): Form and function of zinc in plants. In: Ronson A.D. (Ed). *Zinc in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 90-106.
- Cakmak, I.* (2008): Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? *Plant and Soil*, 302: 1-17.
- Embrapa* (1997): Manual of methods for soil analysis. Embrapa, Rio de Janeiro. (In Portuguese)
- Ferreira, D.F.* Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciênc. Agrotec.*, v. 35, 2012.
- Germ, M., Pongrac, P., Regvar, M., Vogel-Kikus, K., Stibilj, V., Jacimovic, R., Kreft, I.* (2013): Impact of double Zn and Se biofortification of wheat plants on the element concentrations in the grain. *Plant, Soil and Environ.*, 59: 316-321.
- Grzebisz, W., Wrońska, M., Diatta, J.B., Dullin, P.* (2008): Effect of zinc foliar application at early stages of maize growth on patterns of nutrients and dry matter accumulation by the canopy. Part I: Zinc uptake patterns and its redistribution among maize organs. *J. Element.*, 13: 17-28.
- Hotz, C., Brown, K.H.* (2004): Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control. *Food and Nutrition Bulletin*, 25: S91-S204.
- IAL* (1985): Chemical and physical methods for food analysis. Analytical Standards, 3 Ed, São Paulo. 533p. (In Portuguese)

- IBGE (2011): Household Budget Survey 2008-2009: analysis of dietary intake staff in Brazil. IBGE, Rio de Janeiro. (In Portuguese)
- Lapuerta, M., Rodriguez-Fernandez, J., Agdelo, J.R. Boehamn, A.L. (2013): Blending scenarios for soybean oil derived biofuels with conventional diesel. *Biomass and Bioenergy*, 49: 74-85.
- Lokuruka, M. (2010): Soybean nutritional properties: the good and the bad about soy foods consumption-a review. *Afr. J. Food, Agr., Nut. and Development*, 10: 2439-2459.
- Lopes, A.S., Guilherme, L.R.G., Ramos, S.J. (2012): The Saga of the Agricultural Development of the Brazilian Cerrado. International Potash Institute, e-ific n°32 November. IPI 60, Aniversary Issue.
- Lopes, A.S., Cox, F.R. (1977): A survey of the fertility status of surface soils under cerrado vegetation in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 742-747.
- Mackenzie, G.G., Zago, M.P., Aimo, L., Oteiza, P.I. (2007): Zinc deficiency in neuronal biology. *Life*, 59: 299-307.
- Mousavi, S.R. (2011): Zinc in crop production and interaction with phosphorus. *Aus. J. Basic and Appl. Sci.*, 5: 1503-1509.
- Nurit, E., Tiessen, A., Pixley, K.V., Palacios-Rojas, N. (2009): Reliable and inexpensive colorimetric method for determining protein-bound tryptophan in maize kernels. *J. Agric. Food Chem.*, 57: 7233-7238.
- Omoni, A.O., Aluko, R.E. (2005): Soybean foods and their benefits: potential mechanisms of action. *Nutrition Reviews*, 63: 272-283.
- Sato, T., Zahlner, V., Berghofer, E., Losak, T., Vollmann, J. (2012): Near-infrared reflectance calibrations for determining sucrose content in soybean breeding using artificial reference samples. *Plant Breeding*, 131: 531-534.
- Taiz, L., Zeiger, E. *Fisiologia vegetal*. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719p.
- Tisdale, S.L., Beaton, J.D., Nelson, W.L. (1985): Soil fertility and fertilizers. Mac Millan, New York, 4 ed. 754p.

Vasconcelos, I.M., Siebra, E.A., Maia, A.A.B., Moreira, R.A., Neto, A.F., Campelo, G.J.A., Oliveira, J.T.A. (1997): Composition, toxic and antinutritional factors of newly developed cultivars of Brazilian soybean (*Glycine max*). *J. Sci. Food and Agr.*, 75: 419-426.

Vendrame, P.R.S., Brito, O.R., Quantin, C., Becquer, T. (2007): Availability of copper, iron, manganese and zinc in soils under pastures in the Brazilian Cerrado. *Pesq. Agrop. Bras.*, 42, 859-864. (In Portuguese)

Yilmaz, A., Ekiz, H., Torun, B., Gultekin, I., Karanlik, S., Bagci, S.A., Cakmak, I. (1997): Effect of different zinc application methods on grain yield and zinc concentration in wheat grown on zinc-deficient calcareous soils in Central Anatolia. *J. Plant Nutrit.*, 20: 461-471.

Table 1. Chemical and physical properties of soils studied.

Properties	Oxisol	
	Clayey	Sandy
pH (H ₂ O) (1:2.5 ratio)	5.0	5.0
Al (cmol _c /kg)	1.0	0.7
Ca (cmol _c /kg)	0.3	0.4
Mg (cmol _c /kg)	0.1	0.2
K (mg/kg)	16.0	41
H + Al (cmol _c /kg)	6.3	3,6
P (mg/kg)	0.6	0.8
S (mg/kg)	15.4	6.2
B (mg/kg)	0.3	0.7
Cu (mg/kg)	1.9	0.9
Fe (mg/kg)	28.6	65
Mn (mg/kg)	3.1	5.9
Zn (mg/kg)	0.7	0.6
SB (cmol _c /kg)	0.4	0.7
CEC (cmol _c /kg) ¹	6.7	4.3
V%	6.5	16
Organic matter (%)	3.7	2.4
Clay (%) ⁶	73	22
Silt (%) ⁶	9	5
Sand (%) ⁶	18	73

¹CEC = cation exchange capacity. ²Physical and chemical analyses as described by in *Embrapa* (1997).

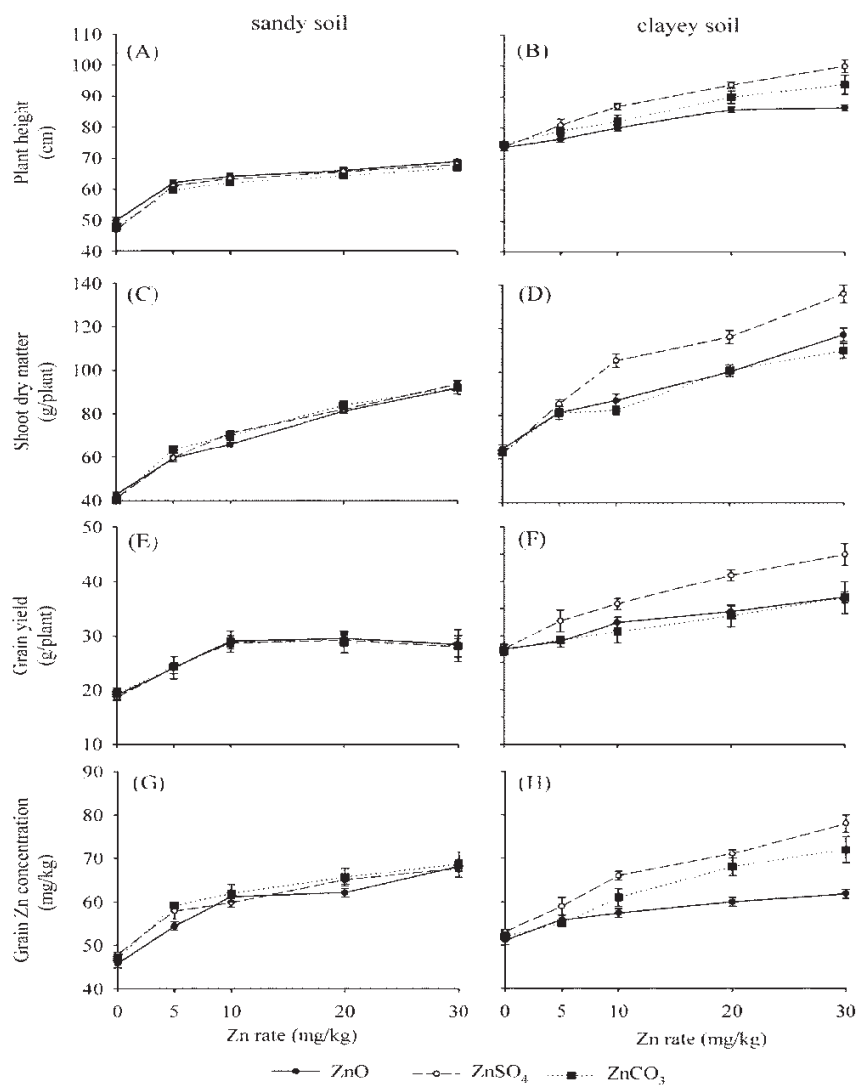


Figure 1. Plant height (A, B), shoot dry matter (C, D), seed yield (E, F) and seed Zn concentration (G, H) in soybean plants treated with Zn fertilizers.

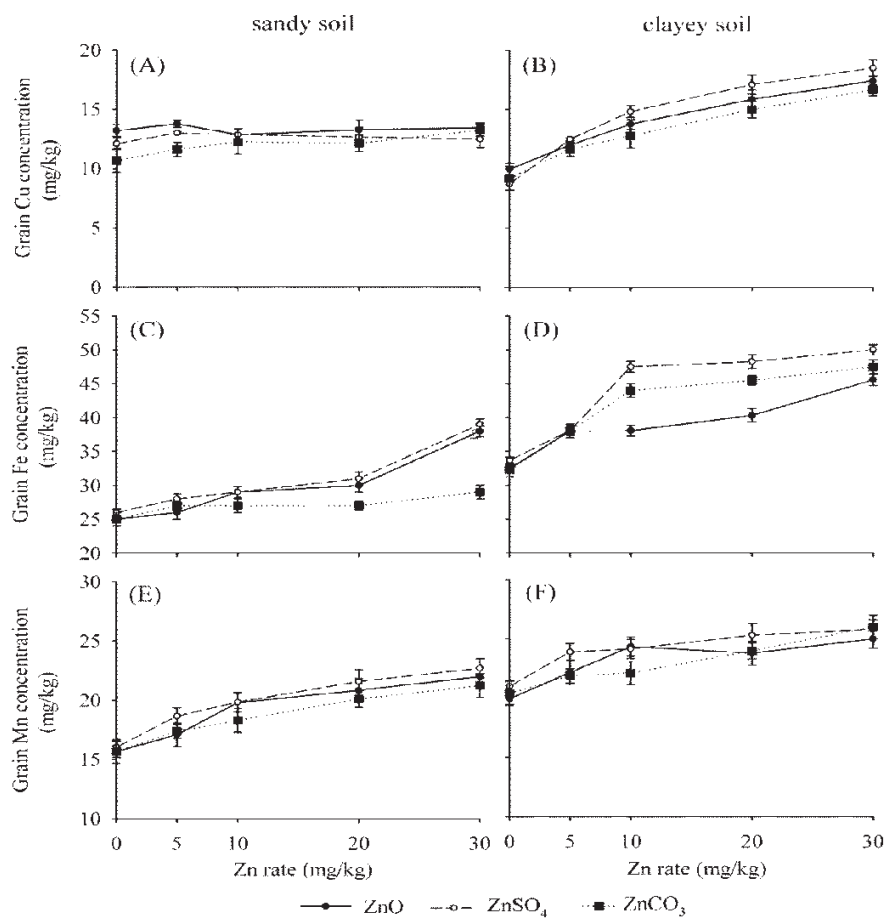


Figure 2. Concentration of Cu (A, B), Fe (C, D) and Mn (E, F) in seeds of soybean treated with Zn fertilizers.

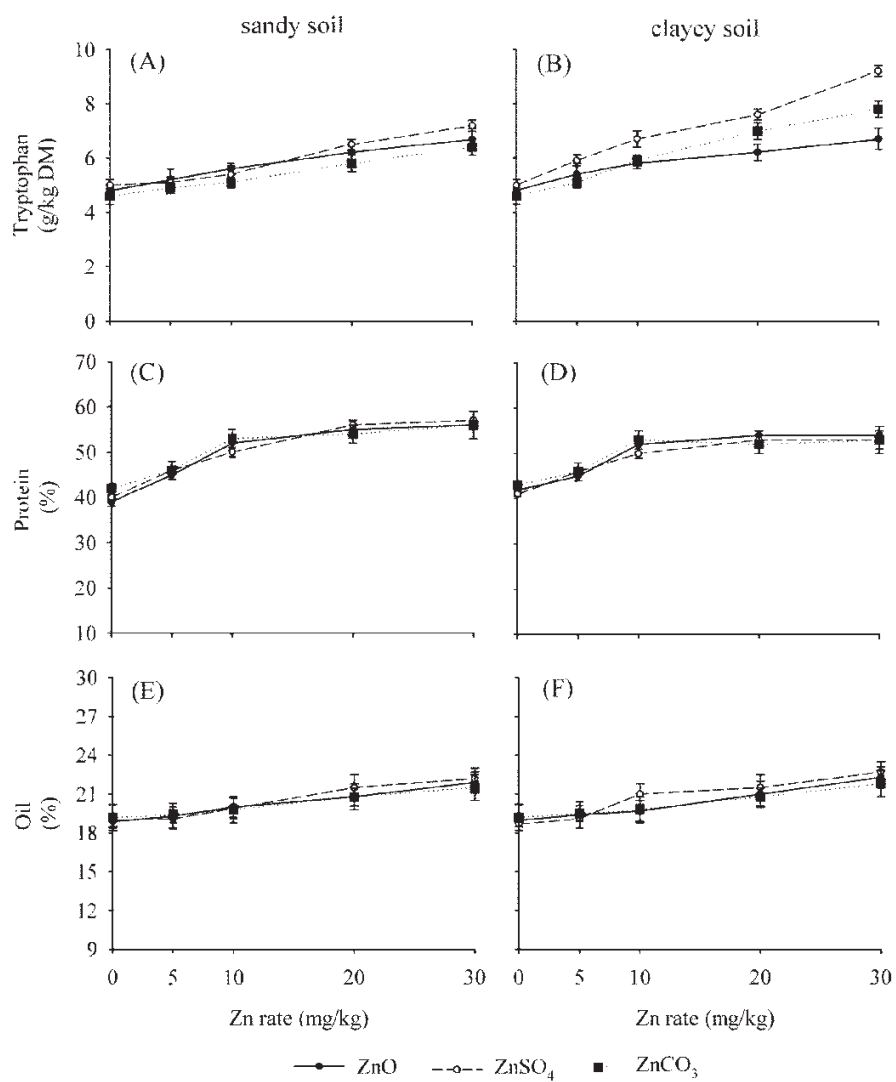


Figure 3. Concentration of tryptophan (A, B), protein (C, D) and oil (E, F) in seeds of soybean treated with Zn fertilizers.

(VERSÃO PRELIMINAR)

ARTIGO 3 Biofortificação agronômica de zinco, ferro e selênio em grãos de trigo

Maykom Ferreira Inocencio¹, Antonio Eduardo Furtini Neto¹, Luiz Roberto
Guimarães Guilherme¹ e Silvio Júnio Ramos²

¹ Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras-
MG, Brasil

² Instituto de Tecnologia daVale, Belo Horizonte, Brasil

Autor correspondente

Dr. Maykom Ferreira Inocencio, telefone: + 55 35 9202 1717, e-mail:

maykomagronomia@yahoo.com.br

Artigo nas normas da revista “*Pesquisa Agropecuária Brasileira*”

(Brasília – DF)

RESUMO

Um grande problema na saúde da população mundial é a deficiência de um ou mais elementos, que pode ser minimizada com a biofortificação alimentar. O objetivo do estudo foi avaliar a influência da aplicação de Zn, Fe e Se com doses de S no solo, na produtividade e na biofortificação agrônômica desses elementos em grãos de trigo. Foi realizado um experimento com plantas de trigo no delineamento experimental inteiramente casualizado, com duas doses de S (5 e 50 mg kg⁻¹) e quatro tratamentos foliares (controle, Zn, Fe e Se). Cada unidade experimental foi representada por vasos com 3,3 kg de solo com quatro repetições. Os resultados mostraram efeito positivo da aplicação de S na massa seca de grãos e nos teores de Zn, Fe e Se nos grãos das plantas de trigo. Os tratamentos aplicados via foliar foram eficientes na biofortificação agrônômica em plantas de trigo.

Palavras-chave: Enriquecimento nutricional, Segurança alimentar, Produtividade, Enxofre.

ABSTRACT

A problem in the health in the world population is deficiency in one or more elements, which can be minimized with biofortified foods. The objective was evaluated the yield and agronomic biofortification in wheat plants cultivated in two S doses and foliar application with Zn, Fe and Se. An experiment was completely randomized design with two S doses (5 and 50 mg kg⁻¹) and four foliar treatments (control, Zn, Fe and Se). Each experimental unit was represented by pots with 3.3 kg of soil with four replications. The results showed a positive effect of S on dry grain biomass and Zn, Fe and Se concentration. The foliar treatments applied were effective in agronomic biofortification in wheat plants.

Keywords: Putritional enrichment, Food Safety, productivity, Sulphur.

1 INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados à deficiência nutricional atingem quase metade das pessoas no mundo, especialmente mulheres grávidas, adolescentes e crianças de países em desenvolvimento (Graham et al., 2007). Em geral, os elementos limitantes para o bom funcionamento do organismo são o Zn (Hotz e Brown, 2004), o Fe (Ozturk et al., 2006) e o Se (Cakmak, 2008; Kutman et al., 2011). O problema é agravado quando alimentos são produzidos em áreas com pobreza natural desses elementos. Nestes locais, os solos são extremamente intemperizados ou o material de origem do solo foi uma rocha félsica (Han et al., 2009).

Dentre as funções desses elementos nos seres humanos, pode-se destacar no caso do Zn, a sua participação na composição e na ativação enzimática, na formação de membranas, na síntese proteica e na amenização dos efeitos do oxigênio ativo (Gibson, 2006; Cakmak, 2008). Estima-se, também, que a morte anual de 500 mil crianças esteja ligada a doenças relacionadas à deficiência de Zn (Cakmak, 2008). O Fe é um nutriente que atua no transporte e no armazenamento de oxigênio, nas reações de liberação de energia na cadeia de transporte de elétrons, na conversão de ribose e desoxirribose e como cofator de algumas reações enzimáticas (Cook et al., 1992). O Se atua na atividade antioxidante, com redução dos peróxidos e na formação de selenoproteínas (Rayman, 2002). A atividade anticancerígena do Se também é relatada na literatura (Fairweather-Tait et al., 2011).

Entre as principais culturas de cereais no mundo, o trigo tem papel importante na alimentação de grande parte da população dos países em desenvolvimento. Porém, nestes países, os teores de Zn e Fe nos grãos são muito baixos e a ingestão diária é insuficiente para garantir a quantidade necessária de elementos nos processos metabólicos (Kutman et al., 2011). Para o Se, as

informações são praticamente inexistentes (Broadley et al., 2010). Os teores de Se nos alimentos podem ser incrementados pelo uso de fertilizantes que o contenham em sua composição (Yang e Zhang, 2006; Kutman et al., 2011), que constitui a forma mais simples de biofortificação em alimentos (Cakmak, 2008).

Pela baixa quantidade requerida, Zn, Fe e Se podem ser aplicados, preferencialmente, via foliar, a fim de promover a elevação dos teores nas partes comestíveis da cultura. Além da biofortificação de Zn nos alimentos, é importante conhecer em quais locais há a maior concentração do elemento, visto que os processos industriais podem contribuir para reduzir o teor de Zn nos grãos. Neste sentido, o Zn é acumulado principalmente no embrião e na camada de aleurona, cujos teores podem ser de até 150 mg kg^{-1} , enquanto que no endosperma são de apenas 15 mg kg^{-1} (Ozturk et al., 2006). A remoção dessas duas partes dos grãos pode reduzir a ingestão do micronutriente pela população. Além do teor nos grãos, o conhecimento da fração bioacessível do nutriente para os seres humanos é importante. Porém, não há ainda metodologias universalmente aceitas para avaliar essa fração solúvel. Podem-se então relacionar algumas características facilmente mensuráveis, como os teores de ácido fítico (Tsao et al., 1997). Por exemplo, plantas que minimizem a produção de ácido fítico poderão elevar a bioacessibilidade do Zn (Kutman et al., 2011).

O N favorece a maior absorção de outros nutrientes (Cakmak, 2008), mas pouco se sabe sobre a interação do S com o Zn, Fe e Se. Entre as funções do S, evidencia-se a atuação na síntese proteica e na ativação enzimática (Engle-Stone et al., 2005) que também estão correlacionadas com as funções de Fe e Zn nas plantas. Além disso, o S auxilia na translocação dos micronutrientes (Fe e Zn) por formar complexos do tipo tiol (Persson et al., 2009), e sua dinâmica pode ser alterada pela presença do Se, onde parte do S pode ser substituída por esse elemento, com a formação de selenometionina e selenocisteína (Rayman, 2002). Como aproximadamente 10% de todas as proteínas possuem o Zn como

constituente, a deficiência desse nutriente pode desencadear problemas fisiológicos e metabólicos na planta. Tal fato levará à redução de produtividade e da absorção do próprio Zn e de outros elementos (Bertini e Rosata, 2007).

O objetivo do estudo foi avaliar a influência da aplicação de Fe, Se e Zn via foliar na produção e biofortificação de plantas de trigo submetidas à aplicação de enxofre via solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em casa-de-vegetação da Faculdade de Engenharia e Ciências Naturais da Universidade de Sabanci, Istanbul - Turquia. Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com duas doses de S na forma de K_2SO_4 (5 e 50 mg kg^{-1}) aplicados via solo e três tratamentos foliares, onde cada um foi composto por um elemento, sendo Zn (2%, $ZnNO_3$), Fe (2%, Fe-EDTA), Se (0,025%, Na_2SeO_4). Cada unidade experimental foi constituída por vasos com 3,3 kg de solo e por cinco plantas de trigo (cultivar Adana 99), com quatro repetições cada. O volume total aplicado da solução em cada vaso foi de 150 ml, o que equivaleu a concentrações de 1,2 mg de Zn, 0,78 mg de Fe e 0,032 mg de Se. Os tratamentos foram: (1) Controle; (2) Se; (3) Zn e (4) Fe. Nesse estudo, foi efetuada a aplicação foliar em dois estágios de desenvolvimento (R1 e R3).

O solo utilizado foi coletado na camada de 0-20 cm na região da Anatólia Central na Turquia e os seus atributos são apresentados na Tabela 1. A adubação básica foi de (por kg de solo): 100 mg de N e 200 mg de P (MAP), 200 mg de K (KNO_3) e 50 mg de Mg ($MgNO_3$). Aos 25 dias após a semeadura, foi realizada a aplicação de 200 mg de N (NH_4NO_3).

Tabela 1. Caracterização química e física do solo.

pH	MO	Ca	Mg	P	K	S	Zn	Fe	Mn	Cu	Argila	Silte	Areia
H ₂ O	(%)	cmol _c /dm ³			mg/kg.....						(g/kg).....	
8,4	1,0	24,1	1,5	5,7	723	5,6	0,1	1,0	3,0	0,3	110	160	730

¹MO: matéria orgânica

Aos 120 dias colheram-se as plantas de trigo e houve a separação entre a parte aérea e os grãos. Cada parte vegetal foi lavada com água bidestilada e encaminhada para estufa de circulação forçada de ar durante 72 h e depois pesada para a avaliação da sua biomassa. Posteriormente, aproximadamente 200 mg do material seco foi submetido a digestão ácida com 2 mL de HNO₃ e 2 mL de HClO₄ a 120 °C por 1 horas em tubos. Macro, micronutrientes (incluindo Fe e Zn) e Se foram determinado por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer Inc., San Jose, Estados Unidos). Também foram determinados os demais teores de macro e micronutrientes. Para certificação da qualidade das análises foi utilizado material Tomato Leaf, NIST1573a. Amostras certificadas foram analisadas, as quais foram submetidas ao rígido padrão de qualidade. Calculou-se também o acúmulo dos elementos em cada parte das plantas de trigo.

Para os teores de ácido fítico foi utilizada a metodologia de Latta e Eskin (1980) e para a distribuição de Zn nos grãos de trigo, a metodologia de Ozturk et al. (2006). Esta metodologia consistiu na permanência dos grãos de trigo em água durante duas horas em temperatura ambiente. Logo após foi realizado o corte longitudinal dos grãos e a aplicação de uma solução com concentração de 500 ml L⁻¹ de 1,5 diphenylthiocarbazone dissolvido em metanol absoluto, na qual os cortes permaneceram durante 30 minutos para que ocorresse o aparecimento da coloração avermelhada, correspondente a reação da substância com o Zn presente nos grãos. As imagens foram obtidas por uma câmera de alta resolução a partir de um microscópio de reflexão da luz (Nikon

SMZ1500). Os dados foram submetidos à análise de variância e testes de média, com o auxílio do programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A altura de plantas, o número de perfilhos e de panículas e a produção de massa seca da parte aérea e de grãos de trigo foram influenciados significativamente apenas pela aplicação de S no solo (Tabela 2). A produção de massa seca de grãos foi cerca de quatro vezes maior nas plantas cultivadas em solo com 50 mg kg^{-1} de S, quando comparado às plantas que receberam apenas 5 mg kg^{-1} de S. Aliado ao N, o S é o nutriente que tem maior importância na formação de aminoácidos, proteínas, coenzimas e lipídeos (Black, 2003). As plantas que foram cultivadas nas amostras de solo que receberam a menor dose de S apresentaram sintomas típicos da deficiência de S, como o amarelecimento nas partes mais novas evoluindo para toda a planta. Plantas cultivadas em solos americanos com teores inferiores a 10 mg kg^{-1} de S manifestam sintomas de deficiência e redução da produtividade (Engle-Stone et al., 2005). Para solos de Minas Gerais, a CFSMG (1999) considera o valor de 5 mg dm^{-3} como o nível crítico para a maioria das culturas agrícolas.

As concentrações de N e S nos grãos variaram somente em função das doses de S no solo, enquanto que os teores de Fe, Zn, Se e ácido fítico foram influenciados tanto pelas doses de S, quanto pela aplicação de Zn, Fe e Se via foliar. Os teores de ácido fítico foram menores quando se aplicou S na maior dose (Tabela 3). No caso do Fe, apenas no tratamento onde foi aplicado o nutriente constatou-se um ligeiro aumento do mesmo em condições de baixa disponibilidade de S, certamente em função da menor massa seca produzida (Tabela 2), o que não foi observado quando o solo recebeu uma aplicação mais elevada do macronutriente.

Tabela 2. Altura de planta, número de perfilhos e de panículas, massa seca da parte aérea (MSPA) e de grãos (MSG) de trigo em função de doses de enxofre e tratamentos foliares com zinco, ferro e selênio.

S	Tratamento	Altura	Perfilhos	Panículas	MSPA	MSG
mg/kg	Foliar	(cm)	(perf./vaso)	(pan./vaso)	(g/vaso)	(g/vaso)
5	-	74,1 aB	7,5 aB	6,3 aB	16,8 aB	7,3 aB
	Se	76,9 aB	7,0 aB	6,8 aB	17,9 aB	7,6 aB
	Zn	76,1 aB	6,5 aB	6,0 aB	18,1 aB	7,5 aB
	Fe	74,3 aB	7,0 aB	5,8 aB	16,9 aB	6,5 aB
50	-	90,9 aA	16,8 aA	15,0 aA	24,8 aA	27,3 aA
	Se	89,8 aA	16,5 aA	16,0 aA	26,5 aA	26,9 aA
	Zn	89,1 aA	15,8 aA	15,0 aA	25,7 aA	26,6 aA
	Fe	91,2 aA	17,0 aA	15,0 aA	27,1 aA	25,5 aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna para cada dose de enxofre e maiúscula comparando cada tratamento foliar em cada dose de enxofre não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott, $p \leq 0,05$.

No tratamento com aplicação foliar de Zn, os teores desse nutriente na massa seca de grãos aumentaram aproximadamente de 37 mg kg⁻¹ para 58 mg kg⁻¹, independente da adubação sulfatada (Tabela 3). A aplicação de Se e de Fe promoveu aumento dos teores de Zn em relação ao tratamento controle apenas sob um menor fornecimento de S via solo. Com a aplicação de 50 mg kg⁻¹ de S, o efeito de Se e de Fe foi praticamente nulo, sendo os teores semelhantes ao do tratamento controle. Houve aumento significativo nos teores de Se nas duas doses de S com a aplicação de selenato de sódio via foliar.

Tabela 3. Teores e conteúdo de nitrogênio, enxofre, ferro, zinco, selênio e ácido fítico em grãos de trigo em função de doses de enxofre e tratamentos foliares com zinco, ferro e selênio.

Enxofre mg/kg	Tratamento Foliar	Nitrogênio g/kg		Enxofre mg/kg		Ferro mg/kg		Zinco mg/kg		Selênio µg/kg		Acido Fítico	
Teor nos grãos													
5	-	21,0	aA	0,71	aB	23,5	bA	35,1	bA	50	dA	13,7	aA
	Se	20,3	aA	0,76	aB	24,2	bA	48,7	bB	8796	AA	14,5	aA
	Zn	19,8	aA	0,73	aB	24,7	bB	58,8	aA	91	Ca	15,6	AA
	Fe	20,4	aA	0,77	aB	31,7	aA	52,8	bA	86	Ca	14,2	AA
50	-	18,0	aB	1,71	aA	24,1	bA	36,5	bA	37	cB	10,1	aB
	Se	18,1	aB	1,68	aA	26,0	aA	38,7	bA	5013	aB	9,3	BB
	Zn	18,1	aB	1,72	aA	27,5	aA	57,1	aA	57	BB	10,8	aB
	Fe	18,0	aB	1,79	aA	27,2	aB	36,0	bB	47	BA	10,7	aB
Conteúdo nos grãos													
		mg/planta						µg/planta					
5	-	153	aB	5,2	aB	171	aB	51	bB	0,07	cB	100	aB
	Se	155	aB	5,8	aB	184	aB	74	aB	13,43	aB	111	aB
	Zn	149	aB	5,5	aB	187	aB	89	aB	0,14	cB	118	aB
	Fe	134	aB	5,0	aB	208	aB	69	aB	0,11	cB	93	aB
50	-	490	aA	46,7	aA	655	aA	197	aA	0,20	BA	275	bA
	Se	487	aA	45,1	aA	700	aA	207	aA	26,95	AA	250	bA
	Zn	483	aA	45,9	aA	730	aA	304	aA	0,30	BA	288	aA
	Fe	459	aA	45,5	aA	691	aA	184	aA	0,24	BA	272	AA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna para cada dose de enxofre e maiúscula comparando cada tratamento foliar nas duas doses de enxofre não diferem entre si (Scott-Knott, $p \leq 0,05$).

Nos estudos de Vicente et al. (2009), os autores apontam a importância da interação Fe-S, isso porque os dois nutrientes estão associados a proteínas e enzimas como a hidroxilase da fenilalanina e da prolil, tirosina e aconitase. A baixa presença de S ou de Fe reduz drasticamente a produtividade das culturas e a sua aplicação no solo favorece o suprimento para as plantas e o aumento da produtividade. Gugala e Zarzecka (2008) sugerem que o consumo diário para os seres humanos de Fe seja de no mínimo 10 mg. Com a ingestão adequada de Fe há redução drástica da incidência de diversas doenças, dentre elas, a anemia (Cakmak, 2008).

A adição de Se nas plantas de trigo se mostrou positiva, uma vez que os teores do elemento nos grãos aumentaram consideravelmente. Thavarajah et al. (2007) afirmam que a prática da biofortificação agrônômica de Se em alimentos é a maneira mais econômica para introduzir, em maiores quantidades, o

elemento na dieta humana. Os autores enfatizam que a suplementação por meio de medicamentos é anti-econômica, especialmente em países mais pobres, os quais mais sofrem com a desnutrição e deficiência de Se.

Maior redução na produção de ácido fítico foi observada na maior dose de S no solo, assim como encontrado por Engle-Stone et al. (2005) e Persson et al. (2009). Uma maior disponibilidade de S no solo, favorece a produção de maiores quantidades de fitoquelatinas (Haneklaus et al., 2003) que são importantes na complexação de metais, dentre eles Fe e Zn, o que auxilia na incorporação destes nutrientes no tecido vegetal e, conseqüentemente, minimiza o efeito da insolubilização dos micronutrientes por meio da formação de fitatos (Bilski et al., 2012).

Os menores teores de Se nos grãos de trigo (Tabela 3) quando do fornecimento de 50 mg kg^{-1} de S, em relação àquelas que receberam menor dose do nutriente, pode estar associado ao fato de que o S e o Se são estruturalmente semelhantes e ocorre uma competição entre estes elementos pelos mesmos sítios de absorção nas raízes das plantas (Rayman, 2002). Também houve um efeito de diluição devido à maior produção de massa seca.

Bilsky et al. (2012) avaliaram a biofortificação agrônômica de Zn, Fe e Se em diversas culturas e concluíram que a adição de fertilizantes promoveu incrementos nos seus teores em triticale, cevada e trigo, uma vez que plantas bem nutridas nestes elementos podem promover a sua translocação para os grãos (Kutman et al., 2011), promovendo melhorias na qualidade do alimento.

Na dose de 50 mg kg^{-1} de S, a produção de ácido fítico nos grãos foi reduzida em aproximadamente 30%. Estudos apontam que teores inferiores do ácido aumentam a bioacessibilidade do Zn e Fe no organismo (Welch e Graham, 2004; Cakmak, 2008). Engle-Stone et al. (2005) afirmam que muitos nutrientes no tecido vegetal são complexados com ácido fítico, o que forma compostos de baixa solubilidade às plantas. No entanto, no trabalho de Persson et al. (2009)

foi observado que o Zn pode não estar complexado ao fitato em cevada, desde que as plantas fossem cultivadas com uma adubação sulfatada adequada, mostrando a importância do fornecimento adequado destes elementos. A formação de complexos do tipo tiol-zinco e tiol-ferro possibilitam que esses nutrientes sejam melhor aproveitados pelas plantas quando do fornecimento de quantidades adequadas de S (Engle-Stone et al., 2005).

Os conteúdos de N, S e Fe foram influenciados apenas pelo fornecimento de S (Tabela 3). No caso do Fe e Zn, as diferenças foram mais acentuadas quando ocorreu a aplicação destes nutrientes via foliar. Resultados semelhantes foram obtidos por Ozturk et al. (2006). Este fato certamente está relacionado ao efeito da concentração, uma vez que nestes tratamentos foram observadas maiores produtividades de grãos (Tabela 2) quando da aplicação de maior dose de S. No caso do S, os maiores teores foram observados quando da adição de 50 mg kg^{-1} do nutriente no solo, sendo que nesta situação, a massa seca de grãos apresentou aumento de quase quatro vezes em relação ao fornecimento da menor dose do nutriente (Tabela 2). Neste caso, o conteúdo de S foi quase oito vezes maior que na menor dose (Tabela 3).

Os teores de P, Ca, Mg e Cu na massa seca de grãos de trigo variaram apenas em função das doses de S no solo, porém não houve influência das doses de S sobre os teores de K e Mn (Tabela 4). Para o P, Ca e Mg foi observada redução dos seus teores quando as plantas foram cultivadas com 50 mg kg^{-1} de S. Por outro lado, quando as plantas foram cultivadas com a maior dose de S, houve aumento dos teores de Cu nas plantas. Klikocka (2011) observou que o uso da maior dose de S proporcionou aumento na produtividade e na absorção de Cu, Fe, Mn e Zn em plantas de batata. Além do aumento em produtividade, se observou naquele trabalho um elevado aumento dos teores de Cu sob altas doses de S, ocorrendo o inverso em relação ao Mn.

Tabela 4. Teores e conteúdo de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, cobre, manganês e alumínio em grãos de trigo em função de doses de enxofre e tratamentos foliares com zinco, ferro e selênio.

Enxofre mg/kg	Tratamento Foliar	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio	Cobre	Manganês						
	g/kg.....											
Teor nos grãos													
5	-	4,46	aA	4,43	aA	0,65	aA	1,40	aA	3,72	aB	54,9	AA
	Se	4,46	aA	4,46	aA	0,61	aA	1,37	aA	3,65	aB	59,3	AA
	Zn	4,42	aA	4,29	aA	0,57	aA	1,37	aA	3,77	aB	56,6	AA
	Fe	4,72	aA	4,55	aA	0,62	aA	1,46	aA	3,91	aB	55,6	AA
50	-	3,48	aB	4,30	aA	0,35	aB	1,05	aB	5,66	aA	50,1	AA
	Se	3,88	aB	4,39	aA	0,39	aB	1,10	aB	5,87	aA	49,5	AA
	Zn	3,90	aB	4,43	aA	0,33	aB	1,07	aB	5,81	aA	49,5	AA
	Fe	4,05	aB	4,37	aA	0,43	aB	1,15	aB	5,49	aA	51,8	AA
Conteúdo nos grãos													
	mg/planta.....					µg/planta.....					
5	-	32,5	aB	32,2	aB	4,7	aB	10,2	aB	27,0	aB	400	aB
	Se	34,0	aB	34,0	aB	4,6	aB	10,5	aB	27,9	aB	452	aB
	Zn	33,3	aB	32,3	aB	4,3	aB	10,4	aB	28,6	aB	429	aB
	Fe	30,9	aB	29,7	aB	4,1	aB	9,5	aB	25,5	aB	364	aB
50	-	94,8	aA	117,2	aA	9,5	aA	28,5	aA	154,0	aA	1368	AA
	Se	104,3	aA	118,1	aA	10,4	aA	29,7	aA	157,7	aA	1333	AA
	Zn	103,8	aA	118,1	aA	8,8	aA	28,5	aA	154,7	aA	1318	AA
	Fe	103,1	aA	111,3	aA	11,0	aA	29,3	aA	139,8	aA	1320	AA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna para cada dose de enxofre e maiúscula comparando cada tratamento foliar nas duas doses de enxofre não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott, $p \leq 0,05$.

Na literatura existem muitos estudos realizados em distintas condições de manejo, clima, genótipo e nível tecnológico (Kutman et al., 2011; Klikocka, 2011; Islam, 2012). Muitos resultados apresentam respostas diferentes em relação à nutrição mineral em função da adubação com S. Por exemplo, Islam (2012) trabalhou com a adição de S, por meio da aplicação de gesso e sulfato de amônio em solos do Paquistão, deficientes em Fe e Zn. O autor observou que além do aumento dos teores de Fe e Zn em plantas de grãos de bico (*Cicer arietinum*), também houve um aumento considerável nos teores de Cu e Mn. Por outro lado, Klikocka (2011), obteve resultados semelhantes ao de Islam (2012) em relação ao aumento nos teores de Cu, entretanto, em relação ao Mn em tubérculos de batata ocorreu redução nos seus teores.

A adição de Zn promoveu aumento nos teores do micronutriente na massa seca dos grãos de trigo (Tabela 3), mas a sua distribuição interna no grão

não foi uniforme. A maior concentração de Zn (indicada pela coloração avermelhada) foi encontrada na camada de aleurona e no embrião (Figura 1). A resposta foi semelhante em todos os tratamentos onde o Zn foi aplicado, independente da dose de S aplicada no solo. Assim, a manutenção da camada de aleurona e do embrião durante o processo de beneficiamento dos grãos de trigo é necessária (Ozturk et al., 2006), para garantir altos teores de Zn nos alimentos após o processamento dos grãos. A eliminação desses dois compartimentos bioenriquecidos inviabilizaria todo o programa de biofortificação de Zn (Zhang et al., 2010).

A produção mundial de cereais se concentra em solos naturalmente com baixos teores biodisponíveis de Zn, o que reflete na produtividade e na qualidade nutricional dos alimentos (Cakmak, 2008; 2010). Entretanto, a pobreza do solo em nutrientes pode ser corrigida por meio da aplicação de fertilizantes (Ozturk et al., 2006; Cakmak, 2008). Diversos estudos têm demonstrado que esta estratégia resulta em aumento de produtividade (Santos et al., 2009) e enriquecimento dos elementos nos grãos (Yang e Zhang, 2006; Kutman et al., 2011).

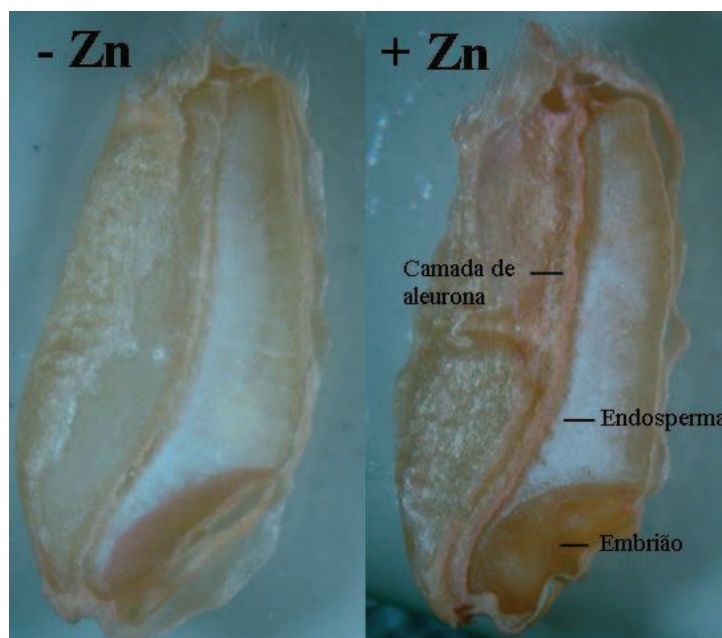


Figura 1. Localização de zinco em grãos de trigo. Tratamento controle (esquerda) e adição de 2% de zinco na forma de sulfato de zinco nos estágios R1 e R3 (direita).

4 CONCLUSÕES

Houve efeito positivo da aplicação de S na produção de massa seca de grãos e nos seus teores de Zn, Fe e Se em plantas de trigo.

Aplicações foliares com Zn, Fe e Se foram eficientes na biofortificação agrônômica em plantas de trigo.

A interação entre o S e Zn, Fe e Se deve ser considerada na biofortificação agrônômica com estes elementos.

REFERÊNCIAS

BERTINI, I.; ROSATA, A. From genes to metalloproteins: a bioinformatic approach. **European Journal Inorganic Chemistry**, v. 18, p. 2546–55, 2007.

BILSKI J.; JACOB D.; SOUMAILA F.; KRAFT C.; FARNSWORTH A. Agronomic biofortification of cereal crop plants with Fe, Zn, and Se, by the utilization of coal fly ash as plant growth media. **Advances in Bioresearch**, v. 3, p. 130- 136, 2012.

BLACK, R.E. Zinc deficiency, infectious disease and mortality in the developing world. **Journal of Nutrition**, v. 13, p. 1485-1489, 2003.

BROADLEY, M.R.; ALCOCK, J.; ALFORD, J.; CARTWRIGHT, P.; FOOT, I.; FAIRWEATHER-TAIT, S.J.; HART, D.J.; HURST, R.; KNOTT, P.; MCGRATH, S.P.; MEACHAM, M.C.; NORMAN, K.; MOWAT, H.; SCOTT, P.; STROUD, J.L.; TOVEY, M.; TUCKER, M.; WHITE, P.J.; YOUNG, S.D.; ZHAO, F.J. Selenium biofortification of high-yielding winter wheat (*Triticumaestivum* L.) by liquid or granular Se fertilisation. **Plant Soil**, n. 332, p. 5-18, 2010.

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

COOK, J.D.; BAYNES, R.D.; SKIKNE, B.S. Iron deficiency and the measurement of iron status. **Nutrition Research**, v.5, p. 189-202, 1992

ENGLE-STONE, R.; YEUNG, A.; WELCH, R.; GLAHN, R. Meat and ascorbic acid can promote Fe availability from Fe-phytate but not from Fe–tannic acid complexes. **Journal Agricultural of Food Chemistry**, v. 53, p. 10276–10284, 2005.

FAIRWEATHER-TAIT, S.; BAO, Y.; BROADLEY, M.; COLLINGS, R.; FORD, D.; HESKETH, J.; HURST, R. Selenium in human health and disease. **Antioxid**, v. 14, p. 1337-1383, 2011.

FERREIRA, D.F. Sisvar: a computer statistic analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, 2012.

GIBSON, R.S. Zinc: the missing link in combating micronutrient malnutrition in developing countries. **Proceeding Nutrition Society**, v. 65, p. 51–60, 2006.

GIBSON, R.S.; HESS, S.Y.; HOTZ, C.; BROWN, K.H. Indicators of zinc status at the population level: a review of the evidence. **British Journal of Nutrition**, v. 99, p. 14–21, 2008.

GRAHAM, R.D.; WELCH, R.M.; SAUNDERS, D.A.; ORTIZ-MONASTERIO, I.; BOUIS, H.E.; BONIERBALE, M.; HAAN, S.; BURGOS, G.; THIELE, G.; LIRIA, R.; MEISNER, C.A.; BEEBE, S.E.; POTTS, M.J.; KADIAN, M.; HOBBS, P.R.; GUPTA, R.K.; TWOMLOW, S. Nutritious subsistence food systems. **Advances in Agronomy**, v. 92, p.1-74, 2007.

GUGAŁA, M.; ZARZECKA K. Effect of weed control operations and tillage simplifications on iron content and uptake with potato tuber yield. **Journal Elementology**, v. 13, p. 321–327, 2008.

HAN, R. M.; TIAN, Y. X.; LIU, Y.; CHEN, C. H.; AI, X. C. ZHANG, J. P.; SKIBSTED, L. H. Comparission of flavonoids anisoflavonoides as antioxidant. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v, 57, p. 3780-3785, 2009.

HANEKLAUS S., BLOEM E., SCHNUG E. **The global sulphur cycle and its links to plant environment**. In: ABROL, Y.P.; AHMAD, A. (eds.), Sulphur in Plants, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1–28, 2013.

HOTZ, C.; BROWN, K. H. Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control. **Food Nutrition**, v. 25, p. 94–204, 2004.

ISLAM, M. The effect of different rates and forms of sulfur on seed yield and micronutrient uptake by chickpea. **Plant, Soil and Environment**, v. 58, p. 399-404, 2012.

KLIKOCKA, H. The effect of sulphur kind and dose on content and uptake of micro-nutrients by potato tubers (*Solanum tuberosum* L.). **Acta Science Polish Hortorum Cultus**, v. 10, p. 137-151, 2011.

KUTMAN, U.B.; YILDIZ, B.; ÇAKMAK, I. Improved nitrogen status enhances zinc and iron concentrations both in the whole grain and the endosperm fraction of wheat. **Journal of Cereal Science**, v. 53, n. 1, p. 118-125, 2011.

LATTA, M.; ESKIN, M. A simple and rapid colorimetric method for phytate determination. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 1313-1315, 1980.

OZTURK, L.; YAZICI, M.A.; YUCEL, C.; TORUN, A.; CEKIC, C.; BAGCI, A.; OZKAN, H.; BRAUN, H.J.; SAYERS, Z.; CAKMAK, I. Concentration and localization of zinc during seed development and germination in wheat. **Physiology Plant**, v. 128, p. 144-152, 2006.

PERSSON, D. P.; HANSEN, T. H.; LAURSEN, K. H.; SCHJOERRING, J. K.; HUSTED, S. Simultaneous iron, zinc, sulfur and phosphorus speciation analysis of barley grain tissues using SEC-ICP-MS and IP-ICP-MS. **Metallomics**, v. 1, p. 418-426, 2009.

RAYMAN, M.P. The argument for increasing selenium intake. **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 61, n. 2, p. 203-215, maio, 2002.

THAVARAJAH, D.; VANDENBERG, A.; GEORGE, G.N.; PICKERING, I.J. Chemical form of selenium in naturally selenium-rich lentils (*Lens culinaris* L.) from Saskatchewan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 7337-7341, 2007.

TSAO, G.T.; ZHENG, Y.; LU, J.; GONG, C. Adsorption of heavy metal ions immobilized phytic acid. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 63, n. 1, p. 731-741, 1997.

VICENTE, A.R.; MANGANARIS, G.A.; SOZZI, G.O.; CRISISTO, C.H.; **Nutritional Quality of Fruits and vegetables**. In: FLORKOWSKI, W.J.; SHEWFELT, R.L.; BRUECKNER, R.; PRUSSIA, S.E. (eds.). Postharvest Handling: A Systems Approach. Elsevier INC., 81-86, 2009.

WELCH, R.M.; GRAHAM, R.D. Breeding for micronutrients in staple food crops from a human nutrition perspective. **Journal Experimental Botanic**, v. 55, p. 353-364, 2004.

YANG, J.; ZHANG, J. Grain filling of cereals under soil drying. **New Phytology**, v. 169, p. 223-236, 2006.

ZHANG, Y.Q.; SHI, R.L.; REZAUL, K.M.; ZHANG, F.S.; ZOU, C.Q. Iron and zinc concentrations in grain and flour of winter wheat as affected by foliar application. **Journal Agricultural of Food Chemistry**, v. 58, p. 12268-12274, 2010.

(VERSÃO PRELIMINAR)