

**JOÃO PAULO SIQUEIRA DA SILVA**

**ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM SOLOS, PRODUTOS  
AGRÍCOLAS E URINA DE AGRICULTORES EM SISTEMAS  
AGROECOLÓGICOS**

**RECIFE - PE  
FEVEREIRO - 2015**

**JOÃO PAULO SIQUEIRA DA SILVA**

**ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM SOLOS, PRODUTOS  
AGRÍCOLAS E URINA DE AGRICULTORES EM SISTEMAS  
AGROECOLÓGICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Ciência do Solo da Universidade Federal  
Rural de Pernambuco, como parte das exigências  
para obtenção do título de Doutor.

**Orientador:** Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

**Co-orientadora:** Prof<sup>ª</sup> Dra. Caroline Miranda Biondi

**RECIFE - PE  
FEVEREIRO – 2015**

## Ficha catalográfica

S586e Silva, João Paulo Siqueira da  
Elementos essenciais e tóxicos em solos, produtos agrícolas e  
urina de agricultores em sistemas agroecológicos / João Paulo  
Siqueira da Silva. -- Recife, 2015.  
121 f. : il.

Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento.  
Tese (Doutorado em Ciência do Solo) –  
Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento  
de Agronomia, Recife, 2015.  
Inclui referências e apêndice(s).

1. Metal pesado 2. Agroecologia 3. Biomonitoramento  
I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, orientador II. Título

CDD 631.4

**JOÃO PAULO SIQUEIRA DA SILVA**

Tese intitulada “**ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM SOLOS, PRODUTOS AGRÍCOLAS E URINA DE AGRICULTORES EM SISTEMAS AGROECOLÓGICOS**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Doutor.

APROVADA EM 26 de Fevereiro de 2015.

---

Dra. Karina Patrícia Vieira da Cunha  
**EXAMINADORA**

---

Dr. Yuri Jacques Bezerra da Silva  
**EXAMINADOR**

---

Dr. Edivan Rodrigues de Souza  
**EXAMINADOR**

---

Dra. Josângela do Carmo Trezena de Araújo  
**EXAMINADORA**

---

Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento  
**PRESIDENTE DA BANCA**  
**(ORIENTADOR)**

Corra não pare, não pense demais  
Repare essas velas no cais  
Que a vida é cigana  
É caravana  
É pedra de gelo ao sol  
Degelou teus olhos tão sós  
Num mar de água clara

**(Geraldo Azevedo)**

**OFEREÇO**

Aos meus amados pais, Maria das Neves Siqueira e Espedito Pádua, por todo carinho, incentivo e por sempre torcerem pelo meu sucesso.

**DEDICO**

Às minhas irmãs Polyana e Ana Paula  
Aos meus sobrinhos João Matheus, Maria  
Haydée e Mariana

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me dá a vida e força para superar todos os desafios ao longo desta jornada.

Aos meus queridos pais e sempre incentivadores Maria das Neves e Espedito Pádua, que sempre me apoiarem e acreditarem nos meus sonhos e minhas escolhas e, por compreenderem os momentos de ausência.

Às minhas irmãs Polyana e Ana Paula, pelo apoio e incentivo em todos os momentos. Aos meus amados sobrinhos João Matheus, Maria Haydée e Mariana, que nos enchem de alegria. Ao meu afilhado Diego e meu primo Carlinhos. A todos os familiares pela força e apoio.

À UFRPE, em particular, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

À UPE, pela colaboração de professores e estudantes no projeto.

Ao Professor Clístenes Williams A. do Nascimento, pela orientação, aprendizado, conhecimentos compartilhados e pelo exemplo de profissional.

À Professora Caroline Miranda Biondi, pela coorientação e auxílio na elaboração do projeto.

À Professora Alexsandra Xavier do Nascimento, pela coorientação e auxílio na submissão do projeto ao comitê de ética.

Às ONG's Centro Sabiá e Caatinga e à associação de agricultores Agroflor, por todo apoio e suporte dado para selecionar as áreas de estudo. Em especial aos que compõe o Centro Sabiá: Ana, Carlos, Dilene, Welligton e Paulo; Aos do Caatinga: Lana, Aline, Jane e George; Aos da Agroflor: Fabrício e Eliane.

A todos os professores do PPGCS, por todos os conhecimentos compartilhados.

A todos que compõem o grupo de pesquisa em química ambiental do solo do laboratório de Fertilidade do Solo da UFRPE: Josângela, Adelazil, Nielson, Ygor, Bruno, Paula, Simone, Wildson, William, Felipe, Frank, Isadora, Talmo, Iuri, Cinthia, Rebekka, Jennifer, Raiana. Em especial aos estagiários Albérico, Luiz, Natan e Aline pelo auxílio nas análises.

A todos os amigos de turma da Pós-Graduação em Ciência do Solo/UFRPE, pela amizade, convivência e conhecimentos compartilhados.

A todos os funcionários, em especial a Socorro por estar sempre disposta a ajudar e a José Fernandes (Zeca) pela valiosa ajuda nas viagens até as comunidades rurais.

A todos os agricultores que participaram do estudo, pela acolhida e por sempre estarem dispostos a ajudar no que fosse preciso. Em especial a Hugo, filho de um dos agricultores, pela enorme ajuda e amizade que construímos.

Às estudantes do curso de Enfermagem, Rayza e Priscila, pelo auxílio na elaboração dos questionários nutricionais.

A todos os profissionais da área de saúde pelo auxílio na aplicação dos questionários e na orientação aos agricultores para a coleta de urina: Jânio, Sibery, Jarmanda, Edna e Ernandes.

A Zeca, Eriberto, Dilene, Fabrício, Aline, George e Hugo pela valiosa ajuda nas coletas dos solos e material biológico.

Aos amigos Márcio, Agenor, Airon, Vinícius, Raquel, Daniela, Welka, Hailson, Geraldo, Vitor, Eriberto, Carlos, Pedro, Túlio, Francisco e Giovanni pelo companheirismo e diversão em todos os momentos. Em especial a Giovanni pelos valiosos conselhos que têm me ajudado muito a encarar os desafios da vida.

Ao amigo Yuri peja ajuda com os abstracts.

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

**Meu muito obrigado!!!**



## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	vii
<b>1. Introdução Geral</b> .....	1
<b>2. Revisão de Literatura</b> .....	2
<b>3. Referências Bibliográficas</b> .....	16
<b>Capítulo 1 – Elementos traços e maiores em solos e produtos agrícolas em sistemas de cultivo agroecológicos</b> .....	24
Resumo .....	25
Abstract .....	26
1. Introdução .....	27
2. Material e Métodos .....	29
2.1. Áreas de estudo e georreferenciamento .....	29
2.2. Coleta das amostras e levantamento de informações .....	29
2.3. Análises químicas e físicas .....	34
2.4. Transferência dos elementos químicos do solo para os produtos agrícolas .....	35
2.4. Análises estatísticas .....	36
3. Resultados e Discussão .....	37
3.1. Caracterização química e física dos solos .....	37
3.2. Recuperação dos elementos químicos em amostras certificadas pelo NIST .....	39
3.3. Teores dos elementos químicos nos solos .....	40
3.3.1. Teores dos elementos traços em solos .....	41
3.3.2. Teores dos elementos maiores em solos .....	47
3.4. Análise Fatorial .....	49
3.5. Teores dos elementos nos produtos agrícolas .....	50
4. Conclusões .....	57
5. Referências Bibliográficas .....	58
<b>Capítulo 2 - Teores de elementos traços e maiores em urina e sua relação com solos e produtos agrícolas de agricultores de sistemas agroecológicos</b> .....	65
Resumo .....	66
Abstract .....	67
1. Introdução .....	68
2. Material e Métodos .....	70
2.1. Locais de estudo e georreferenciamento .....	70
2.2. Coleta das amostras .....	70
2.3. Análises químicas .....	76
2.4. Análises estatísticas .....	77
3. Resultados e Discussão .....	78
3.1. Recuperação do Spike .....	78

3.2. Frequência alimentar .....	78
3.3. Elementos traços e maiores nos solos e produtos agrícolas .....	80
3.4. Elementos traços e maiores na urina .....	81
3.4.1. Cobre .....	81
3.4.2. Chumbo .....	83
3.4.3. Zinco .....	84
3.4.4. Cromo .....	85
3.4.5. Alumínio .....	86
3.4.6. Arsênio .....	86
3.4.7. Mercúrio .....	87
3.4.8. Ferro .....	88
3.4.9. Cálcio .....	89
3.4.10. Magnésio .....	89
3.5. Análise de correlações .....	90
4. Conclusões .....	94
5. Referências Bibliográficas .....	95
<b>Apêndice 1</b> .....	102
<b>Apêndice 2</b> .....	104
<b>Apêndice 3</b> .....	108
<b>Apêndice 4</b> .....	111

## 1. Introdução Geral

O solo contém diversos elementos traços e maiores, como Mg, Al, As, K, Ca, Fe, Cd, Pb, Cr, Mn, Hg, Co, Ni, entre outros. Alguns desses elementos são considerados essenciais sob o ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. No entanto, mesmo os essenciais podem, quando presentes em excesso no solo, causar impactos negativos aos ecossistemas terrestres e à saúde humana (Marchi et al., 2009). Outros elementos, como As, Cd, Pb, Hg e Al, não têm nenhuma função biológica conhecida e são tóxicos para as plantas e seres humanos (Silva et al., 2006). A investigação de possíveis desequilíbrios nutricionais é de grande importância na avaliação de excessos ou deficiência desses elementos no solo e nos alimentos e possíveis alterações causadas no organismo humano (Carneiro et al., 2002; Annuniação, 2008).

A presença dos elementos traços e maiores nos solos agrícolas podem ser de fontes naturais, como o material de origem, ou antrópica, como fertilizantes minerais e orgânicos, resíduos urbanos e industriais, processos de mineração e fundição e deposição atmosférica de poluentes (Abreu et al., 2002; Zhang, 2006; Hani e Pazira, 2011). Muitas dessas fontes antrópicas podem elevar os níveis dos elementos potencialmente tóxicos e excederem os limites admissíveis para solos agrícolas (Conama, 2009), sendo que há locais onde, mesmo sem a adição de fontes antrópicas, a concentração desses elementos excede os limites admissíveis, por causa de processos naturais de enriquecimento com elementos potencialmente tóxicos ou de fatores de formação do solo (Marchi et al., 2009).

As ligações entre solo e saúde humana são mais notórias em populações que dependem do ambiente local para suprir suas necessidades nutricionais. O conhecimento dos teores ambientalmente disponíveis dos elementos no solo pode ajudar na investigação da relação entre solo e saúde de indivíduos expostos a esses ambientes. Para observar esse tipo de relação é interessante estudar populações rurais que adotam as práticas agroecológicas nos sistemas de cultivo, pois nesse tipo de agricultura não se utiliza insumos de fontes industrializadas, utilizando apenas os recursos naturais e insumos orgânicos, quando necessário. Dessa forma, pode-se encontrar uma relação mais direta entre os alimentos cultivados e o consumido.

O monitoramento da deficiência ou excesso dos elementos traços e maiores no organismo humano é um forte aliado para uma melhor investigação da relação entre solo e saúde humana. Diante disso, amostras de urina têm mostrado elevado potencial como matriz

analítica por representar bem o estado nutricional (Borges, 2013). Muitos elementos potencialmente tóxicos são excretados na urina, tornando-se, também, uma boa matriz para avaliar a exposição (Tsalev e Zaprianov, 1988; Paschal et al., 1998). Apresenta vantagens, pois a urina é facilmente amostrada, é um procedimento não invasivo e um maior volume de amostra poder ser coletado (Costa, 2001).

É crescente, no mundo, a preocupação em compreender as relações entre solo e saúde humana. Baseado nisso, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de providenciar um levantamento dos teores ambientalmente disponíveis de elementos traços e maiores em solos e dos totais em produtos agrícolas e relacioná-los com os teores desses elementos em urina de agricultores de áreas de sistemas agroecológicos.

## **2. Revisão de Literatura**

### **2.1. Elementos traços e maiores no solo**

Aproximadamente 25 dos elementos químicos de ocorrência natural são conhecidos por serem essenciais para animais e plantas, entre estes, se incluem: Ca, Mg, Fe, Co, Cu, Zn, P, N, S, Se, I e Mo (Selinus, 2004). No entanto, teores excessivos de alguns desses elementos podem causar problemas de toxicidade. Outros elementos, como por exemplo, As, Cd, Pb, Hg e Al, não têm nenhuma função biológica conhecida e são tóxicos para seres humanos. As plantas dependem dos elementos químicos do solo para suas necessidades nutricionais, e todos os animais superiores, incluindo os seres humanos, dependem direta ou indiretamente das plantas para sua nutrição (Brevik, 2009).

Os elementos traços são os elementos químicos presentes em baixas concentrações geralmente abaixo de 0,1% em relação à massa da matriz analisada (Kabata-Pendias, 2010). Os elementos maiores são os que excedem em 1% de suas concentrações no material analisado (Keller, 2000).

O vulcanismo e a atividade hidrotermal são os principais processos que trazem metais e outros elementos potencialmente perigosos das profundezas da terra à superfície. Elementos como Se, Pb, Cd, Cu, Zn e As são tão abundantes nas plumas em repouso ou vulcões passivos que eles geralmente se tornam elementos menores. O lançamento natural anual de elementos químicos é estimado em 9000 toneladas (Hinkley et al., 1999). No entanto, uma erupção

explosiva pode apresentar um grande volume de elementos na superfície do ambiente. Por exemplo, durante a erupção do Monte Pinatubo, em Junho de 1991, cerca de 10 bilhões de toneladas de magma foi lançado para a superfície e cerca de 20 milhões de toneladas de SO<sub>2</sub> foi lançado na atmosfera. O pó vulcânico ejetado nesta erupção continha todos os elementos da tabela periódica, incluindo 2.000.000 de toneladas de Zn, 1.000.000 de toneladas de Cu e 5500 de toneladas de Cd (Selinus, 2002).

A quantidade e o tipo de elementos químicos no solo são dependentes da natureza geoquímica do material de origem e dos processos pedogenéticos (Chandrasekaran et al., 2015). Esses elementos no solo estão precipitados com outros compostos (carbonatos e fosfatos, por exemplo), adsorvidos em sítios de troca (óxidos ou hidróxidos de ferro e alumínio, minerais de argila silicatadas e matéria orgânica), formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organominerais, dissolvidos na solução do solo ou incorporados em microrganismos, plantas ou animais e na estrutura dos minerais, e complexados e lixiviados pela solução do solo (Schmitt e Sticher, 1991; Alleoni et al., 2005). As reações irão determinar a quantidade do elemento que estará disponível na solução do solo e compreendem, basicamente, reações de precipitação, de dissolução, de adsorção e de oxidação-redução (Camargo et al., 2001).

O teor natural desses elementos químicos nos solos pode ser excedido por atividades humanas, tais como agricultura, indústria e mineração (Weber e Karczewska 2004). De acordo com Zhao et al. (2012), as fontes antropogênicas são as principais causas de preocupação, visto que estão aumentando como resultado do desenvolvimento econômico e do aumento dos níveis de atividade humana.

Fertilizantes, água de irrigação, pesticidas e subprodutos orgânicos (por exemplo, lodo de esgoto, vinhaça, torta de filtro, compostagem, entre outros) são fontes de elementos potencialmente tóxicos em solos agrícolas (Webber 1981, Ross 1994; Nicholson et al., 2003). Esses elementos oriundos de atividade antrópica se acumulam, normalmente, na camada superficial do solo, tornando-se disponíveis à absorção pelas plantas. Quando a quantidade do elemento está em excesso, ultrapassando a capacidade de retenção do solo, os elementos são facilmente lixiviáveis, colocando em risco a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, conseqüentemente, ameaçando a cadeia alimentar dos organismos vivos (Stigliani, 1988; Martins et al., 2011).

A dinâmica dos elementos traços e maiores no solo é controlada de acordo com as propriedades do solo, ou seja, depende do tipo de solo, dos teores de óxidos de Fe, Al e Mn,

do pH, da CTC, do teor de matéria orgânica, da quantidade e qualidade das argilas, do potencial redox, da competição entre metais pelos sítios de adsorção, de reações de complexação, da temperatura e da atividade microbiana (Bertoncini e Mattiazzo, 1999; Martins et al., 2011).

Os elementos nas formas solúveis ou nas formas trocáveis, adsorvidos eletrostaticamente às cargas do solo, estão prontamente disponíveis às plantas e microrganismos. Os elementos adsorvidos por ligações covalentes nos sítios específicos, onde a reação envolve alta energia de ligação, têm liberação menor, quando se compara com a forma trocável. Os elementos precipitados que formam quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica não estão disponíveis, mas podem passar para a solução do solo pela mineralização dos ligantes orgânicos ou por mudanças no pH ou no potencial redox (Zanello, 2009). Os elementos que estão presos aos silicatos não são disponíveis, pois, estão incorporados a rede cristalina dos minerais primários ou secundários. Essa distribuição das espécies químicas deve sempre ser levada em conta na avaliação da biodisponibilidade e do potencial de contaminação do ambiente por esses elementos (Alloway, 1993).

Os elementos químicos potencialmente tóxicos têm sido alvo de constante preocupação em virtude do seu impacto negativo ao solo. Estudos envolvendo análise de risco para os diferentes elementos traços presentes no solo representam um grande avanço para minimizar esses possíveis impactos, uma vez que há interesse da sociedade a necessidade de melhorar a qualidade de vida, reduzindo acumulação de elementos potencialmente tóxicos na água, nos alimentos e no solo (OMS, 1998; Anunciação, 2008).

## **2.2. Influência do solo na saúde humana**

A geologia de uma área tem impacto direto na entrada de elementos no solo, no ar e na água. Problemas de saúde relacionados com a geologia de uma região são visíveis nos seres humanos e animais em quase todos os continentes (Hastings et al., 1999). Nosso planeta Terra é a fonte suprema de todos os elementos químicos, eles estão distribuídos homogeneamente e ocorrem em diferentes formas químicas. Os elementos que ocorrem comumente em rochas, sedimentos e solos são de grande significado para o total de elemento encontrado no ambiente. Todos os elementos conhecidos estão presentes em algum nível de concentração em ambiente natural, em seres humanos, animais, vegetais e minerais, e os seus efeitos benéficos e prejudiciais tem estado em presente evolução desde o começo (Selinus, 2004).

Ao avaliar a necessidade de remediar uma área contaminada pelo homem, é necessário antes conhecer os valores de referência de qualidade (VRQ) da região para determinar o grau de contaminação. Os elementos que ocorrem naturalmente no meio ambiente podem produzir efeitos adversos à saúde quando são ingeridos em altas concentrações. Os processos geológicos associados com as atividades humanas podem redistribuir os elementos de locais onde não são prejudiciais para outros locais onde podem afetar, negativamente, saúde dos homens e dos animais (Selinus, 2006). Dessa forma, os solos apresentam-se como responsáveis pela distribuição geográfica e causas de muitas doenças (Abrahams, 2006).

O fato do ambiente não fornecer o balanço adequado de elementos químicos no solo em relação à nutrição humana pode levar a sérios problemas de saúde. As interações entre o ambiente e a saúde são muito importantes para a manutenção de seres humanos que são altamente dependentes do ambiente local para suprir sua alimentação. Daí a importância da investigação da qualidade do solo com o objetivo de encontrar a gravidade da poluição por elementos potencialmente tóxicos no solo (Olawoyin et al., 2012; Chandrasekaran et al., 2015). As plantas dependem dos elementos químicos do solo para suas necessidades nutricionais, e todos os animais superiores, incluindo os seres humanos, dependem direta ou indiretamente das plantas para sua nutrição (Brevik, 2009).

Os elementos químicos ao passo que são solubilizados passam ao solo e são transportados para águas de subsuperfície ou são movimentados pela drenagem. Estando em formas solúveis no solo, os elementos podem ser absorvidos pelas raízes de plantas, entrando na cadeia alimentar. Quando são transportados pela drenagem, os seres aquáticos podem assimilar esses elementos, entrando também, na cadeia alimentar. E podem ser assimilados pelos seres vivos através da inalação e/ou contato dermal. Dessa forma, através do alimento, água e da inalação de poeiras e gases atmosféricos, existem ligações diretas entre geoquímica e saúde (Fergusson, 1990; Scarpelli, 2003).

De acordo com Scarpelli (2003), o solo, as águas correntes e as plantas são reflexos da composição das rochas. Os animais quando se alimentam das vegetações também refletem o quimismo da região onde vivem. Em seres humanos, também é observada essa relação, havendo casos clássicos de doenças acompanhando faixas geológicas litologicamente anômalas. As anomalias são relacionadas também a poluições naturais e antrópicas. Entre as poluições naturais mais frequentes estão as cinzas ejetadas em erupções vulcânicas e nuvens de pó geradas em áreas desérticas.

A entrada dos elementos no solo, dependendo da composição, pode resultar em efeitos adversos na saúde de seres humanos, animais e/ou plantas. Os problemas de saúde relacionados com a geologia de uma região são visíveis tanto em seres humanos quanto em animais em quase todos os continentes (Hastings et al., 1999). Hoje, a diversa origem geográfica e geoquímica de alimentos humanos em países desenvolvidos cria uma “dieta homogeneizada”, refletindo materiais cultivados em uma variedade de tipos de solo, cada um com diferentes características químicas e potencialmente importados a partir de certo número de países. Como resultado deste mecanismo de abastecimento complexo, deficiências de elementos ou toxicidades são geralmente raros em relação à ingestão alimentar. Assim, deficiências e/ou toxicidade de elementos químicos que são o resultado de condições geológicas são muito mais fáceis de identificar em animais e pessoas nos países em desenvolvimento já que grande parte da comida e água ingerida é obtida diretamente a partir do ambiente envolvido (Underwood, 1979; Plant et al., 1998; Bowman et al., 2003).

Os problemas à saúde humana provocada por determinados elementos químicos são devido a sua exposição no ambiente, bem como da biodisponibilidade. Exposição é definida como a descrição qualitativa e ou quantitativa do total da substância química que entra e é assimilada por meio de uma determinada via. Biodisponibilidade é a proporção da substância química disponível para entrar no organismo através de uma determinada via de exposição. A biodisponibilidade tem influência direta na exposição, pois se grandes quantidades de substâncias, potencialmente prejudiciais à saúde estiverem presentes no meio ambiente, e não estiverem em forma química biodisponível, o risco para a saúde pode ser mínimo. As vias de exposição para humanos podem ser: ingestão (alimento, água e ingestão acidental ou não de solo), absorção pela pele e inalação. Quando se trata de ingestão observa-se muita ênfase aos estudos de qualidade da água, devido à facilidade de coleta e análise. No entanto, os solos e alimentos são de grande importância, pois as concentrações de elementos potencialmente perigosos são mais elevadas em solos, na ordem de ppm, do que na água, onde normalmente as concentrações são medidas em ppb (Selinus, 2006). Segundo Khillare et al. (2012), o consumo de alimentos é identificado como a principal via de exposição humana a contaminantes ambientais, representando mais de 90% de consumo em comparação com a inalação ou absorção dermal.

A geoquímica dos elementos é de fundamental importância, pois ela explica muitas ocorrências ambientais de elementos tóxicos e permite aos cientistas prever onde tais ocorrências podem ser encontradas (Davies et al., 2005), sendo, ainda um ótimo critério para



avaliar a expansão de acumulação de um determinado metal no solo, podendo orientar os estudos da potencialidade de ocorrência de problemas nutricionais (em plantas e animais), de saúde humana e ambiental (Pérez et al., 2006).

Um exemplo de problemas à saúde provocado por exposição a um elemento traço potencialmente tóxico é a doença Itai Itai no Japão, que surgiu no início do século XX quando perceberam que o causador de tal doença era devido a exposição ambiental ao Cd (Chaney et al., 1998). A doença resultou em malformações ósseas graves em mulheres idosas. Mais tarde, foi detectado o Cd ligado a danos nos rins, e o elemento foi encontrado no solo após a aplicação de algumas lamas de depuração. Muitos países controlam agora a aplicação de lodo e estabeleceram limites no termos de adições permitidas para cádmio e outros metais (Betiol e Camargo, 2006).

A ligação entre qualidade ambiental e a saúde humana também pode ser exemplificada com o caso clássico de contaminação por Hg na baía de Minamata no Japão. Ela teve início na década de 1930, com a descarga na baía de rejeitos de indústrias químicas contendo mercúrio, aparecendo os primeiros casos na década de 1960, com pessoas com paralisia cerebral e sintomas estranhos de tonteiras, cegueira, surdez e dificuldades de fala (doença de Minamata). Em 1982, obteve o diagnóstico de envenenamento por metilmercúrio, que causou a morte de muitas pessoas, das quais mais de 700 estão permanentemente paralisadas. O metilmercúrio promove o desgaste do cérebro, causando os sintomas já citados, até a completa paralisia. No mar, o mercúrio é metilizado pela atividade de microrganismos em metilmercúrio, liberados na água e acumulando-se gradualmente nos peixes. O envenenamento ocorreu pela dieta dos habitantes de Minamata ser baseada principalmente em peixes e moluscos retirados da baía (Cortecci, 2003).

Os compostos coloridos de As foram usados como pigmentos em épocas passadas, sendo antigo o conhecimento de sua toxicidade. A preocupação hoje é devido às lesões na pele e câncer observados entre os milhões de pessoas que bebem água de poços ricos em As, especialmente em locais como na Bengala Ocidental e Bangladesh. Tal como acontece com Hg, links entre As e certos tipos de câncer foram identificados há muito tempo, tais como: câncer de pele, pulmão, bexiga e rins (Jarup, 2003). A solução de Fowler, que continha arsenito de potássio, foi amplamente prescrito como um tônico. Pacientes acreditavam que, se algumas gotas faziam-lhes bem, então o melhor seria aumentar a quantidade de gotas, e muitos tenderam a exagerar na dose de solução. Ao final do século XVIII, foi reconhecido

que o uso imprudente da solução de Fowler levou primeiramente a uma neurite periférica, que foi seguida por lesões de pele e câncer (Davies et al., 2005).

Em estudo realizado sobre contaminação por As no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil, foi realizada em 1998 uma campanha de monitoramento humano em populações de crianças em idade escolar (7-12 anos) em dois municípios, utilizando o teor de As na urina como um bioindicador. O valor médio do As na urina para uma amostra da população de 126 crianças foi de  $25,7 \mu\text{g L}^{-1}$  com 20% das amostras acima de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ , para os quais efeitos adversos para a saúde não podem ser excluídos em um longo prazo. A via de exposição ao As mais provável teria sido o contato com solo e poeira, visto que as concentrações de As em água potável revelaram-se bem inferiores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo esse o limite estabelecido pelo Ministério da Saúde e Organização Mundial da Saúde para água potável (Matschullat et al., 2000). Durante campanhas de monitoramento subsequentes, a percentagem de indivíduos nesta classe ( $>40 \mu\text{g L}^{-1}$  As) diminuiu consistentemente para 3% em 2003 (Couto et al., 2007).

Nos países em desenvolvimento, a maioria das pesquisas se concentra em cenários agrícolas e industriais, onde pode ser observada uma relação direta entre a geologia e a entrada de elementos. Numerosos estudos têm sido realizados também em solos urbanos. Nos Estados Unidos, por exemplo, Mielke et al. (1997) relacionaram os níveis de Pb dos solos do centro das cidades de Nova Orleans e Lafourche Parish com elevados níveis de Pb no sangue em crianças. Resultados semelhantes foram observados na cidade de Katowice, Polônia (Osman et al., 1998). Segundo Bowman et al. (2003), estes estudos não estão diretamente relacionados com a geologia de uma região, sendo a contaminação devida à industrialização e da emissão de gases poluentes dos veículos.

### **2.3. Agroecologia e agricultura familiar**

A agricultura familiar pode ser representada pelos produtores rurais que administram e trabalham diretamente na própria propriedade, com ou sem a contratação de terceiros. É responsável por levar alimentos para mesa dos brasileiros, pois cerca de 70% da produção de alimentos consumidos são oriundos deste setor. A agricultura familiar promove o desenvolvimento local com sustentabilidade econômica, social e cultural, gerando postos de trabalho em número bem maior que a agricultura convencional. Tem a preocupação com a

sustentabilidade socioeconômica e ambiental e preserva as tradições e os costumes locais (Contag, 2014; Xavier et al., 2012).

Os agricultores familiares ocupam uma área de 80,2 milhões de hectares, o que representa 24,3% do total de terras em que estão presentes nos estabelecimentos agropecuários no país. O Censo 2006 realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística apresenta números significativos, relacionados à Agricultura Familiar nacional: aproximadamente 5,1 milhões de estabelecimentos agropecuários no país, mais de 4,3 são caracterizados como agricultores familiares, representando 84% do total; das 16,5 milhões de pessoas que exercem algum tipo de atividade rural, 12,3 milhões estão relacionadas de alguma forma à agricultura familiar, perfazendo 74% do total; dos 143,3 bilhões de reais gerados pelo setor agropecuário nacional, 54,3 bilhões são provenientes da agricultura familiar, alcançando 38% do total (IBGE, 2006).

Quando se trata da questão ambiental, a agricultura familiar também tem se destacado por adotar práticas ambientalmente mais sustentáveis, em função, principalmente de sua característica de produção em pequena escala e por evitar os riscos proporcionados pelas monoculturas de grandes propriedades. Aliado a isso está a produção de alimentos por meio de práticas agroecológicas, conferindo aos produtos da agricultura familiar um diferencial competitivo na busca por qualidade e responsabilidade socioambiental (Codaf, 2014).

A agroecologia é uma ciência de base teórica que surgiu para auxiliar os diferentes movimentos de agricultura não convencional. Ela busca entender como os agroecossistemas complexos funcionam, bem como suas diferentes interações, tendo como princípio a conservação e a ampliação da biodiversidade dos sistemas agrícolas como base para produzir auto regulação e, conseqüentemente, sustentabilidade (Assis, 2006). A produção sustentável deriva do equilíbrio entre plantas, solo, nutrientes, luz solar, umidade e outros organismos coexistentes, sendo que o agroecossistema é produtivo e saudável quando essas condições de equilíbrio prevalecem e quando as plantas se desenvolvem, a partir do manejo, da tolerância a estresses e adversidades. Essa estratégia é viabilizada a partir de sistemas produtivos complexos e diversificados que impliquem na manutenção de policultivos anuais e perenes associados com criações de animais (Altieri, 1998).

De acordo com Caporal e Costabeber (2002), a agroecologia é uma ciência que cria formas para a construção de estilos e estratégias para o desenvolvimento rural sustentável, focalizando o apoio à transição dos atuais modelos de agricultura e desenvolvimentos convencionais (dependentes de recursos não renováveis) para o estilo de agricultura e

desenvolvimento sustentáveis. Dessa forma, possibilita a produção de produtos biologicamente de melhor qualidade, também atende a requisitos sociais como: consideração dos aspectos culturais, preservação dos recursos ambientais, apoio à participação política de seus atores e permite a obtenção de resultados econômicos favoráveis, podendo ser tanto no presente como em longo prazo.

Dessa forma, sistemas de produção com base agroecológica são diferenciados por utilizarem tecnologias que não agridem a natureza, para que possa utilizá-la, mantendo ou alterando pouco as condições de equilíbrio entre os organismos participantes no processo de produção, bem como do ambiente (Assis e Romeiro, 2002). Segundo esses autores, na implantação de um sistema agroecológico, para o bom desenvolvimento do mesmo, a primeira preocupação deve ser relacionada ao solo, no que se refere à recuperação e manutenção do seu equilíbrio biológico, pois este influenciará nas suas propriedades físicas e químicas.

#### **2.4. Urina como matriz analítica na determinação de elementos traços e maiores em humanos**

O monitoramento biológico de elementos traços potencialmente tóxicos em urina tem se tornado uma questão de grande interesse devido a toxicidade destes elementos e a sua influência em controlar o curso de processos biológicos. A urina tem grande vantagem por ser facilmente amostrada, e fornece um indicador útil da exposição a metais pesados tóxicos e para várias doenças (Horng et al., 2002).

A medição de elementos traços em urina é um método aceito por avaliar a presença destes elementos num indivíduo. A amostragem é excelente para identificar exposições recentes, pois reflete o nível de elementos na corrente sanguínea durante as horas imediatamente antes de esvaziamento da bexiga (Crinnion, 2009). Está bem estabelecida a relação entre uma determinada doença fisiológica, e certo nível do elemento na urina e, portanto, a concentração na urina tem sido comumente utilizada para diagnósticos clínicos (Bermejo-Barrera et al., 2002).

A urina é, normalmente, um líquido transparente e de cor amarelada. É uma mistura bastante complexa onde 96% são representados por água e 4% por substâncias nela dissolvidas e que são provenientes da dieta e do metabolismo. A quantidade e sua composição são devidas ao papel regulador dos rins, que são os órgãos responsáveis pela manutenção do

volume e da composição do fluido extracelular do indivíduo dentro dos limites fisiológicos compatíveis com a vida (Aires, 2008).

Os elementos químicos essenciais estão presentes na maioria dos processos metabólicos e bioquímicos, e as quantidades destes na urina variam bastante, dependendo da ingestão de alimentos, de bebidas, do peso corporal, da idade, do sexo e das condições de vida, como temperatura do ambiente, umidade do ar, atividade corporal e estado de saúde (Koolman e Roehm 2005). Esses fatores podem afetar as concentrações de elementos, sejam tóxicos ou vestigiais, no corpo humano (Cornelis et al., 1996). Por tanto, análises de urina para os elementos essenciais e tóxicos podem ser usadas para avaliar a exposição ambiental e o estado nutricional (Borges, 2013).

Na urina encontram-se principalmente os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  e os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , além de traços de outros íons. Os principais componentes orgânicos da urina são: ureia, ácido úrico, creatinina e aminoácidos (Koolman e Roehm 2005).

Nos últimos anos, têm-se dado muita atenção para a formação de um banco de dados e estabelecimento dos intervalos de referência para as concentrações dos elementos em fluidos fisiológicos humanos (incluindo urina) e tecidos (Tan et al., 2009; Długaszek et al., 2011). Em todo o mundo, a biomonitorização tornou-se o padrão para avaliar a exposição humana a substâncias tóxicas, bem como para solucionar problemas de saúde pública (Parsons e Barbosa, 2007). No entanto, o fato dos níveis desses elementos em fluidos biológicos serem afetados pelo ambiente, hábitos alimentares e parâmetros fisiológicos, faz com que ocorram variações consideráveis entre subgrupos de populações específicas. Por esta razão, vários estudos têm sido realizados como esforço para estabelecer os níveis de referência de elementos químicos essenciais e tóxicos em urina e outras matrizes biológicas em populações de vários países (Minoia et al., 1990; Christensen, 1995; Batista et al., 2009).

Vários estudos têm reportado que a urina por ser uma matriz não-invasiva é preferida em biomonitoramento de elementos potencialmente tóxicos. Moon et al. (1999) estudaram a correlação entre Pb e Cd em sangue e urina, e concluíram que o Cd encontrado na urina é um biomarcador melhor do que Pb para biomonitoramento da população em geral. Barbosa et al. (2005) têm reportado que o uso da urina na monitoração de exposição tem vantagem limitada a exposições ocupacionais de longa duração. O Hg na urina tem sido relacionado a vários fatores, tais como restaurações de amálgama, exposição ocupacional, consumo de peixes, poluição ambiental, entre outros. Berglund et al. (2005) estudaram os níveis de Hg totais,

orgânicos e inorgânicos na urina e sua relação com os níveis em outras matrizes, eles descobriram que mais de 98% do Hg presente na urina é inorgânico e que o seu nível na urina é fortemente correlacionados com o Hg no sangue, plasma e células vermelhas do sangue.

## **2.5. Comportamento de alguns elementos traços e maiores no corpo humano**

Os elementos traços e maiores em estudo neste trabalho são relevantes do ponto de vista toxicológico e nutricional. Dessa forma, serão discutidos a seguir os aspectos mais relevantes de alguns elementos no organismo humano.

Ca é essencial para a estrutura física do osso e para a função fisiológica normal, como condução nervosa, contração muscular, coagulação sanguínea, permeabilidade das membranas, ativação enzimática, síntese de acetilcolina, entre outros. O teor total de Ca no corpo de um adulto saudável é em média de 1200 g, sendo que 99% estão presentes nos ossos e dentes e o restante (1%) está presente nos fluidos extracelulares, estruturas intracelulares e membranas celulares. A concentração de Ca no sangue é cerca de 90 a 105 mg L<sup>-1</sup>. A diminuição de cálcio no corpo leva a perda de minerais nos ossos com redução da densidade óssea, suscetibilidade a fraturas, convulsões, tetania e aumento da pressão sanguínea, especialmente em gestantes (Hayes, 2001).

No reino animal, Mg é indispensável na qualidade de cofator de numerosas reações enzimáticas, na fosforilação oxidativa e em certo número de etapas na formação de ácidos nucleicos (Domingues, 1991). Várias enzimas necessitam deste íon para sua ação catalítica, especialmente aquelas que utilizam adenosina trifosfato (ATP) e outros nucleotídeos para síntese de DNA e RNA. Tem um papel fundamental no equilíbrio ácido-básico e hidroeletrolítico e nos fenômenos de transporte ativo. O Mg é de fundamental importância para a saúde humana, pois sua deficiência provoca um grande número de doenças. O seu excesso no sangue é facilmente filtrado pelos rins, porém, em indivíduos com função renal prejudicada, ou até aqueles saudáveis, pode ocorrer hipermagnesemia (Kontani et al., 2005). A deficiência pode causar espasmos musculares e está ligado a doenças cardiovasculares, diabetes, aumento da pressão arterial, ansiedade, osteoporose e acidente vascular cerebral (Larsson et al., 2008).

Um adulto tem cerca de 80 mg de Cu, com maiores concentrações no fígado e no cérebro. O transporte celular e metabolismo desse elemento compreendem uma série de proteínas de ligação de Cu e pequenos peptídeos, tais como albumina, ceruloplasmina,

glutationa, metalotioneína, e cobre citosólico, que trabalham em conjunto com ATPases em manter a homeostase do Cu (Harris, 2000; Klaassen, 2001; Mercer, 2001). Os níveis desse metal são mantidos principalmente através do controle da excreção, embora a ligação de Cu com a metalotioneína hepática possa atuar como uma forma de armazenagem desse elemento. Nos mamíferos, pouco Cu é excretado na urina e a bile é a principal via de excreção. Secreção biliar, recirculação entero-hepática, e absorção intestinal todos ajudam a controlar o seu estado (Liu et al., 2008).

Cerca de dois terços do Fe corporal está na hemoglobina, sendo que 10% estão na mioglobina e enzimas, e o restante está nas proteínas de armazenamento de Fe como ferritina e hemossiderina, armazenados no fígado e nas células reticuloendoteliais no baço e medula óssea. No soro humano, a concentração de Fe é de cerca de  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ . A absorção envolve o movimento de Fe a partir do lúmen intestinal para as células da mucosa através do transportador de metal divalente proteína-1 (DMT-1) e, em seguida, transfere a partir da célula da mucosa para o plasma, onde o Fe está ligado a transferrina para o transporte e distribuição. Em homens adultos, o total de Fe no corpo é de 4 g, já em mulheres em período de menstruação decresce para 3 g. As reservas servem como um reservatório para suprir as necessidades celulares de ferro, principalmente para a produção de hemoglobina. A principal via de excreção está no trato gastrointestinal e, eventualmente, nas fezes. As perdas diárias de Fe na urina, trato gastrointestinal e pele são aproximadamente de 0,08, 0,6, e  $0,2 \text{ mg dia}^{-1}$ , respectivamente (Fraga e Oteiza, 2002; Liu et al., 2008).

Uma vez absorvido, o Zn é amplamente distribuído em todo o corpo. É um cofator indispensável que compõe mais de 100 enzimas presentes nos mamíferos, como a enzima superóxido dismutase presente no citosol. Ele está envolvido nos processos de divisão celular, crescimento, cicatrização, regulação do metabolismo e do sistema imunológico. O teor total de Zn do corpo humano varia de 1,5-3 g. A maior parte desse elemento é encontrado nos músculos (60%), ossos (30%), pele/cabelo (8%), no fígado (5%), e no pâncreas (3%). No plasma, a concentração de zinco é cerca de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , e é ligado à albumina (60-80%), que representa o conjunto metabolicamente ativo. O Zn atua também no metabolismo da glicose. Depois que a insulina é clivada forma-se um monômero que, no interior da célula, entra em contato com o zinco formando um cristal dimérico de zinco para ser armazenada e secretada. O Zn é excretado na urina e fezes. A concentração no plasma não é um bom indicador sensível do estado de zinco e não reflete a relação dose-resposta entre os níveis de zinco no corpo e efeitos em vários locais-alvos (Chausmer, 1998; Liu et al., 2008).

Pb depois que é absorvido pelo organismo humano, apresenta no sangue, uma meia vida de 1 a 2 meses, sendo em seguida excretado principalmente através das fezes e da urina. Do sangue, ele distribui-se inicialmente nos tecidos moles, como fígado e rins, e com o tempo deposita-se nos ossos, dentes e cabelo (Klaassen, 2001; Salgado, 2003). A concentração de Pb no plasma aumenta exponencialmente em consequência da elevação do metal no sangue. Ambos funcionam como biomarcadores de exposição total ao metal. Porém, algumas pesquisas sugerem que o Pb encontrado no sangue não representa adequadamente os níveis desse elemento nos ossos e nem no plasma (Tsaih et al., 1999). Outro indicador biológico é a determinação de Pb na urina, que caracteriza uma exposição recente, mas sofre variações relacionadas a fatores ambientais, dieta, função renal e ingestão de líquidos (Salgado, 1996).

Uma vez no sangue, o cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) é retomado por eritrócitos, diferentemente do cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) que é menos associado aos eritrócitos. Devido ao cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ser estruturalmente semelhante ao fosfato e ao sulfato, ele rapidamente entra em todas as células via canal aniônico de proteínas. Os compostos de Cr são distribuídos a todos os órgãos do corpo, com níveis elevados no fígado, baço e rim. As partículas que contêm Cr podem ser retidas nos pulmões durante anos. O Cr absorvido é excretado principalmente na urina. A meia-vida de excreção de cromo é de cerca de 35-40 horas (ATSDR, 2000; Sedman et al., 2006).

As inorgânico é facilmente absorvido a partir do trato gastrointestinal para a corrente sanguínea e distribuído para os órgãos e tecidos, após a primeira passagem através do fígado (Mandal et al., 2004). Sua meia-vida no corpo é de 2 dias, então medir As na urina pode refletir uma exposição recente de um indivíduo (Watanabe et al., 2001). No entanto, a dependência de apenas uma análise de urina pode não fornecer um quadro completo de metabolismo do As quando se compara a relação entre os diferentes fatores, como etnia e dieta. Sabe-se que os níveis de As no cabelo, e nas unhas da mão e do pé fornecem um nível adicional de informações sobre exposição a As em uma escala de tempo mais longo (Kile et al., 2005).

Hg pode ser encontrado no corpo em três formas químicas elementares: metálico, inorgânico e metilmercúrio. A absorção do Hg metálico e inorgânico é principalmente por via pulmonar, através da inalação, podendo ocorrer também por via digestiva e dérmica. Dos pulmões, o Hg é levado pelo sangue e distribuído pelo organismo, acumulando-se nos rins, no sistema nervoso central, no fígado, na medula óssea, nas vias aéreas superiores, na parede intestinal, na pele, nas glândulas salivares, no coração, nos músculos e na placenta (Klaassen,



2001; Patterson et al., 2004; Clarkson, 2007). A absorção do Hg presente nos alimentos ao nível gastrointestinal é de cerca de 15%, enquanto a absorção do metilmercúrio é da ordem dos 90%. O Hg inorgânico que não foi absorvido é eliminado pelas fezes, já o que foi absorvido é eliminado pela saliva, urina e pele. O metilmercúrio é eliminado basicamente por meio das fezes após ter sido eliminado da vesícula biliar e das células epiteliais (Klaassen, 2001; Calabuig, 2004).

No plasma, 80-90% de Al se liga a transferrina, possuindo baixas concentrações no sangue total por ser facilmente eliminado pelos rins na urina. A via transferrina também é considerada um mecanismo para o transporte de Al através da barreira sangue-cérebro. O pulmão, fígado e ossos têm as mais altas concentrações de alumínio, sendo removido do sangue pelos rins e excretado na urina (Ganrote, 1986; WHO, 1997; Van Landeghem et al., 1998). Em pacientes com insuficiência renal, as concentrações de Al no tecido podem aumentar e estão associadas com encefalopatia e osteomalácia. Os compostos de Al podem alterar a absorção de outros elementos no trato gastrointestinal. Por exemplo, inibe a absorção de fluoreto e diminui a absorção de Ca e Fe e compostos de ácido salicílico, o qual, por sua vez, pode afetar a absorção de Al (Exley et al., 1996).

### 3. Referências Bibliográficas

- ABRAHAMMS, P. W. Soil, geography and human disease: a critical review of the importance of medical cartography. **Progress in Physical Geography**, 30, 490-512, 2006.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ, V. H. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: SBCS, v. 2, p. 645-692, 2002.
- AIRES, M. M. **Fisiologia**. 3ª Edição, Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2008.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum**. Biological Sciences, 27, 729-737, 2005.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Blackie, USA and Canadá, 1993.
- ALTIERI, M. A. Agroecologia – **A dinâmica produtiva da agricultura sustentável**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998, 110 p.
- ANNUNCIACÃO, D. L. R. **Análise de elementos maiores, menores e traço, em amostras de cabelo, aplicado a triagem populacional com elevada incidência de câncer**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, 96 p, 2008.
- ASSIS, R. L. Desenvolvimento rural sustentável no Brasil: perspectivas a partir da integração de ações públicas e privadas com base na agroecologia. **Economia Aplicada**, 10, 75-89, 2006.
- ASSIS, R. L.; ROMEIRO, A. R. Agroecologia e Agricultura Orgânica: controvérsias e tendências. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, 6, 67-80, 2002.
- ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Chromium** (update). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, pp. 1-419, 2000.
- BARBOSA, F.; TANUS-SANTOS, J. E.; GERLACH, R. F.; PARSONS, P. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations and future needs. **Environ Health Perspect**, 113, 1669-74, 2005.
- BATISTA, B. L.; RODRIGUES, J. L.; TORMEN, L.; CURTIUS, A. J.; BARBOSA JR, F. Reference Concentrations for Trace Elements in Urine for the Brazilian Population based on q-ICP-MS with a Simple Dilute-and-Shoot Procedure. **J. Braz. Chem. Soc.**, 20, 1406-1413, 2009.
- BERGLUND, M.; LIND, B.; BJÖRNBERG, K. A.; PALM, B.; EINARSSON, Ö.; VAHTER, M. Inter-individual variations of human mercury exposure biomarkers: a cross-sectional assessment. **Environ Health**, 4, 20, 2005.
- BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, A.; BERMEJO-BARRERA, A. M. Application of multivariate methods to scalp hair metal data to distinguish between drug-free subjects and drug abusers. **Analytica Chimica Acta**, 455, 253-265, 2002.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, 23, 737-744, 1999.

BETIOL, W.; CAMARGO, O. A. A Disposição de Lodo de Esgoto em Solo Agrícola. In: BETIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Edit.). **Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais na Agricultura**. Jaguariúna : Embrapa Meio Ambiente, pp. 25-35, 2006.

BORGES, S. F. S. **Pesquisa de uma correlação entre elementos do solo e matrizes biológicas de uma população**. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Química Forense, Universidade de Coimbra, 108p, 2013.

BOWMAN, C. A.; BOBROWSKY, P. T.; SELINUS, O. Medical geology: new relevance in the earth sciences. **Episodes, Journal of International Geosciences**, 26, 270–277, 2003.

BREVIK, E. C. Soil, Food Security and Human Health. In: **Soils, Plant Growth and Crop Production** - Vol.III. Disponível em: <<http://www.eolss.net/Sample- Chapters/C10/E1-05A-36-00.pdf>>, (Acesso em: junho de 2012), 2009.

CALABUIG, G. **Medicina Legal y Toxicología**, 6ª Edición; E. Villanueva Cañadas, Masson; 939-967; Barcelona, Espanha, 2004.

CAMARGO, O. A.; ALLEONNI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: Legis Summa, p. 89-124, 2001.

CAPORAL, F. R.; COSTABEBER, J. A. Análise multidimensional da sustentabilidade: uma proposta metodológica a partir da agroecologia. **Agroecologia e desenvolvimento rural sustentável**, 3, 2002.

CARNEIRO, M. T. W. D.; SILVEIRA, C. L. P.; MIEKELEY, N.; FORTES, L. M. C. Intervalos de referência para elementos menores e traço em cabelo humano para a população da cidade do Rio de Janeiro – Brasil. **Quim. Nova**, 25, 37-45, 2002.

CHANDRASEKARAN, A.; RAVISANKAR, R.; HARIKRISHNAN, N.; SATAPATHY, K. K.; PRASAD, M. V. R.; KANAGASABAPATHY, K. V. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India – Spectroscopical approach. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 137, 589–600, 2015.

CHANEY, R. L.; RYAN, J. A.; LI, Y.-M.; BROWN, S. I. Soil Cadmium as a Threat to Human Health. In **Cadmium in Soils, Plants and the Food Chain** (M. J. McLaughlin and B. R. Singh, Eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 219–256, 1998.

CHAUSMER, A. B. Zinc, insulin and diabetes. **Journal of the American College of Nutrition**, 17, 109-115, 1998.

CHRISTENSEN, J. M. Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results. **Sci. Total. Environ.**, 166, 89-135, 1995.

CLARKSON, T. W. Mechanisms of Mercury Disposition in the Body. **American Journal of Industrial Medicine**, 50, 757-764, 2007.

COMPETÊNCIAS DIGITAIS PARA AGRICULTURA FAMILIAR – CONDAF. Disponível em: <<http://codaf.tupa.unesp.br/informacoes/a-importancia-da-agricultura-familiar>>, (Acesso em: Novembro de 2014), 2014.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DOS TRABALHADORES NA AGRICULTURA – CONTAG. Disponível em: <<http://www.contag.org.br/index.php?modulo=portal&acao=interna&codpag=263&nw=1>>, (Acesso em: Novembro de 2014), 2014.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>. Acessado em: julho de 2012.

CORNELIS, R.; HEINZOW, B.; HERBER, R. F. M.; CHRISTENSEN, J. M.; POULSEN, O. M.; SABBIONI, E.; TEMPLETON, D. M.; THOMASSEN, Y.; VAHTER, M.; VESTERBERG, O. Sample Collection Guidelines for Trace Elements in Blood and Urine. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, 10, 103-127, 1996.

CORTECCI, G. **Geologia e Saúde**. Tradução Wilson Scarpelli. São Paulo, 2003.

COSTA, M. F. B. **Estudo da aplicabilidade do ácido trans, trans-mucônico urinário como indicador biológico de exposição ao benzeno**. Tese de doutorado, Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Osvaldo Cruz, 2001, 124 p.

COUTO, N.; MATTOS, S.; MATSCHULLAT, J. Biomonitoramento humano. In E DESCHAMPS, J MATSCHULLAT (org), **Arsênio antropogênico e natural**, Fundação Estadual do Meio Ambiente, Belo Horizonte, pp. 241–269, 2007.

CRINNION, W. J. The Benefits of Pre- and Post-challenge Urine Heavy Metal Testing: Part 1. **Alternative Medicine Review**, 14, 2009.

DAVIES, B. E.; BOWMAN, C.; DAVIES, T. C.; SELINUS, O. Medical Geology: Perspectives and Prospects. In: SELINUS, O.; ALLOWAY, B.J.; CENTENO, J.A.; FINKELMAN, R.B.; FUGE, R.; LINDH, U.; SMEDLEY, P., editors, **Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health**, London: AcademicPress, p. 1–14, 2005.

DŁUGASZEK, M.; KASZCZUK, M.; MULARCZYK-OLIWA, M. Magnesium, Calcium, and Trace Elements Excretion in 24-h Urine. **Biol Trace Elem Res**, 142, 1–10, 2011.

DOMINGUES, M. M. R. A. **Magnésio**. Universidade do Porto, Licenciatura em ciências da nutrição, 1991, 52 p.

EXLEY, C.; BURGESS, E.; DAY, J. P. JEFFERY, E. H.; MELETHIL, S.; YOKEL, R. A. Aluminum toxicokinetics. **J Toxicol Environ Health**, 48, 569–584, 1996.

FERGUSON, J. E. **The Heavy Metals Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects**, Pergamon Press, Oxford, UK, 1990.

FRAGA, C. G.; OTEIZA, P. I. Iron toxicity and antioxidant nutrients. **Toxicology**, 180, 23–32, 2002.

- GANROTE, P. O. Metabolism and possible health effects of aluminum. **Environmental Health Perspectives**, 65, 363-441, 1986.
- HANI, A.; PAZIRA, E. Heavy metals assessment and identification of their sources in agricultural soils of Southern Tehran, Iran. **Environ Monit Assess**, 176, 677–691, 2011.
- HARRIS, E. D. Cellular copper transport and metabolism. **Annu Rev Nutr**, 20, 291–310, 2000.
- HASTINGS, N.; PLOUFFE, A.; STRUIK, L. C.; TURNER, R. J. W.; ANDERSON, R. G.; CLAGUE, J. J.; WILLIAMS, S. P.; KUNG, R.; TACCOGNA, G. Geoscape Fort Fraser, British Columbia, Miscellaneous Report, **Geological Society of Canada**, 66, 1, 1999.
- HAYES, W. A. **Principles and Methods of Toxicology**, 4a edição, Taylor & Francis, Philadelphia, p. 654 a 682, 2001.
- HINKLEY, T. K.; LAMOTHE, P. J.; WILSON, S. A.; FINNEGAN, D. L.; GERLACH, T. M. Metal emissions from Kiauea, and suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. **Earth and Planetary Letters**, 170, 315-325, 1999.
- HORNG, C-J.; TSAI, J-L.; HORNG, P-H.; LIN, S-C.; LIN, S-R.; TZENG, C-C. Determination of urinary lead, cadmium and nickel in steel production workers. **Talanta**, 56, 1109-1115, 2002.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agropecuário**. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/agri\\_familiar\\_2006/familia\\_censoagro200](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/agri_familiar_2006/familia_censoagro200)>, (Acesso em: Novembro de 2014), 2006.
- JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, 68, 167–182, 2003.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. 4ª edição, Boca Raton: CRC, 2010, 505p.
- KELLER, E. A. **Environmental geology**, 8th ed., Upper Saddle River NJ: Prentice Hall, 2000.
- KHILLARE, P. S.; JYETHI, D. S.; SARKAR, S. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants. **Food and Chemical Toxicology**, 50, 1642-1652, 2012.
- KILE, M. L.; HOUSEMAN, E. A.; RODRIGUES, E.; SMITH, T. J.; QUAMRUZZAMAN, Q.; RAHMAN, M.; MAHIHDDIN, G.; CHRISTIANI, D. C. Toenail arsenic concentrations, GSTT1 gene polymorphisms, and arsenic exposure from drinking water. **Cancer Epidemiol. Biomark. Prev.**, 14, 2419–2426, 2005.
- KLAASSEN, C. D. Heavy metals and heavy-metal antagonists, in: HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E.; GILMAN, A. G. (eds.): **The Pharmacological Basis of Therapeutics**. New York: McGraw-Hill, pp. 1851–1876, 2001.
- KONTANI, M.; HARA, A.; OHTA, S.; IKEDA, T. Hypermagnesemia induced by massive cathartic ingestion in an elderly woman without pre-existing renal dysfunction. **Annals of Internal Medicine**, 44, 448–52, 2005.

- KOOLMAN, J.; ROEHM, K-H. **Bioquímica: texto e atlas**. 3ª Edição, Porto Alegre: Artmed, 2005.
- LARSSON, S. C.; VIRTANEN, M. J.; MARS, M.; MÄNNISTÖ, S.; PIETINEN, P.; ALBANES, D.; VIRTAMO, J. Magnesium, calcium, potassium, and sodium intakes and risk of stroke in male smokers. **Archives of Internal Medicine**, 168, 459–65, 2008.
- LIU, J.; GOYER, R. A.; WAALKES, M. P. Toxic effects of metals. in: Casarett and Doull's Toxicology—The Basic Science of Poisons, 7th Ed (Klaassen CD ed), McGraw Hill, New York, pp 931–979, 2008.
- MANDAL, B. K.; OGRA, Y.; ANZAI, K.; SUZUKI, K. T. Speciation of arsenic in biological samples. **Toxicology and Applied Pharmacology**, 198, 307-318, 2004.
- MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; SILVA, C. A.; GONÇALVES, V. C. **Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil**. Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, 2009, 45 p.
- MARTINS, C. A. S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. O. A dinâmica de metais-traço no solo. **R. Bras. Agrobiologia**, 17, 383-391, 2011.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B. F.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, 15, 181-190, 2000.
- MERCER, J. F. The molecular basis of copper-transport diseases. **Trends Mol Med**, 7, 64-69, 2001.
- MIELKE, H. W.; DUGAS, D.; MIELKE, P. W.; SMITH, K. S.; SMITH, S. L.; GONZALES, C. R. Associations between Soil Lead and Childhood Blood Lead in Urban New Orleans and Rural Lafourche Parish of Louisiana. **Environmental Health Perspectives**, 105, 950-954, 1997.
- MINOIA, C.; SABBIONI, E.; APOSTOLI, P.; PIETRA, R.; POZZOLI, L.; GALLORINI, M.; NICOLAOU, G.; ALESSIO, L.; CAPODAGLIO, E. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European community. I. A study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects. **Sci. Total Environ.**, 95, 89-105, 1990.
- MOON, C. S.; ZHANG, Z. W.; SHIMBO, S.; WATANABE, T.; LEE, B. K.; AHN, K. D.; et al. Evaluation of urinary cadmium and lead as markers of background exposure of middle-aged women in Korea: dietary intake as an influential factor. **Toxicol Lett**, 108, 173–8, 1999.
- NICHOLSON, F. A.; SMITH, S. R.; ALLWAY, B. J.; CARLTONSMITH, C.; CHAMBERS, B. J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **The Science of the Total Environment**, 311, 205-219, 2003.
- OLAWOYIN, R.; OYEWOLE, A. S.; GRAYSON, R. L. Potential risk effect from elevated levels of soil heavy metals on human health in the Niger delta. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, 85, 120–130, 2012.
- OMS - Organização Mundial da Saúde; FAO; International Atomic Energy Agency.; **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**, Roca: São Paulo, 1998.

- OSMAN, K.; ZEJDA, J. E.; SCHUTZ, A.; MIELZYNSKA, D.; ELINDER, C. G.; VAHTER, M. Exposure to lead and other metals in children from Katowice district, **Poland: International Archives of Occupational and Environmental Health**, 71, 180-186, 1998.
- PARSONS, P. J.; BARBOSA, F. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. *Spectrochim. Acta Part B Atom Spectrosc.*, 62, 992–1003, 2007.
- PASCHAL, D. C.; TING, B. G.; MORROW, J. C.; PIRKLE, J. L.; JACKSON, R. J.; SAMPSON, E. J.; MILLER, D. T.; CALDWELL, K. L. Trace Metals in Urine of United States Residents: Reference Range Concentrations. **Environmental research**, section A 76, 53–59, 1998.
- PATTERSON, B.; RYAN, J.; DICKLEY, J.; The Toxicology of Mercury. **New England Journal of Medicine**, 350, 2004.
- PÉREZ, D. V.; MANZATTO, C. V.; ALCÂNTARA, S.; WASSERMAN, M. A. V. Geoquímica dos solos brasileiros: situação atual. In: SILVA, C. R.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G., editores, *Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e meio ambiente, 2005 WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA*, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1-5, 2006.
- PLANT, J.; BALDOCK, J.; HASLAM, H.; SMITH, B. The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing countries. **Episodes**, 21, 19-27, 1998.
- ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems**. England, John Wiley & Sons, 1994.
- SALGADO, P E. T. Toxicologia dos Metais. In: OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. São Paulo: Atheneu, p.161-164, 1996.
- SALGADO, P. E. T. Metais em Alimentos. In: OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. 2. Ed. São Paulo: Atheneu, p.411-415, 2003.
- SCARPELLI, W. Introdução à Geologia Médica. **I FENAFEG Igc da USP**, Disponível em. <[www.cprm.gov.br/pgagem](http://www.cprm.gov.br/pgagem)> (Acesso em maio de 2012), 2003.
- SEDMAN, R. M.; BEAUMONT, J.; McDONALD, T. A. et al. Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water. **J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Ver**, 24, 155–182, 2006.
- SELINUS, O. Medical Geology: Method, theory and practice, in P.T. Bobrowsky, eds, **Geoenvironmental Mapping: Methods, theory and practic**. A.A. Balkema, pp. 473-496, 2002.
- SELINUS, O. Medical Geology: an emerging specialty. *Terræ*, 1(1):8-15. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/terrae/V2/PDF-N2/selinus.pdf>>, (Acesso em: maio de 2012), 2004.
- SELINUS, O. Geologia Médica. In: SILVA, C. R.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G., editores, *Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e meio ambiente, 2005 WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA*, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1-5, 2006.

SILVA, C. R.; MELLO, E. F.; ALMEIDA, C. N. Proposta para avaliação de riscos geológicos à saúde ambiental em áreas de mineração. **Brazilian Journal of Geology**, 42, 303-322, 2012.

SCHMITT, H.; STICHER, H. Heavy metal compounds in the soil. In: MERIAN, E. (ed.). **Metals and their compounds in the environment**. New York, VHC Verlagsgesellschaft mbH, p. 311-331, 1991.

STIGLIANI, W. M. Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. **Environmental Monitoring and Assessment**, 10, 245-307, 1988.

TAN, C.; CHEN, H.; XIA, C. Early prediction of lung cancer based on the combination of trace element analysis in urine and an Adaboost algorithm. **J Pharm Biomed Anal**, 49, 746–752, 2009.

TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. **Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Monitoring**. CRC Press, Boca Raton, FL. 1988.

TSAIH, S. W.; SCHWARTZ, J.; LEE, M. L.; AMARASIRIWARDENA, C.; ARO, A.; SPARROW, D.; HU, H. The independent contribution of bone and erythrocyte lead among middle-aged and elderly men: the normative aging study. **Environmental Health Perspectives**, 107, 391-396, 1999.

UNDERWOOD, E. J. Trace elements and health: an overview. **Phil. Trans. Royal Society of London**, 288, 5-14, 1979.

Van LANDEGHEM, G. F.; BROE, M. E.; D’HAESE, P. C. Al and Si: their speciation, distribution, and toxicity. **Clin Biochem**, 31, 385–397, 1998.

WATANABE, C.; INAOKA, T.; KADONA, T.; NAGANO, M.; NAKAMURA, S.; USHIJIMA, K.; MURAYAMA, N.; MIYAZAKI, K.; OHTSUKA, R. Males in rural Bangladeshi communities are more susceptible to chronic arsenic poisoning than females: analyses based on urinary arsenic. **Environ. Health Perspect.**, 109, 1265–1270, 2001.

WEBBER, J. Trace metals in agriculture. In N. W. Lepp (Ed.) **Effect of heavy metal pollution on plants. Metals in the environment**. vol. 2, pp. 159–184, Englewood: Applied Science, 1981.

WEBER, J.; KARCZEWSKA, A. Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the environment. **Geoderma** (special issue), 122, 2-4, 105-324, 2004.

WHO: IPCS Environmental Health Criteria. **Aluminum**, vol. 194. Geneva: World Health Organization, pp. 1–282, 1997.

XAVIER, K. D.; MARQUES, D. M. F.; ALMEIDA, L. M. M. C. A relevância da agricultura familiar segundo dados do Censo Agropecuário de 2006: Uma análise comparativa entre Goiás e os estados do Pará, Pernambuco, São Paulo e Rio Grande do Sul. **SEGPLAN/IMB – Instituto Mauro Borges de estatísticas e estudos socioeconômicos**, Conjuntura Econômica Goiana, nº 21, Julho, 2012.

ZANELLO, S.; MELO, V. F.; WOWK, G. I. T. H. Mineralogia e teores de cromo, níquel, cobre, zinco e chumbo nos solos no entorno do aterro sanitário da Caximba em Curitiba-PR. **Scientia Agraria**, 10, 51-60, 2009.



ZHANG, C. S. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. **Environ Pollut**, 142, 501–511, 2006.

ZHAO, H.; XIA, B.; FAN, C.; ZHAO, P.; SHEN, S. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. **Science of the Total Environment**, 417–418, 45–54, 2012.

## **CAPÍTULO I**

---

### **ELEMENTOS TRAÇOS E MAIORES EM SOLOS E PRODUTOS AGRÍCOLAS EM SISTEMAS DE CULTIVO AGROECOLÓGICOS**

## **Capítulo 1 – Elementos traços e maiores em solos e produtos agrícolas em sistemas de cultivo agroecológicos**

**Resumo:** O conhecimento dos teores ambientalmente disponíveis dos elementos traços e maiores no solo pode auxiliar na verificação da relação entre a concentração destes elementos no solo e a saúde de populações expostas a ambientes dos quais dependem para suprir suas necessidades nutricionais. Dessa forma, o presente trabalho objetivou providenciar um levantamento de teores ambientalmente disponíveis de elementos traços e maiores, essenciais e tóxicos em solos e culturas agrícolas de áreas de sistemas agroecológicos. Foram coletadas amostras de solo na profundidade de 0-20 cm e produtos agrícolas em 23 áreas de cultivo agroecológicos, abrangendo as regiões da zona da mata, agreste e sertão de Pernambuco. Foram determinados os teores ambientalmente disponíveis de Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em solo e os totais nas partes comestíveis dos produtos agrícolas. A maioria dos elementos químicos presentes nos solos dos sistemas agroecológicos são oriundos, em maior parte, do material de origem. A contaminação de Pb e Cu observada em alguns pontos amostrados, e que excederam o valor de prevenção, se deve a influência antrópica. Neste caso, é sugerido uma avaliação de risco à saúde humana específica para as condições locais. As práticas agroecológicas influenciaram pouco no acúmulo de elementos traços e maiores nos solos na maioria das áreas estudadas. Porém, proporcionaram acúmulo de elementos traços potencialmente tóxicos nas partes comestíveis de alguns produtos agrícolas. Os elementos químicos essenciais para as plantas estão em níveis adequados para quase todas as culturas agrícolas analisadas. No entanto, os elementos traços potencialmente tóxicos encontrados em alguns alimentos superiores aos limites estabelecidos por legislações geram uma preocupação no que se refere à entrada desses elementos na cadeia alimentar.

**Palavras-chave:** Metal pesado, Agroecologia, Contaminação

## **Chapter 1 - Trace and major elements in soils and agricultural products from agroecological cropping systems**

**Abstract:** Knowledge regarding environmentally available concentrations of trace and major elements on soil may support the relationship between these concentrations and the health of people exposed to environments which supply their nutritional needs. Thus, this study aimed to provide an assessment of the environmentally available concentrations of trace and major elements, essential and toxic on soils and crops from agroecological systems. Soil samples at 0–20 cm depth and agricultural products were collected in 23 agroecological sites which extends from the semiarid to the coast region of Pernambuco. Environmentally available concentrations of Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, and Zn were determined on soil; also total concentrations for edible parts of agricultural products were evaluated. Most of the chemical elements on soils of agroecological systems were mainly derived from parent material. Pb and Cu contamination observed in some sites, which exceeded the prevention values, might be related to anthropogenic activities. Based on the foregoing, a specific risk assessment to human health is needed. Agroecological practices provided little influence on accumulation of trace and major elements in soils from most studied sites. On the other hand, such practices yielded the storage of potentially toxic trace elements in edible parts of some agricultural products. Essential chemical elements have shown adequate contents for almost all studied crops; however, the level of potentially toxic trace elements – higher than those proposed by environmental legislation – has drawn attention with regard to the transfer into the human food chain.

**Keywords:** Heavy metal, Agroecology, Contamination.

## 1. Introdução

O conhecimento dos teores ambientalmente disponíveis dos elementos traços e maiores no solo pode auxiliar na verificação da relação entre a concentração destes elementos no solo e a saúde de populações expostas a esses ambientes. De acordo com Abrahams (2006), os solos causam impacto nas causas e distribuição geográfica de doenças, podendo ser maior ou menor de acordo com a dependência da população pelo consumo da produção agrícola local. As interações entre ambiente e saúde são ainda mais importantes para populações que dependem do ambiente local para suprir suas necessidades nutricionais. Esta é uma situação observada em diversas localidades do Brasil, onde a agricultura familiar é responsável pela maior parte do sustento da população rural.

A agricultura familiar além de produzir alimentos e matéria prima, também é responsável por ocupar 80% dos estabelecimentos rurais do Brasil e utilizar práticas ecologicamente mais equilibradas, com menor uso de insumos agrícolas industrializados e com preservação do patrimônio genético (Olalde, 2004). Muitos desses agricultores adotam o uso de práticas agroecológicas, o que torna os produtos da agricultura familiar em um diferencial competitivo na busca por qualidade e responsabilidade socioambiental (CONTAG, 2014).

A agroecologia é uma ferramenta importante na criação de estratégias que viabilizem as produções agrícolas em pequena escala (Aquino e Assis, 2007). A produção se torna sustentável em um agroecossistema quando existe o equilíbrio entre plantas, solos, nutrientes, luz solar, umidade e outros organismos coexistentes. Os agricultores podem utilizar insumos alternativos, como inseticidas botânicos e fertilizantes orgânicos, para controlar pragas específicas ou deficiências químicas do solo. A agroecologia engloba orientações de como isso pode ser feito sem provocar danos desnecessários ou irreparáveis. Além de solucionar problemas causados por pragas, doenças ou deficiência de nutrientes no solo, a agroecologia procura restaurar a resiliência e a força do agroecossistema, integrando para isso princípios ecológicos, agronômicos e socioeconômicos (Altiere, 1998; Assis e Romeiro, 2002).

Os elementos químicos são constituintes naturais da crosta terrestre e seus teores em solos são dependentes, inicialmente, das fontes geológicas (Burak et al., 2010). No entanto, é possível observar diferenças importantes de teores dos elementos nos solos em uma mesma região, devido aos processos geoquímicos atuarem diferentemente em cada lugar (Burak et al., 2010). Além de fontes naturais, as principais fontes antrópicas de elementos traços e

maiores em solos agrícolas são de fertilizantes minerais e orgânicos, pesticidas, resíduos urbanos e industriais, processos de mineração e fundição e deposição atmosférica de poluentes (Alloway, 1990; Zhang, 2006; Hani e Pazira, 2011).

Vários fatores podem afetar a solubilidade e disponibilidade de elementos químicos para as plantas, tais como pH do solo, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade e composição da argila, teor de matéria orgânica, potencial redox, competição entre metais pelos sítios de adsorção e reações de complexação (Al-Khashman, 2004; Golia et al., 2008; Nezhad et al., 2011). Em geral, a concentração dos elementos nos solos pode variar de traço a alto, o que irá depender do tipo de elemento e do material de origem (Blaylock e Huang, 2000; Asrari, 2014).

Muitos dos elementos químicos presentes no solo são conhecidos por desempenharem funções essenciais para manutenção da vida de plantas e animais, entre estes, se incluem: Ca, Mg, Fe, Co, Cu, Zn, P, N, S, Se, I e Mo (Selinus, 2004). Em concentrações elevadas, entretanto, alguns desses elementos podem ser tóxicos. Outros elementos não essenciais, como As, Cd, Pb, Hg e Al, podem ser tolerados pelas plantas em baixas concentrações, mas em concentrações mais elevadas são tóxicos para plantas e seres humanos (Alloway e Ayres, 1993). As plantas dependem dos elementos químicos do solo para suas necessidades nutricionais e todos os animais superiores, incluindo os seres humanos, dependem direta ou indiretamente das plantas para sua nutrição (Brevik, 2009).

Os elementos que ocorrem naturalmente no meio ambiente podem produzir efeitos adversos à saúde, seja quando são ingeridos em altas concentrações ou quando apresentam baixa biodisponibilidade. Os processos geológicos associados com as atividades humanas podem redistribuir os elementos de locais onde não são prejudiciais para outros locais onde podem afetar, negativamente, à saúde dos homens e dos animais (Selinus, 2006). A contaminação do solo por elementos químicos é comumente avaliada por comparação com valores orientadores de qualidade do solo.

O presente estudo teve o objetivo de providenciar um levantamento de teores ambientalmente disponíveis de elementos traços e maiores, essenciais (Cu, Ni, Zn, Mn, Fe, Ca e Mg) e tóxicos (Cd, Pb, Cr, Ba, Hg, As e Al) em solos e culturas agrícolas de áreas de sistemas agroecológicos, no estado de Pernambuco, visando contribuir para o entendimento do funcionamento do agroecossistema.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Áreas de estudo e georreferenciamento**

Na realização desse trabalho procurou-se identificar localidades agrícolas que não utilizassem nenhum tipo de insumo agrícola convencional (fertilizantes, inseticidas, pesticidas, entre outros), pois o levantamento dos elementos traços e maiores nos solos e produtos agrícolas servirá de base para avaliar a relação com a saúde humana no segundo capítulo desta tese, sendo essa relação mais clara quando se tem o que foi cultivado e consumido sem uso de fontes industrializadas. Dessa forma, foram escolhidos produtores que utilizam práticas agroecológicas no manejo de suas áreas, sendo os insumos utilizados no manejo, quando necessários, de origem orgânica. Com o auxílio das organizações não governamentais (ONGs) “Caatinga – Semeando vida no semiárido” e “Sabiá – Centro de desenvolvimento agroecológico” e da Associação dos Agricultores Agroecológicos de Bom Jardim (Agroflor), foi possível escolher seis comunidades que abrangem as três regiões fisiográficas (Zona da Mata, Agreste e Sertão) do estado de Pernambuco (Figura 1). Em cada comunidade foram escolhidas de três a quatro áreas de produção, correspondendo a uma família por área e totalizando 23 áreas produtivas (Tabela 1). Esses locais foram georreferenciados, tendo suas coordenadas geográficas obtidas por GPS.

### **2.2. Coleta das amostras e levantamento de informações**

#### **2.2.1. Solo**

As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-20 cm. Nas 23 áreas de produção, foram coletadas três amostras compostas, sendo cada amostra formada por quinze amostras simples escolhidas aleatoriamente na área, como indicado pelo Programa Nacional em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica-PGAGEM (CPRM, 2003), totalizando 69 amostras de solo. Para a coleta, foi utilizado um trado de aço inox para evitar possíveis contaminações. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados, lacrados, embalados e armazenados em temperatura ambiente até serem transportadas para a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

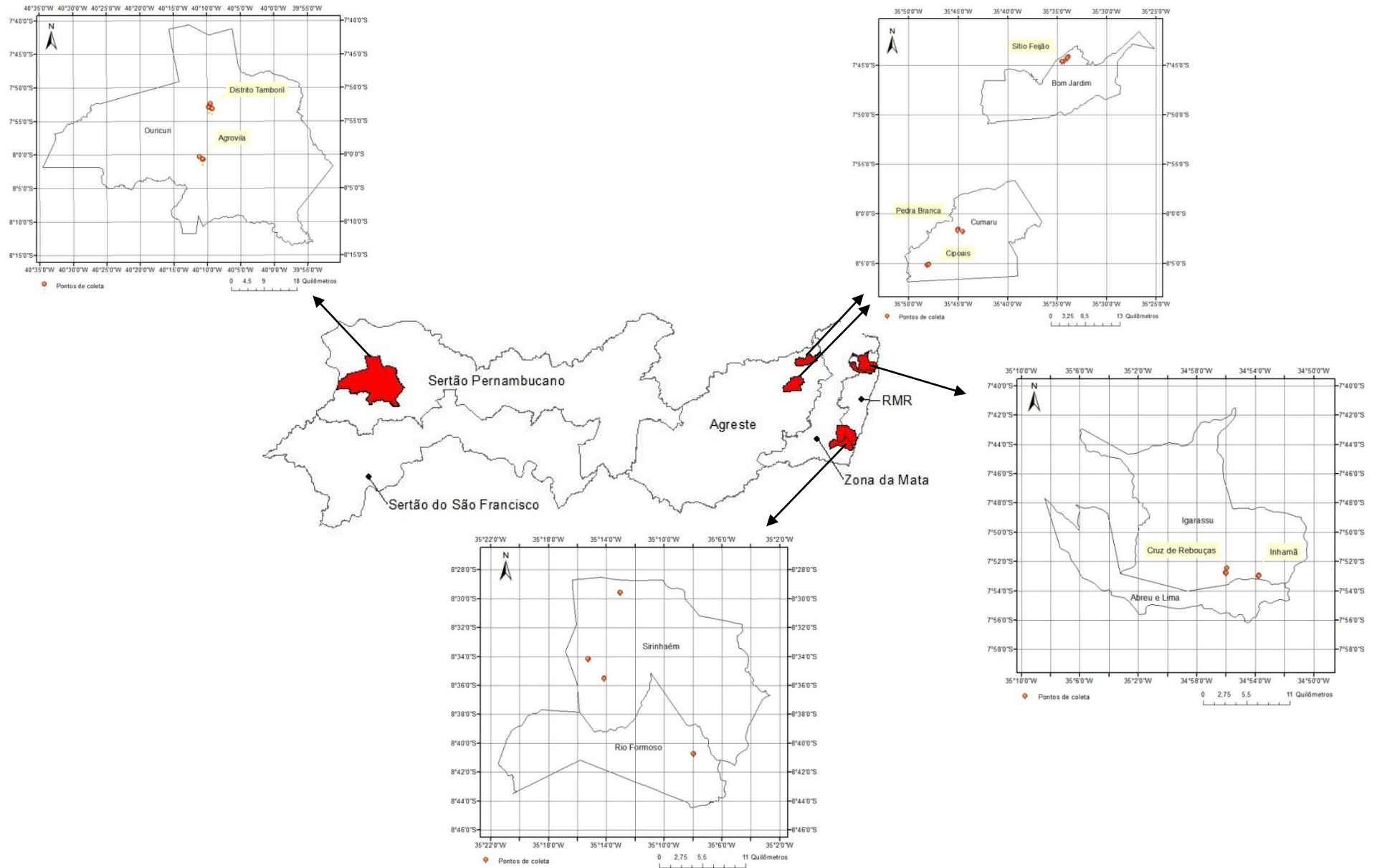


Figura 1 – Localização dos pontos de coleta no estado de Pernambuco



Tabela 1. Áreas de agricultura agroecológica de Pernambuco selecionadas para o estudo

<b>Identificação</b>	<b>Município</b>	<b>Região</b>	<b>Sistema de cultivo</b>	<b>ONG</b>	<b>Coordenadas (S/W)</b>
A1.1	Abreu e Lima	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'16,3"/34°53'44,7"
A1.2	Abreu e Lima	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'19,2"/34°53'46,8"
A1.3	Abreu e Lima	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'18,7"/34°53'43,9"
A2.1	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°52'47,8"/34°55'55,3"
A2.2	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°52'47,6"/34°55'56,2"
A2.3	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°52'47,6"/34°55'56,1"
A3.1	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'06,2"/34°56'02,2"
A3.2	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'06,1"/34°56'00,7"
A3.3	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'08,1"/34°55'58,7"
A4.1	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'33,5"/35°33'52,0"
A4.2	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'33,2"/35°33'51,2"
A4.3	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'34,5"/35°33'50,6"
A5.1	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'43,6"/35°33'59,0"
A5.2	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'43,9"/35°33'58,7"
A5.3	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'43,7"/35°33'55,9"
A6.1	Bom Jardim	Agreste	Cultivo orgânico	Agroflor	07°45'03,1"/35°34'17,1"
A6.2	Bom Jardim	Agreste	Cultivo orgânico	Agroflor	07°45'02,1"/35°34'17,0"
A6.3	Bom Jardim	Agreste	Cultivo orgânico	Agroflor	07°45'02,2"/35°34'17,3"
A7.1	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°45'02,3"/35°34'30,7"
A7.2	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°45'03,7"/35°34'30,7"
A7.3	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°45'02,8"/35°34'29,4"
A8.1	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'38,7"/35°48'11,0"
A8.2	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'37,8"/35°48'11,4"
A8.3	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'34,2"/35°48'08,2"
A9.1	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'32,4"/35°47'57,5"
A9.2	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'33,7"/35°47'56,9"
A9.3	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'34,7"/35°47'56,3"
A10.1	Cumaru	Agreste	Horta orgânica	Centro Sabiá	08°02'15,0"/35°44'31,1"
A10.2	Cumaru	Agreste	Horta orgânica	Centro Sabiá	08°02'15,4"/35°44'31,2"
A10.3	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°02'15,3"/35°44'35,1"
A11.1	Cumaru	Agreste	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°01'58,9"/35°44'59,3"
A11.2	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°02'01,0"/35°45'02,8"
A11.3	Cumaru	Agreste	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°02'09,1"/35°45'04,7"
A12.1	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta escolar	Caatinga	08°01'36,9"/40°10'38,1"
A12.2	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta escolar	Caatinga	08°01'37,1"/40°10'38,3"
A12.3	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta escolar	Caatinga	08°01'36,8"/40°10'38,7"
A13.1	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'35,8"/40°10'40,2"
A13.2	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'36,5"/40°10'40,7"
A13.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'36,9"/40°10'40,6"
A14.1	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'31,0"/40°10'44,4"
A14.2	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'31,2"/40°10'44,2"
A14.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'32,0"/40°10'44,1"
A15.1	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta	Caatinga	08°01'10,7"/40°11'10,6"

Continua...

A15.2	Ouricuri	Sertão	Horta orgânica	Caatinga	08°01'10,5"/40°11'10,3"
A15.3	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	08°01'10,0"/40°11'09,8"
A16.1	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'44,9"/40°09'48,1"
A16.2	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'47,3"/40°09'46,4"
A16.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°53'45,8"/40°09'41,7"
A17.1	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'47,4"/40°09'42,3"
A17.2	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'47,4"/40°09'41,0"
A17.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°53'48,8"/40°09'41,5"
A18.1	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'18,9"/40°09'33,7"
A18.2	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'18,7"/40°09'32,9"
A18.3	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'17,3"/40°09'32,4"
A19.1	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°54'02,4"/40°09'17,0"
A19.2	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°54'01,4"/40°09'16,3"
A19.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°54'01,7"/40°09'15,3"
A20.1	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°29'54,1"/35°13'03,0"
A20.2	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°29'54,9"/35°13'02,8"
A20.3	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°29'54,3"/35°13'02,1"
A21.1	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°34'30,4"/35°15'16,2"
A21.2	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°34'31,6"/35°15'15,6"
A21.3	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°34'29,5"/35°15'17,0"
A22.1	Sirinhaém	Zona da Mata	Quintal produtivo	Centro Sabiá	08°35'50,9"/35°14'08,9"
A22.2	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°35'52,4"/35°14'09,4"
A22.3	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°35'52,8"/35°14'09,7"
A23.1	Rio Formoso	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°41'04,4"/35°07'58,6"
A23.2	Rio Formoso	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°41'04,6"/35°07'58,2"
A23.3	Rio Formoso	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°41'05,3"/35°07'59,4"

### 2.2.2. Produtos agrícolas

Nas áreas de coleta de solo também foram coletadas amostras das culturas agrícolas produzidas e consumidas pelos próprios agricultores. Em cada área de produção foram escolhidas de duas a quatro culturas de maior consumo, coletando-se, aleatoriamente, várias amostras da parte comestível de cada cultura (Khillare et al., 2012). De acordo com o que os agricultores tinham disponíveis para a coleta, foi possível coletar produtos agrícolas dos seguintes grupos de alimentos: verduras, legumes, tubérculos e frutas (Tabela 2). As amostras foram armazenadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração até serem transportadas para a UFRPE. A quantidade de amostras por cultura variou de acordo com o tipo e com a quantidade que o produtor tinha disponível para fornecimento. É importante informar que algumas áreas (A9, A12, A16 e A19) não forneceram amostras vegetais, pois no momento das coletas essas localidades não estavam produzindo devido à falta de chuva, principalmente na região fisiográfica do Sertão.

### 2.2.3. Levantamento de informações

Nos locais de amostragem de solo, foi aplicado um questionário (Apêndice 1) ao proprietário para coleta de informações com relação ao uso e manejo da área agrícola.

Tabela 2 – Amostras das culturas agrícolas avaliadas e número de áreas em que foram coletadas

<b>Cultura</b>	<b>Nome científico</b>	<b>Quantidade de áreas</b>
Cebolinha	<i>Allium schoenoprasum</i>	2
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i>	2
Couve	<i>Brassica oleracea</i> L.	1
Maxixe	<i>Cucumis anguria</i> L.	1
Pimentão	<i>Capsicum annuum</i>	1
Quiabo	<i>Abelmoschus esculentus</i> L.	1
Batata-doce	<i>Ipomoea batatas</i>	1
Cará	<i>Dioscorea alata</i> L.	1
Abacate	<i>Persea americana</i>	1
Acerola	<i>Malpighia puniceifolia</i> L.	6
Banana	<i>Musa sapientum</i>	1
Cacau	<i>Theobroma cacao</i>	1
Cajá	<i>Spondias mombin</i> L.	1
Carambola	<i>Averrhoa carambola</i>	1
Ciriguela	<i>Spondias purpurea</i>	1
Goiaba	<i>Psidium guajava</i>	3
Graviola	<i>Annona muricata</i>	2
Jenipapo	<i>Genipa americana</i>	1
Laranja	<i>Citrus sinensis</i>	4
Limão	<i>Citrus limon</i>	4
Maracujá	<i>Passiflora edulis</i>	3
Pinha	<i>Annona squamosa</i>	2

As 23 áreas estudadas utilizam formas diversificadas de manejo agrícola: agrofloresta, quintal produtivo, cultivo orgânico e horta orgânica. Esses sistemas não utilizam nenhum tipo de insumo agrícola industrializado. A rotação de culturas e o plantio direto são as práticas conservacionistas mais utilizadas entre os agricultores. A irrigação é mais utilizada pelos produtores do Agreste e Sertão, sendo utilizada como fonte as cisternas e barragens próximas das áreas. Alguns agricultores, com sistema de quintal produtivo, reaproveitam a água utilizada na residência (cozinha e banho) para irrigação. Os produtores que realizam adubação aplicam esterco bovino ou caprino. A compostagem orgânica é também utilizada como

adubação em cerca de 90% das propriedades. O manejo de pragas e doenças é utilizado por poucos produtores, sendo realizadas aplicações de defensivos naturais, produzidos com uma mistura de plantas como nim (*Azadirachta indica*), pinha (*Annona squamosa*) e maniçoba (*Manihot glaziovii*), produzidos na própria localidade. O controle de ervas daninhas é realizado manualmente, utilizando ferramentas como enxada, foice e facão.

## 2.3. Análises químicas e físicas

### 2.3.1. Solo

As amostras de solo foram colocadas para secar em temperatura ambiente, sendo posteriormente destorroadas e passadas em peneira de abertura de malha de 2 mm. Os atributos químicos analisados foram: pH em água (1:2,5); K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> trocáveis determinados por fotometria de emissão de chama após extração com extrator Mehlich-1; Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> trocáveis por espectrofotometria de absorção atômica após extração com solução de cloreto de potássio 1 mol L<sup>-1</sup>; Al<sup>3+</sup> trocável por titulação após extração com solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; H+Al por titulação após extração com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup>; fósforo disponível por colorimetria após extração com extrator Mehlich-1 (Embrapa, 2011). O C orgânico foi determinado pelo método de Walkley-Black modificado (Silva et al., 1999). A partir dos resultados do complexo sortivo, foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions potencial (T) e efetiva (t), saturação por bases (V) e saturação por Al (m).

Com a finalidade de determinar os teores ambientalmente disponíveis dos elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn, subamostras destes solos foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações. As digestões das amostras de solo foram realizadas pelo método 3051A (USEPA, 1998). Nesse procedimento, foi transferido 1 g de solo para tubo de teflon, onde foram adicionados 9 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HCl. Os tubos foram fechados, levados para o forno de microondas (Mars Xpress), inicialmente por 17 minutos, tempo necessário para atingir 175 °C, temperatura esta mantida por mais 4 minutos e 30 segundos. Após resfriamento, os extratos foram passados para balões volumétricos certificados (NBR ISSO/IEC) de 25 mL e completados com água ultra pura, foram filtrados com papel de filtro lento e armazenados em tubos.

Quanto a análise física das amostras de solo, foi realizada a análise granulométrica nas amostras, utilizando o método do densímetro (Embrapa, 2011).

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando uma amostra de solo SRM 2709a (*San Joaquin soil - Baseline trace element concentrations*) com teores dos elementos certificados pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

As curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L<sup>-1</sup> (TITRISOL®, Merck) utilizando-se água ultra pura para diluição. Nos extratos oriundos das digestões foram determinados os elementos Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb e Zn por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. As e Hg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Aanalyst 800 Perkin Elmer), com gerador de hidretos (FIAS 100/Flow Injection System/Perkin Elmer) acoplado com lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL) destes elementos.

### **2.3.2. Produtos agrícolas**

O material vegetal foi lavado três vezes em água destilada. Em seguida, a parte comestível de cada produto agrícola foi colocada para secar em estufa com circulação de ar a 65 °C. Após a secagem, uma maior quantidade do material foi macerado em almofariz e a outra, com constituição mais folhosa, foi moída em moinho de facas.

Para as digestões dos materiais vegetais foram realizados os mesmos procedimentos descrito anteriormente para solo (método 3051A), modificando apenas o peso da amostra, neste caso utilizando 0,5 g. A dosagem dos elementos químicos (Tabela 5) foi realizada da mesma forma que para o solo, utilizando-se ICP-OES e geração de hidretos.

O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando amostra de folhas de espinafre SRM 1570a (*Trace Elements in Spinach*) com teores dos elementos certificados pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

## **2.4. Transferência dos elementos químicos do solo para os produtos agrícolas**

Para avaliar a influência do solo na transferência dos elementos traços e maiores para os produtos agrícolas, foi calculado o fator de bioconcentração (FBC) nas partes comestíveis dos produtos, usando a seguinte equação:

$$FBC_{comestível} = \frac{C_{vegetal}}{C_{solo}} \quad (1)$$

Onde,  $C_{vegetal}$  e  $C_{solo}$  refere-se a concentração do metal no vegetal e do ambientalmente disponível no solo, respectivamente.

## 2.5. Análises estatísticas

Os resultados foram avaliados e discutidos utilizando procedimentos estatísticos univariados e multivariados. Para os procedimentos univariados foi utilizada a estatística descritiva, tais como, média, mínimo, máximo, desvio padrão e coeficiente de variação. Para os procedimentos multivariados foi utilizada a análise fatorial com fatores extraídos por componentes principais. Os eixos foram rotacionados pelo método Varimax. O critério de escolha dos fatores foram os que apresentaram autovalor superior a unidade (Kaiser, 1960; Davis, 1986). Foram consideradas significativas as cargas fatoriais superiores a 0,6.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização química e física dos solos

Houve uma grande variação nas propriedades químicas e físicas dos solos (Tabela 3), a qual é justificável pelo fato de a amostragem ter sido realizada nas três regiões fisiográficas (Zona da Mata, Agreste e Sertão) do estado de Pernambuco, que apresenta variações quanto à geologia, relevo e condições climáticas, além dos diferentes manejos de solo.

Tabela 3 – Características químicas e físicas dos solos (média das 23 áreas)

Variáveis	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
pH(água)	6,4	6,1	5,0	8,7	0,9
pH(KCl)	5,5	5,2	4,2	7,6	1,0
Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,05	0,00	0,00	0,50	0,09
Ca (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	3,29	2,70	0,09	8,08	1,87
Mg (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,02	1,92	0,81	4,43	0,86
Na (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,33	0,17	0,04	2,41	0,41
K (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,43	0,39	0,03	1,52	0,33
P (mg dm <sup>-3</sup> )	62,40	12,50	0,52	977,50	141,76
H+Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,26	2,15	0,29	7,88	1,59
C.O (g kg <sup>-1</sup> )	12,40	10,96	4,25	37,68	7,07
M.O (g kg <sup>-1</sup> )	21,38	18,90	7,33	64,96	12,20
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	6,06	5,34	2,14	16,28	3,06
CTC <sub>pH 7,0</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	8,32	7,87	3,63	16,65	2,65
CTC <sub>c</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	6,11	5,43	2,27	16,28	3,02
V (%)	70,95	71,31	29,10	97,77	19,12
m (%)	1,50	0,00	0,00	15,72	3,01
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	621	633	390	826	109,05
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	177	167	24	410	93,77
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	202	200	100	350	58,84

O pH, que é um dos principais parâmetros de influência na disponibilidade de nutrientes, apresentou uma variação de 5,0 à 8,7, ou seja, trabalhou-se nesse estudo com solos desde ácidos a alcalinos (Tabela 3). Os solos ácidos localizados na Zona da Mata e próximos a essa região, e os alcalinos em parte do Agreste e no Sertão. De acordo com critérios de classificação agrônômica (Alvarez et al., 1999), 16% dos valores de pH foram considerados baixos (4,5-5,4), 35% bons (5,5-6,0), 29% altos (6,1-7,0) e 20% muito altos (>7,0). A disponibilidade dos micronutrientes é reduzida em valores de pH ao redor de 6,5 a 7

(Alloway, 2008), e a mobilidade no solo da maioria desses elementos diminui com o aumento do pH para valores próximos à neutralidade, em virtude da precipitação de formas insolúveis, como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (Nachtigall et al., 2008).

Os teores de matéria orgânica (M.O) variaram de 7,33 à 64,96 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 3). Os valores mais baixos são de áreas localizadas no sertão, o que justifica tais valores. Possivelmente, os solos arenosos dessa região propiciam baixa proteção à MO, e juntamente com as condições climáticas da região, podem imprimir aos solos maior facilidade de oxidação da MO (Silva e Resck, 1997). Os valores mais altos de MO são correspondentes a áreas com horta orgânica, onde é intenso o uso de esterco de animais, principalmente os de bovinos. De uma forma geral, os maiores valores de MO foram encontrados nas áreas com sistemas de cultivo agroflorestral, que pode ser justificado pelo fato da matéria orgânica permanecer mais preservada em virtude da pouca mobilização do solo, da maior diversidade de espécies vegetais e da maior reciclagem do carbono propiciada pela reposição continuada do material orgânico vegetal (Almeida et al., 2005).

O fósforo (P) foi o elemento que apresentou maior variação (0,52 – 977,50 mg dm<sup>-3</sup>). Os maiores valores foram encontrados em áreas com horta e nos locais que utilizam o sistema de quintal produtivo (Tabela 3), onde se costuma utilizar insumos do tipo composto orgânico e esterco bovino curtido. Além disso, o fato desse tipo de sistema ficar nos entornos da residência, pode sofrer influência da utilização de produtos de limpeza, como o detergente, que possui P na sua composição (Quevedo e Paganini, 2011), uma vez que foi relatado por um dos agricultores a reutilização das águas de cozinha e de banho para a irrigação das culturas.

Na CTCe foi observada uma variação de 2,27 à 16,28 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (Tabela 3). As maiores contribuições na CTCe foram da Região Agreste, que são justificadas por se tratarem de solos mais argilosos. Os maiores valores também estão associados aos solos com maiores teores de MO. De acordo com Brady (1989), além desses atributos citados anteriormente, outros como tipo de argilominerais (1:1 e 2:1) e pH do solo, também influenciam nos valores da CTC do solo. Segundo Barreto et al. (2003), a MO tem papel importante na ciclagem de nutrientes, além de contribuir para elevar a CTC dos solos tropicais. Muitos trabalhos confirmam a alta afinidade entre CTC e MO (Frazão et al., 2008; Siqueira Neto et al., 2009; Costa, 2009; Silva et al., 2014).



### 3.2. Recuperação dos elementos químicos em amostras certificadas pelo NIST

No geral, ao comparar os teores obtidos na análise com os fornecidos pelo NIST, obteve-se boas recuperações (Tabelas 4 e 5). Essa comparação é realizada entre os valores médios das amostras recuperadas e as recuperações por lixiviação do NIST, uma vez que o valor certificado é determinado por métodos que resultam no teor total, podendo ser por meio de digestões com ácido fluorídrico (HF) que destrói todos os silicatos presentes no solo ou por utilização de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios-X e análise por ativação de nêutrons. O NIST indica que as comparações dos métodos que não utilizam HF ou algum outro método total, devem ser feitas com os da recuperação por lixiviação (NIST, 2002). Portanto, deve ser comparado com os resultados pela digestão 3051A, que utiliza ácido clorídrico e ácido nítrico, representando uma digestão de teores ambientalmente disponíveis (Biondi et al., 2011a).

Tabela 4 – Recuperação dos elementos nas amostras certificadas pelo NIST, padrão SRM 2709a – *San Joaquim Soil*

Metal	Valor determinado	Valor Certificado (NIST)	Recuperação (Determinado)	Recuperação por Lixiviado (NIST)	Recuperação Base no Lixiviado (NIST)
	mg kg <sup>-1</sup>			%	
<b>Cd</b>	0,47	0,371	127	110	115
<b>Cu</b>	29,81	33,9	88	81	109
<b>Ni</b>	48,06	85	57	77	73
<b>Pb</b>	9,53	17,3	55	53	104
<b>Zn</b>	51,34	103	50	77	65
<b>Cr</b>	60,06	130	46	41	113
<b>Ba</b>	289,20	979	30	39	76
<b>Hg</b>	0,99	0,9	110	97	113
<b>As</b>	7,36	10,5	70	74	95
	g kg <sup>-1</sup>			%	
<b>Mn</b>	372,01	529	70	79	89
<b>Al</b>	20,46	73,7	28	22	126
<b>Ca</b>	11,38	19,1	60	65	92
<b>Mg</b>	10,57	14,6	72	71	102
<b>Fe</b>	22,69	33,6	68	70	96

NIST: National Institute of Standards and Tecnology

No solo (Tabela 4), Cd, Hg e Al foram os elementos que tiveram recuperações acima do lixiviado, de maneira que se distanciaram mais do que as recuperações dos demais elementos. Os demais elementos tiveram valores próximos dos lixiviados.

Para o material vegetal (Tabela 5), os elementos, no geral, obtiveram boa recuperação, tendo apenas o Al com recuperação mais baixa.

Tabela 5 – Recuperação dos elementos nas amostras certificadas pelo NIST, padrão SRM 1570a – *Trace Elements in Spinach*

Metal	Valor determinado	Valor Certificado (NIST)	Recuperação (Determinado)
	mg kg <sup>-1</sup>		%
<b>Cd</b>	2,35	2,89	81
<b>Cu</b>	11,45	12,2	94
<b>Ni</b>	1,6	2,14	75
<b>Pb</b>	0,15	0,2	75
<b>Zn</b>	62,85	82	77
<b>Cr</b>	1,20	*	-
<b>Ba</b>	4,55	*	-
<b>Hg</b>	0,028	0,03	93
<b>As</b>	0,057	0,068	84
<b>Mn</b>	61,3	75,9	81
<b>Al</b>	195,25	310	63
<b>Fe</b>	225,1	*	-
	g kg <sup>-1</sup>		%
<b>Ca</b>	12,45	15,27	82
<b>Mg</b>	7,63	*	-

NIST: National Institute of Standards and Technology; \*Valores não fornecidos pelo NIST

### 3.3. Teores dos elementos químicos nos solos

Os elementos apresentaram altas variações (Tabela 6) em suas concentrações, pois as áreas de estudos estão inseridas em contextos geológicos distintos, o que proporciona o desenvolvimento de solos em diferentes materiais de origem e, conseqüentemente, variação na distribuição dos elementos. Cu, Pb, As e Mn apresentaram variações acima de 100%. Enquanto Cd, Cr, Ba, Al e Fe tiveram variações  $\leq 60\%$ . A distribuição dos teores médios dos elementos no solo obedeceu a seguinte ordem: Al>Fe>Ca>Mg>Mn>Ba>Cr>Zn>Pb>Cu>Ni>As>Cd>Hg.

Tabela 6 – Teores ambientalmente disponíveis médios dos elementos essenciais e tóxicos em solos de sistemas agroecológicos de Pernambuco

	Concentração do metal				CV
	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	
	mg kg <sup>-1</sup>				%
<b>Cd</b>	0,12	0,02	0,34	0,07	60
<b>Cu</b>	8,47	1,15	122,19	14,59	172
<b>Ni</b>	4,70	0,79	15,47	3,45	73
<b>Pb</b>	9,38	2,01	90,02	10,85	116
<b>Zn</b>	11,70	1,52	70,60	10,16	87
<b>Cr</b>	18,51	6,25	39,53	9,35	51
<b>Ba</b>	71,62	11,22	238,93	40,85	57
<b>Hg</b>	0,04	0,01	0,14	0,03	65
<b>As</b>	0,76	0,02	3,06	0,82	108
	g kg <sup>-1</sup>				%
<b>Mn</b>	0,24	0,01	1,75	0,32	134
<b>Al</b>	19,31	7,03	53,90	10,53	55
<b>Ca</b>	1,12	0,24	5,57	0,98	88
<b>Mg</b>	0,94	0,07	3,47	0,80	85
<b>Fe</b>	11,77	2,17	28,03	5,53	47

### 3.3.1. Teores dos elementos traços em solos

Nos solos das áreas localizadas na Zona da Mata (ZM), Cd e Cr (Tabela 7) apresentaram teores abaixo do valor de referência de qualidade (VRQ) de Pernambuco (CPRH, 2014). Esse fato também se repete para os solos do Agreste (Tabela 8) e Sertão (Tabela 9), exceto o Cr para essa última região. Esses teores abaixo do VRQ nos solos indicam que suas principais fontes são do material de origem e que esses sistemas de cultivo que preconizam princípios agroecológicos pouco interferiram na alteração desses elementos traços nos solos. Os maiores teores de Cr nos solos do sertão evidenciam que são oriundos de material de origem mais rico nesse elemento.

Em 95 % das áreas da ZM (Tabela 7), os teores de Zn, Ni e Hg foram abaixo do VRQ de PE (CPRH, 2014). No agreste (Tabela 8) e sertão (Tabela 9), todas as áreas estão com os teores de Zn, Ni e Hg abaixo do VRQ, com exceção do Ni, em que essa situação ocorreu em 75% das áreas do sertão. Para Hg esses resultados são bons indicadores de que não há problemas de contaminação, por ser um elemento tóxico para qualquer ser vivo. Apenas a área A22.2 (Tabela 7) apresentou teor de Hg acima do VRQ (0,1 mg kg<sup>-1</sup>), porém está bem abaixo do VP (0,5 mg kg<sup>-1</sup>). Segundo a resolução do CONAMA n°420/2009 (CONAMA,

2009), valores acima do VP indicam uma situação de alerta e são aconselháveis investigações detalhadas para avaliação de risco. Zn e Ni são micronutrientes para plantas e os baixos teores encontrados indicam que, possivelmente, a fonte principal desses elementos é do material de origem. Biondi et al. (2011a) também relatam baixos teores naturais de Zn para alguns solos de referência de Pernambuco, atribuindo esse fato a textura arenosa dos solos. De acordo com

Tabela 7 – Teores dos elementos essenciais e tóxicos em solos de sistemas agroecológicos da Zona da Mata de Pernambuco

Áreas	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Ba	Hg	As	Mn	Al	Ca	Mg	Fe
	mg kg <sup>-1</sup>						g kg <sup>-1</sup>							
<b>Zona da Mata</b>														
<b>A1.1</b>	0,16	14,70	1,58	7,93	9,27	8,83	68,51	0,10	0,47	0,01	8,50	0,65	0,14	2,17
<b>A1.2</b>	0,17	4,23	1,44	8,08	6,46	13,29	90,20	0,07	0,69	0,01	10,54	0,50	0,15	3,67
<b>A1.3</b>	0,17	3,23	2,03	7,78	4,85	13,89	98,61	0,08	0,74	0,01	9,99	0,81	0,17	3,80
<b>A2.1</b>	0,06	3,65	2,54	12,75	6,57	15,01	32,48	0,09	1,78	0,02	23,65	0,62	0,11	9,82
<b>A2.2</b>	0,06	2,11	1,92	12,06	1,99	14,63	30,46	0,07	1,81	0,01	21,62	0,34	0,07	9,32
<b>A2.3</b>	0,06	3,37	1,64	8,79	5,55	11,24	24,30	0,06	1,98	0,01	15,91	0,71	0,11	7,63
<b>A3.1</b>	0,02	1,35	1,02	3,87	1,52	7,89	11,85	0,08	1,12	0,01	11,51	0,31	0,07	5,99
<b>A3.2</b>	0,05	1,99	0,96	4,62	3,15	14,05	11,22	0,07	1,38	0,02	12,78	0,34	0,07	7,72
<b>A3.3</b>	0,03	1,15	0,79	4,12	3,30	7,23	11,32	0,08	0,95	0,01	7,03	0,30	0,09	4,27
<b>A20.1</b>	0,04	4,71	2,58	4,41	4,40	10,89	20,88	0,06	0,18	0,04	15,16	0,24	0,18	6,26
<b>A20.2</b>	0,06	5,20	2,55	5,34	7,38	10,39	22,97	0,06	0,16	0,04	15,03	0,26	0,21	5,94
<b>A20.3</b>	0,12	17,83	5,97	9,36	18,00	14,95	61,57	0,09	0,26	0,04	34,21	0,44	0,73	10,73
<b>A21.1</b>	0,10	7,23	5,01	11,06	18,67	17,03	71,32	0,08	0,35	0,44	25,74	0,63	1,02	15,57
<b>A21.2</b>	0,16	14,54	10,86	14,28	22,29	32,84	125,44	0,09	0,47	0,73	53,90	0,66	2,12	28,03
<b>A21.3</b>	0,09	5,10	4,02	10,29	12,93	10,65	63,99	0,07	0,33	0,23	26,51	0,45	0,92	13,79
<b>A22.1</b>	0,23	122,19	5,07	90,02	70,60	18,87	87,43	0,08	0,93	0,22	34,22	1,54	1,16	16,13
<b>A22.2</b>	0,20	16,92	6,23	18,78	29,69	26,98	83,56	0,14	0,60	0,15	38,79	0,98	1,63	20,99
<b>A22.3</b>	0,16	12,08	5,52	12,21	23,02	21,50	69,23	0,06	0,55	0,12	38,23	0,77	1,33	17,72
<b>A23.1</b>	0,13	5,70	3,62	13,08	8,67	19,94	56,25	0,05	0,41	0,03	45,53	0,55	0,23	19,10
<b>A23.2</b>	0,09	3,49	3,06	8,89	5,91	15,11	42,16	0,05	0,30	0,03	36,69	0,36	0,30	11,89
<b>A23.3</b>	0,09	4,41	3,75	12,70	9,15	13,95	55,55	0,07	0,37	0,04	35,91	0,50	0,45	10,36
<b>Média</b>	0,11	12,15	3,44	13,35	13,02	15,20	54,25	0,07	0,75	0,11	24,83	0,57	0,54	11,00
<b>Desvio</b>	0,06	25,75	2,40	17,98	15,32	6,22	32,27	0,02	0,56	0,18	13,61	0,30	0,60	6,65
<b>VRQ</b>	0,50	5,00	9,00	13,00	35,00	35,00	84,00	0,10	0,60	-	-	-	-	-
<b>VP</b>	1,30	60,00	30,00	72,00	300,00	75,00	150,00	0,50	15,00	-	-	-	-	-

VRQ – Valor de Referência de Qualidade de solos de Pernambuco (CPRH, 2014); VP – Valor de Prevenção (CONAMA, 2009)

Marin (2002), em solos onde há baixa contribuição de elementos químicos pelo intemperismo, a formação da camada orgânica, por meio da serrapilheira, dentro de sistemas manejados sob o enfoque agroecológico, promoverá a imobilização de grandes quantidades de

nutrientes que são importantes para manter o equilíbrio entre os nutrientes ciclados e a planta, tornando o sistema com menos dependência de aporte externo de nutrientes.

Os teores médios de Pb nos solos foram de 13,35; 4,64 e 10,64 mg kg<sup>-1</sup> para Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente (Tabelas 7, 8 e 9). Avaliando os teores de Pb individualmente nas áreas, observou-se que na ZM em quatro áreas agrícolas (A21.2, A22.1, A22.2 e A23.1) os teores estão acima do VRQ de Pernambuco (CPRH, 2014), sendo que a área A22.1 ultrapassou o Valor de Prevenção (VP), que é de 72 mg kg<sup>-1</sup>, estabelecido pelo CONAMA (2009). Essa área (A22.1) está situada em um sistema de cultivo do tipo quintal

Tabela 8 – Teores dos elementos essenciais e tóxicos em solos sistemas agroecológicos do Agreste de Pernambuco

Áreas	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Ba	Hg	As	Mn	Al	Ca	Mg	Fe
	mg kg <sup>-1</sup>						g kg <sup>-1</sup>							
<b>Agreste</b>														
A4.1	0,06	7,23	4,88	7,76	26,98	25,45	84,46	0,10	0,52	1,31	29,51	1,30	0,87	20,57
A4.2	0,04	7,51	5,24	8,08	33,49	24,97	102,61	0,10	0,55	1,75	21,19	1,20	0,85	21,68
A4.3	0,02	8,71	5,18	8,40	28,15	22,15	126,41	0,09	0,44	1,75	36,43	1,12	0,84	22,06
A5.1	0,14	2,71	1,73	4,13	9,94	10,87	90,58	0,06	0,27	0,22	37,56	1,19	1,22	15,24
A5.2	0,17	2,27	1,44	3,37	8,51	8,59	95,16	0,04	0,19	0,22	26,22	1,42	1,19	11,79
A5.3	0,22	3,26	1,21	5,02	14,89	8,53	171,78	0,05	0,25	0,39	43,42	1,58	2,17	19,47
A6.1	0,05	2,37	2,27	4,91	7,74	14,98	51,79	0,03	0,22	0,32	12,71	0,49	0,36	7,77
A6.2	0,09	2,68	1,53	4,49	7,16	10,81	55,41	0,03	0,17	0,19	13,12	0,51	0,42	7,93
A6.3	0,14	5,82	1,81	6,64	7,14	10,87	72,91	0,05	0,12	0,23	14,69	0,73	0,48	8,08
A7.1	0,02	3,01	2,46	7,46	12,73	18,28	28,11	0,05	0,45	0,37	35,44	0,60	0,35	16,01
A7.2	0,05	1,72	1,85	7,42	9,12	12,82	48,25	0,04	0,39	0,35	26,37	0,38	0,65	16,86
A7.3	0,06	3,55	1,58	6,52	9,43	10,25	50,49	0,03	0,28	0,38	16,21	0,64	0,41	11,57
A8.1	0,07	3,50	2,53	3,31	8,41	8,74	33,11	0,02	0,08	0,28	12,86	1,45	0,98	6,78
A8.2	0,06	3,06	2,36	3,56	7,96	7,72	34,27	0,01	0,02	0,28	10,23	1,27	0,81	5,39
A8.3	0,04	1,91	1,57	2,47	4,86	8,10	30,73	0,01	0,08	0,11	9,79	0,81	0,74	5,06
A9.1	0,03	1,83	1,23	2,32	6,14	6,25	49,68	0,02	0,07	0,16	12,35	1,11	1,02	6,12
A9.2	0,05	2,22	4,27	2,31	6,27	24,23	43,37	0,02	0,04	0,21	11,44	1,15	1,08	6,27
A9.3	0,04	1,96	2,12	2,01	5,57	9,82	41,90	0,02	0,08	0,15	10,90	1,24	0,97	5,60
A10.1	0,15	10,39	2,39	3,33	24,66	11,78	110,75	0,03	0,16	0,23	14,98	5,57	3,21	10,55
A10.2	0,10	11,07	2,87	3,71	20,85	15,07	98,89	0,03	0,17	0,32	18,46	4,85	3,47	13,27
A10.3	0,08	6,59	1,40	3,36	11,29	7,90	61,01	0,03	0,07	0,25	15,86	1,87	1,47	10,58
A11.1	0,11	5,71	3,04	3,75	19,62	10,28	65,81	0,02	0,34	0,25	13,33	2,58	2,21	9,89
A11.2	0,06	4,02	3,61	3,71	10,29	12,82	58,96	0,02	0,13	0,32	17,86	1,37	1,79	10,76
A11.3	0,07	3,79	2,57	3,47	9,45	9,32	57,29	0,02	0,09	0,24	15,55	1,74	1,76	8,83
Média	0,08	4,45	2,55	4,64	12,94	12,94	69,32	0,04	0,22	0,43	19,85	1,51	1,22	11,59
Desvio	0,05	2,78	1,24	2,02	8,15	5,82	34,88	0,03	0,16	0,47	9,91	1,25	0,84	5,40
VRQ	0,50	5,00	9,00	13,00	35,00	35,00	84,00	0,10	0,60	-	-	-	-	-
VP	1,30	60,00	30,00	72,00	300,00	75,00	150,00	0,50	15,00	-	-	-	-	-

VRQ – Valor de Referência de Qualidade de solos de Pernambuco (CPRH, 2014); VP – Valor de Prevenção (CONAMA, 2009)

Tabela 9 – Teores dos elementos essenciais e tóxicos em solos de sistemas agroecológicos do Sertão de Pernambuco

Áreas	mg kg <sup>-1</sup>							g kg <sup>-1</sup>						
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Ba	Hg	As	Mn	Al	Ca	Mg	Fe
<b>Sertão</b>														
<b>A12.1</b>	0,12	6,42	5,95	6,25	6,75	25,11	53,08	0,02	1,91	0,16	10,02	1,49	0,84	9,53
<b>A12.2</b>	0,14	6,59	5,96	6,07	6,82	25,25	51,40	0,02	2,02	0,17	9,49	1,02	0,87	9,27
<b>A12.3</b>	0,12	7,04	7,25	5,64	6,73	21,91	70,93	0,02	1,53	0,15	10,33	0,71	0,97	9,48
<b>A13.1</b>	0,13	9,93	8,73	7,86	15,79	23,93	83,03	0,02	1,62	0,25	13,91	1,41	1,36	10,14
<b>A13.2</b>	0,09	12,96	12,92	7,94	12,75	28,59	112,53	0,02	2,58	0,18	17,55	1,09	2,24	14,83
<b>A13.3</b>	0,24	16,37	15,47	9,12	14,99	29,97	179,79	0,02	3,06	0,22	20,87	1,86	2,86	16,76
<b>A14.1</b>	0,27	10,70	7,94	8,36	13,18	21,04	153,98	0,02	2,16	0,16	13,44	1,47	1,61	11,08
<b>A14.2</b>	0,34	17,74	13,39	10,40	21,10	26,96	238,93	0,02	2,46	0,26	19,41	2,88	2,90	15,63
<b>A14.3</b>	0,24	12,45	7,85	7,13	17,08	22,34	126,46	0,02	2,48	0,16	16,34	3,18	1,31	11,66
<b>A15.1</b>	0,19	9,82	7,88	10,64	12,14	37,47	63,39	0,03	2,27	0,35	12,83	1,38	1,11	11,90
<b>A15.2</b>	0,25	7,89	5,48	8,10	14,27	23,27	79,64	0,02	2,50	0,22	11,41	3,31	1,24	8,54
<b>A15.3</b>	0,27	12,24	11,06	11,28	14,61	34,82	81,29	0,03	2,73	0,38	16,31	1,49	1,59	14,15
<b>A16.1</b>	0,13	14,07	10,86	16,08	7,02	32,87	65,22	0,03	0,25	0,20	17,13	0,38	0,41	17,83
<b>A16.2</b>	0,14	11,25	12,62	16,42	5,97	34,74	75,76	0,02	0,27	0,23	14,32	0,41	0,43	16,42
<b>A16.3</b>	0,16	9,90	7,97	20,73	3,49	39,53	70,22	0,02	0,34	0,18	15,04	0,27	0,24	18,50
<b>A17.1</b>	0,18	10,52	7,24	14,67	7,92	28,56	94,71	0,02	0,39	0,17	15,57	0,82	0,55	14,63
<b>A17.2</b>	0,15	9,36	6,91	22,83	2,46	37,13	68,77	0,02	0,69	0,11	17,13	0,25	0,17	23,01
<b>A17.3</b>	0,16	9,31	6,71	16,77	5,69	36,08	71,77	0,02	0,43	0,13	14,89	0,46	0,27	16,20
<b>A18.1</b>	0,17	6,02	7,70	11,07	6,36	31,01	80,50	0,02	0,42	0,09	13,28	1,12	0,66	13,78
<b>A18.2</b>	0,17	5,81	6,89	9,85	7,62	29,57	81,87	0,02	0,40	0,09	11,93	1,06	0,68	12,54
<b>A18.3</b>	0,21	6,49	6,79	10,14	7,90	29,44	116,03	0,02	0,70	0,11	12,17	1,60	1,00	13,51
<b>A19.1</b>	0,09	2,94	2,43	5,37	3,93	9,16	34,02	0,02	0,15	0,06	11,12	0,33	0,20	4,30
<b>A19.2</b>	0,08	3,41	2,53	6,53	5,27	9,11	48,80	0,01	0,15	0,07	9,22	0,61	0,27	4,38
<b>A19.3</b>	0,06	3,04	2,78	6,04	3,15	9,66	36,28	0,01	0,14	0,04	10,44	0,41	0,26	4,85
<b>Média</b>	0,17	9,26	7,97	10,64	9,29	26,98	89,10	0,02	1,32	0,17	13,92	1,21	1,00	12,62
<b>Desvio</b>	0,07	3,91	3,35	4,85	5,06	8,60	47,03	0,01	1,03	0,08	3,19	0,88	0,79	4,62
<b>VRQ</b>	0,50	5,00	9,00	13,00	35,00	35,00	84,00	0,10	0,60	-	-	-	-	-
<b>VP</b>	1,30	60,00	30,00	72,00	300,00	75,00	150,00	0,50	15,00	-	-	-	-	-

VRQ – Valor de Referência de Qualidade de solos de Pernambuco (CPRH, 2014); VP – Valor de Prevenção (CONAMA, 2009)

produtivo e, de acordo com relato do agricultor residente dessa área, o local de produção está próximo de duas fossas sépticas, o que pode justificar o aumento de Pb nesse local, pois as outras duas áreas (A22.2 e A22.3) com sistema de cultivo do tipo agroflorestal, pertencentes ao mesmo agricultor e um pouco mais distante da primeira, não apresentaram esse teor de Pb acima do VP. O diferente manejo do solo entre os dois tipos de sistema também pode ter contribuído para essa diferença no teor de Pb, pois no quintal produtivo se faz o uso do composto orgânico como adubo, onde esse material é obtido a partir da decomposição de

restos de alimentos de origem animal e vegetal, sendo que esses alimentos são muitas vezes adquiridos no comércio das cidades. De acordo com a legislação do CONAMA (2009) quando se alcança o VP é requerido o monitoramento da área e a avaliação da causa deste alto teor, tornando-se determinante para extinção de possíveis fontes de contaminação na área, ou verificação da existência de teores naturais atípicos (Biondi, 2010). No Sertão, 25 % das localidades (A16.1, A16.2, A16.3, A17.1, A17.2 e A17.3) tiveram os teores de Pb acima do VRQ, mas nenhuma delas chegou ao VP. Como essas duas propriedades são vizinhas, é possível que os teores de Pb tenham como fonte o material de origem, já que os teores foram próximos.

A maioria dos solos das áreas apresentaram teores de Ba abaixo do VRQ de Pernambuco (CPRH, 2014). Os valores médios de Ba foram de 54,25; 69,32 e 89,10 mg kg<sup>-1</sup> para Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente (Tabelas 7, 8 e 9). Avaliando as áreas com teores de Ba acima dos valores orientadores, observou-se que na ZM as áreas A1.2, A1.3, A21.2 e A22.1, no Agreste as áreas A4.1, A4.2, A4.3, A5.1, A5.2, A5.3, A10.1 e A10.2, no Sertão as áreas A13.2, A13.3, A14.1, A14.2, A14.3, A17.1 e A18.3, apresentaram teores acima do VRQ (84 mg kg<sup>-1</sup>). Teores de Ba superiores ao VP (150 mg kg<sup>-1</sup>) foram observados nas áreas A5.3 (Agreste), A13.3, A14.1 e A14.2 (Sertão). Esses elevados teores se devem possivelmente a solos que se desenvolveram a partir de material de origem rico em Ba, uma vez que Biondi et al. (2011b) observaram teores naturais variáveis de Ba nas três regiões Fisiográficas de Pernambuco, e em alguns solos os teores naturais foram superiores aos valores de prevenção e investigação estabelecidos pelo CONAMA (2009). Segundo Biondi et al. (2011b), os elevados teores de Ba para alguns solos pode ser explicado pela presença do elemento como substituto do K na estrutura do feldspato, que é um mineral presente na composição das rochas originárias da maioria dos solos de referência de Pernambuco. Os autores (Biondi et al., 2011b) citam como exemplo um Nitossolo, em que foi encontrado elevado teor de Ba (446,03 mg kg<sup>-1</sup>) no horizonte superficial, cujo material de origem é constituído por andesina, basalto e traquito, sendo este último uma rocha vulcânica constituída essencialmente por feldspato.

O Ba não é um elemento essencial para as plantas, animais e seres humanos. Quando a sua disponibilidade no solo é alta pode causar toxidez a plantas e invertebrados (Kuperman et al., 2006; Coscione e Berton, 2009). Os compostos de Ba que são solúveis em água, causam problemas à saúde humana, pois quando o elemento está na forma iônica é altamente tóxico

(Koljonen et al., 1992; Licht e Plawiak, 2005). Esse elemento está incluído na lista de substâncias perigosas da Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 2010).

Os teores médios de As nos solos das áreas agrícolas foram de 0,75; 0,22 e 1,32 mg kg<sup>-1</sup> para Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente (Tabelas 7, 8 e 9). Ao comparar os teores de As de cada localidade com os valores orientadores de qualidade do solo, observou-se que no Agreste todas as áreas estão abaixo do VRQ (0,60 mg kg<sup>-1</sup>) de Pernambuco (CPRH, 2014). Na ZM e Sertão, 43 e 58 % das áreas, respectivamente, estão com teores de As acima do VRQ, mas em nenhuma delas chegou ao VP (15 mg kg<sup>-1</sup>).

Os baixos teores de As do Agreste indicam que as áreas de produção orgânica não sofreram interferência antrópica quanto a esse elemento, e que os teores existentes nos solos devem-se ao material de origem que contribuiu para formação dos mesmos. Na ZM, os maiores teores de As se localizaram na região que abrange os municípios de Abreu e Lima e Igarassu. Essas áreas (A1.2-A3.3) indicam, possivelmente, interferência antrópica, pois são os locais mais próximos de grandes centros urbanos e se localizam na Região Metropolitana de Recife (RMR). Esses locais podem estar acumulando As nos solos devido a práticas de manejo agrícola e pela deposição atmosférica promovida pelas indústrias e tráfego de veículos. Zhou et al. (2014) indicam a deposição atmosférica como uma das fontes de contaminação de As em solos agrícolas em Huanghuai Plain na China. Chen et al. (2008) reportam que o As acumulado nos solos agrícolas de Hangzhou, pode ser de fontes industriais e do escapamento de veículos. No Sertão, todas as áreas localizadas no Distrito Agrovila, município de Ouricuri, apresentaram teores de As acima do VRQ (0,60 mg kg<sup>-1</sup>), com médias variando entre 1,5 à 3,0 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que no Distrito do Tamboril, mesmo município, a maioria das áreas tiveram teores de As abaixo do VRQ. A hipótese é que há diferença quanto a composição do material de origem nesses dois distritos, que estão separados por uma distância média de apenas 20 km.

Os teores médios de Cu nos solos das áreas agrícolas foram 12,15; 4,45 e 9,26 mg kg<sup>-1</sup> para Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente (Tabelas 7, 8 e 9). Essas médias seguiram a mesma tendência para os teores naturais de Cu nos solos de Pernambuco, com médias de 8,86; 2,99 e 9,25 na Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente (Biondi et al., 2011a). Esses valores são considerados baixos quando comparados aos solos de outras regiões do país e são reflexo do pequeno teor desse metal nos materiais de origem dos solos de Pernambuco (Biondi et al., 2011a), os quais são compostos, em maior parte, por rochas metamórficas e sedimentares e sedimentos do Terciário (Ribeiro et al., 1999).



Na comparação com os valores orientadores de qualidade do solo, observou-se teores de Cu acima do VRQ ( $5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em 48, 33 e 88 % das áreas agrícolas das Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente. Apenas uma área da ZM (A22.1) apresentou teor de Cu acima do VP ( $60 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Esse alto teor nesse ponto de coleta, como também comentado para Pb, tem a possível justificativa de ser próximo a duas fossas sépticas, o que pode ter causado a contaminação. No sertão, onde 88 % das áreas apresentaram teor de Cu acima do VRQ, se deve em maior parte ao material de origem dos respectivos solos.

### 3.3.2. Teores dos elementos maiores em solos

Os elementos Al, Fe, Mn, Ca e Mg são importantes em solos por se tratarem, exceto o Al, de nutrientes para as plantas e animais. Segundo Biondi et al. (2011a), a presença de Mn e Fe como constituintes principais de rocha são importantes nos estudos de geoquímica dos solos, podendo indicar, indiretamente, os teores de outros elementos.

Os teores médios de Mn e Fe foram de 0,11;  $11,00 \text{ g kg}^{-1}$  na Zona da Mata, 0,43;  $11,59 \text{ g kg}^{-1}$  no Agreste e 0,17;  $12,62 \text{ g kg}^{-1}$  no Sertão, respectivamente (Tabelas 7, 8 e 9). A concentração média de Mn na ZM foi igual à obtida por Biondi et al. (2011a) em solos de Referência de Pernambuco para a mesma região fisiográfica. No Agreste foi superior e no Sertão, inferior aos teores obtidos pelos autores citados, que encontraram  $0,12$  e  $0,22 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente. Os teores de Fe foram inferiores aos teores naturais de Pernambuco da ZM e Sertão ( $21,42$  e  $15,60 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente) e superior ao do Agreste ( $10,81 \text{ g kg}^{-1}$ ) (Biondi et al., 2011a). As áreas agrícolas do Agreste apresentaram os maiores teores de Mn, com maior contribuição das áreas A4.1, A.4.2 e A4.3, com teores de 1,31; 1,75 e  $1,75 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente. Esses altos teores de Mn na área A4 são, possivelmente, reflexos do antigo sistema convencional, onde foi cultivada no local a cultura da mandioca por um período de aproximadamente 30 anos. Essa área é, atualmente, utilizada com sistema agroflorestal há oito anos e, de acordo com Maia et al. (2004) a adoção desse sistema em solos onde o manejo não é conservacionista pode resultar no estabelecimento de um novo estado de equilíbrio no ambiente solo, o qual pode ser observado quando há dados de indicadores biológicos. O sistema agroflorestal também pode transformar de forma benéfica a vegetação da área, melhorando as propriedades químicas e físicas do solo, a qualidade da serrapilheira e o favorecimento dos estágios sucessivos mais avançados da macrofauna edáfica (Peneireiro, 1999).

Os teores médios de Al foram 24,83; 19,85 e 13,92 g kg<sup>-1</sup> na Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente (Tabelas 7, 8 e 9). As áreas agrícolas da ZM apresentaram os maiores teores de Al, o que é justificável, pois os solos dessa região são mais intemperizados que os das outras duas regiões, que resultam em maiores teores de óxidos e, conseqüentemente, maior acúmulo de Al. O Al<sup>3+</sup> se hidrolisa em solução, gerando acidez dos solos devido a reação com a água, liberando íons H<sup>+</sup> (Echart e Cavalli-Molina, 2001). Os solos com teores elevados de Al<sup>3+</sup>, em condições de alta acidez, podem apresentar limitações quanto ao crescimento e desenvolvimento radicular das plantas (Souza et al., 2007). Os valores obtidos nesse estudo foram inferiores aos teores médios naturais encontrados por Caires (2009) em solos do Estado de Minas Gerais, para as classes de solo Argissolos (49,53 g kg<sup>-1</sup>), Cambissolos (53,76 g kg<sup>-1</sup>) e Latossolos (113,01 g kg<sup>-1</sup>).

Os teores médios de Ca e Mg foram de 0,57; 0,54 g kg<sup>-1</sup> na Zona da Mata, 1,51; 1,22 g kg<sup>-1</sup> no Agreste e 1,21; 1,00 g kg<sup>-1</sup> no Sertão, respectivamente (Tabelas 7, 8 e 9). A maior intemperização nos solos da ZM faz com que, ao contrário do que ocorre com Al, diminua os teores de Ca e Mg, perdidos por lixiviação devido à formação dos óxidos. O que justifica os valores mais baixos de Ca e Mg nos solos agrícolas da ZM. A disponibilidade desses elementos é afetada tanto pela quantidade do elemento disponível no solo, como pelo grau de saturação no complexo de troca e da relação com os outros cátions do complexo coloidal, como Al<sup>3+</sup>, NH<sup>4+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> (Sengik, 2003). Os teores de Ca e Mg no solo são em função do material de origem, pois fazem parte da constituição dos minerais primários, sendo o Ca originário da alteração de minerais primários como dolomita, calcita, apatita, feldspatos cálcicos e anfibólios, e o Mg dos minerais dolomita, biotita, clorita, serpentina e olivina (Castro et al., 2010). As áreas A10.1 e A10.2, no Agreste, apresentaram os maiores teores de Ca e Mg com valores de 5,57; 3,21 e 4,85; 3,47 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Altos teores de Ca e Mg no agreste podem ser justificados pelo fato dessas áreas serem utilizadas com hortas orgânicas, pertencentes ao mesmo agricultor, e com um intenso aporte de insumos orgânicos por meio, principalmente, de esterco bovino. A utilização de esterco é uma alternativa bastante utilizada para o fornecimento de nutrientes em áreas de agricultura familiar na região semi-árida do Nordeste do Brasil (Menezes e Salcedo, 2007). Esse tipo de adubo orgânico possui, normalmente, altas concentrações de N e P, porém, também podem ser encontrados altos teores de Ca. Galvão et al. (2008) analisando a composição química de esterco bovino de nove áreas de agricultura familiar no agreste da Paraíba, encontraram teor médio de Ca de 14 g kg<sup>-1</sup>, sendo essa a concentração mais alta entre os nutrientes.

### 3.4. Análise Fatorial

Correlações significativas e positivas foram encontradas entre a maioria das variáveis analisadas (dados não apresentados), justificando seu uso na matriz de dados na análise fatorial.

A partir da análise fatorial por componentes principais, foi possível reduzir as variáveis a quatro fatores (Tabela 10). Esses fatores explicam juntos 77,6 % da variação total dos dados. O critério de escolha dos fatores foram os que apresentaram autovalor superior a unidade (Kaiser, 1960; Davis, 1986).

Tabela 10 – Matriz de carga das componentes principais extraídas da análise fatorial, autovalores, variância total e acumulada dos elementos químicos dos solos de sistemas agroecológicos de Pernambuco

Variáveis	Eixos fatoriais <sup>a</sup>			
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Cd	0,347	0,045	0,221	0,205
Cu	0,089	0,076	0,068	<u>0,964</u>
Ni	<u>0,821</u>	0,060	0,120	0,117
Pb	0,175	0,067	-0,133	<u>0,834</u>
Zn	0,036	0,251	0,357	<u>0,794</u>
Cr	<u>0,946</u>	0,056	-0,033	0,102
Ba	0,254	0,171	0,406	0,095
Hg	-0,135	0,281	-0,163	0,176
As	0,262	-0,095	0,116	0,039
Mn	0,120	0,160	0,112	0,115
Al	0,028	<u>0,941</u>	0,016	0,160
Ca	-0,041	-0,098	<u>0,938</u>	0,078
Mg	0,114	0,164	<u>0,885</u>	0,067
Fe	0,555	<u>0,638</u>	0,092	0,178
Autovalores	4,874	2,718	1,783	1,496
Variância Total (%)	34,813	19,418	12,737	10,685
Variância acumulada (%)	34,813	54,231	66,968	77,653

O primeiro fator explica quase 35 % da variação total, sendo formado pelos elementos Ni e Cr que apresentaram maiores cargas fatoriais. Isso indica que esses elementos são oriundos de uma mesma fonte, possivelmente do material de origem. Muitos estudos relatam que os teores de Ni e Cr em solos dependem, geralmente, do material de origem, sendo esses valores mais elevados quando os solos são derivados de rochas básicas e ultrabásicas

(Alloway, 1995; Facchinelli et al., 2001; Huang et al., 2007; Lv et al., 2013; Alfaro et al., 2015). De acordo com vários autores (Micó et al., 2006; Lu et al., 2012; Cai et al., 2012), o material de origem e os processos pedogenéticos são fatores importantes nas quantidades e distribuição de Cr e Ni.

Os elementos Al e Fe foram mais bem representados no segundo fator, que explica aproximadamente 19 % da variação total. A justificativa é pelo fato desses dois elementos fazerem parte dos principais constituintes da litosfera, sendo componentes dos solos e materiais geológicos, por exemplo, os minerais de argila, tais como: caulinita e vermiculita, os óxidos e hidróxidos, entre outros. O terceiro fator, que explica quase 13 % da variação total, é representado pelos elementos Ca e Mg. Os quais são originários em maior parte do material de origem, pois são constituintes dos minerais primários.

O quarto fator explica aproximadamente 11 % da variação total, sendo representado pelos metais Cu, Pb e Zn, os quais apresentaram cargas fatoriais mais elevadas. Como foi discutido no item anterior, a distribuição desses elementos foi bem variada, com áreas com teores acima do VRQ e VP, e em outras abaixo. Essa variabilidade na distribuição fez com que esses metais se juntassem em um único fator. A ausência do Ba nesse fator, que também teve comportamento similar na distribuição entre as áreas, indica que, possivelmente, tenha como fonte principal o material de origem.

### **3.5. Teores dos elementos nos produtos agrícolas**

A partir de coleta de dados na literatura foi possível encontrar valores padrões de elementos químicos em diversas culturas agrícolas (Tabela 11), baseados em padrões estabelecidos pela ANVISA, como contaminantes máximos permissíveis para Cd, Cr, Ni, Pb e As, pelo *Codex alimentarius* como teor máximo permissível em alimentos para Hg, e pelo NEPA/UNICAMP como quantidades ideais nesses produtos agrícolas de Cu, Zn, Mn, Fe, Ca e Mg. Na literatura, não há dados referentes às concentrações máximas permissíveis de Al e Ba em alimentos.

Comparando os teores dos elementos das culturas agrícolas (Tabela 12) com os teores de referência (Tabela 11) para as mesmas culturas, foi possível observar que para as culturas do coentro (A15.2), quiabo (A15.3) e limão (A2.1), os teores de Cd excederam o limite máximo permissível estabelecido pela ANVISA (2013) para esse elemento.

Tabela 11 – Teores máximos permissíveis e ideais de vários elementos em algumas culturas agrícolas

Cultura	mg kg <sup>-1</sup>											
	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn	Cr	Hg	As	Mn	Fe	Ca	Mg
Cebolinha	0,20 <sup>a</sup>	0,40 <sup>c</sup>	0,20 <sup>a</sup>	5 <sup>d</sup>	3,00 <sup>c</sup>	0,1 <sup>d</sup>	0,10 <sup>b</sup>	0,30 <sup>a</sup>	1,30 <sup>c</sup>	6,00 <sup>c</sup>	800 <sup>c</sup>	250 <sup>c</sup>
Coentro	0,20	40,90	0,20	5	47,00	0,1	0,10	0,30	104,80	814,00	7840	3930
Couve	0,20	0,60	0,20	5	4,00	0,1	0,10	0,30	10,20	5,00	1310	350
Maxixe	0,05	0,20	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,10	0,70	4,00	210	100
Pimentão	0,05	0,40	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,10	0,80	4,00	100	110
Quiabo	0,05	1,70	0,10	5	6,00	0,1	0,10	0,10	4,60	4,00	1120	500
Batata-doce	0,10	1,10	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,20	1,80	4,00	210	170
Cará	0,10	0,60	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,20	0,10	2,00	40	110
Abacate	0,05	1,50	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,30	1,70	2,00	80	150
Acerola	0,05	0,70	0,20	5	1,00	0,1	0,10	0,30	0,70	2,00	130	130
Banana	0,05	0,50	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,30	1,60	3,00	40	240
Cacau	0,05	1,50	0,10	5	6,00	0,1	0,10	0,30	0,40	3,00	120	250
Cajá	0,05	0,20	0,20	5	2,00	0,1	0,10	0,30	0,50	2,00	130	110
Carambola	0,05	0,80	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,30	1,30	2,00	50	70
Ciriguela	0,05	1,20	0,20	5	5,00	0,1	0,10	0,30	0,60	4,00	270	180
Goiaba	0,05	0,40	0,10	5	1,00	0,1	0,10	0,30	0,90	2,00	40	70
Graviola	0,05	0,40	0,10	5	1,00	0,1	0,10	0,30	0,80	2,00	400	230
Jenipapo	0,05	-	0,10	5	-	0,1	0,10	0,30	-	-	-	-
Laranja	0,05	0,30	0,20	5	1,00	0,1	0,10	0,30	0,50	1,00	310	100
Limão	0,05	0,60	0,20	5	2,00	0,1	0,10	0,30	0,70	2,00	510	100
Maracujá	0,05	1,90	0,10	5	4,00	0,1	0,10	0,30	1,20	6,00	50	280
Pinha	0,05	1,10	0,10	5	2,00	0,1	0,10	0,30	1,50	2,00	210	310

<sup>a</sup>Teores máximos permissíveis estabelecidos pela ANVISA (2013); <sup>b</sup>Teor máximo permissível estabelecido pelo Codex alimentarius (2011); <sup>c</sup>Teores ideais em alimentos estabelecidos pelo NEPA/UNICAMP (2011); <sup>d</sup>Teores máximos permissíveis estabelecidos pela ANVISA (1965); - Não encontrado.

Bioconcentração é a acumulação de um contaminante em um sistema, incluindo a flora ou fauna do ambiente vivo. Tradicionalmente, este termo é usado para estudar a toxicidade em organismos aquáticos, mas nos últimos anos tem sido adaptado para expressar a acumulação de contaminantes do solo em culturas alimentares (Garg et al., 2014), sendo expressa como fator de bioconcentração (FBC). Analisando o FBC, foi constatada a transferência de Cd do solo para esses produtos agrícolas (Tabela 13), pois o coentro (A15.2) foi um dos produtos que atingiu o FBC máximo, com valor de 2,00 e, o limão (A2.1) com o segundo maior FBC de 1,72. De acordo com a CETESB (2012) os alimentos de origem vegetal contém mais Cd que os de origem animal, sendo uma importante fonte de entrada de Cd no organismo humano. O Cd é um dos metais pesados que apresenta diversos efeitos negativos sobre a atividade biológica do solo, o metabolismo da planta, a saúde dos seres humanos e ao reino animal (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Tabela 12 – Teores dos elementos essenciais e tóxicos em partes comestíveis de culturas agrícolas cultivadas em sistemas agroecológicos de Pernambuco

Cultura	Área	mg kg <sup>-1</sup>										g kg <sup>-1</sup>			
		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Ba	Hg	As	Al	Mn	Fe	Ca	Mg
<b>Zona da Mata</b>															
Abacate	A1.2	nd	1,67	0,10	nd	15,18	0,00	0,23	0,04	nd	14,25	1,63	28,97	0,32	0,87
Acerola	A2.3	0,00	3,17	0,00	0,25	9,73	0,23	1,38	nd	nd	206,08	5,77	44,47	1,84	1,21
Banana	A22.2	nd	2,82	0,05	nd	4,65	nd	0,25	0,01	nd	12,45	0,88	5,10	0,06	0,79
Cacau	A20.2	0,00	19,00	1,05	nd	33,45	nd	5,87	0,07	0,01	15,38	16,50	25,28	0,78	2,60
Cajá	A1.2	0,00	2,65	nd	nd	10,37	0,10	3,10	0,07	0,00	34,68	5,28	25,33	2,56	1,28
Carambola	A21.1	0,03	3,18	5,37	nd	22,10	0,15	6,08	0,08	nd	5,03	41,78	25,58	0,31	0,91
Goiaba	A2.2	0,00	4,30	nd	nd	8,35	0,03	0,58	nd	0,00	31,93	2,93	17,63	0,64	0,45
Graviola	A22.3	0,00	3,95	0,00	nd	7,13	0,03	1,58	nd	nd	6,00	3,00	9,40	1,38	1,31
Graviola	A23.1	nd	6,47	0,03	0,40	4,78	0,03	2,55	0,00	nd	15,63	2,18	7,65	0,75	0,79
Jenipapo	A1.2	0,00	3,32	0,00	0,00	3,35	0,08	0,38	0,04	nd	37,55	2,40	19,40	1,05	1,33
Laranja	A21.2	0,05	2,48	nd	nd	4,45	0,00	49,73	0,08	nd	41,40	4,95	11,28	2,69	0,90
Laranja	A3.3	0,05	2,70	nd	nd	5,13	0,08	1,13	0,02	nd	50,88	4,27	17,25	2,35	0,78
Limão	A2.1	0,10	2,93	0,03	nd	5,00	0,10	0,97	nd	0,01	80,98	4,73	10,08	2,01	0,68
Limão	A3.2	0,03	2,32	0,03	0,80	6,55	0,23	2,05	nd	nd	225,35	2,48	43,35	3,84	0,76
Maracujá	A20.3	0,00	5,42	0,13	0,00	21,43	0,05	1,05	0,06	nd	4,63	8,03	27,15	0,36	1,37
Maracujá	A23.1	0,00	9,88	0,62	0,35	30,30	nd	1,82	0,06	0,03	12,78	10,30	71,23	0,28	1,25
Maracujá	A2.1	0,00	10,63	0,10	nd	32,60	0,10	0,90	0,07	nd	4,33	6,43	32,33	0,35	1,32
<b>Agreste</b>															
Cebolinha	A6.2	0,00	4,32	0,50	0,48	18,50	0,67	45,07	0,04	nd	424,25	25,82	325,88	3,41	2,47
Coentro	A10.1	0,10	8,02	0,43	0,10	18,93	1,35	16,87	0,36	0,01	297,78	55,10	943,17	8,18	3,01
Couve	A10.2	0,05	2,00	0,05	0,13	23,90	0,25	29,95	0,06	0,04	49,48	37,98	60,93	13,86	5,21
Batata-doce	A6.3	0,00	4,05	0,20	nd	5,48	0,05	22,42	0,06	nd	125,10	12,53	79,15	0,71	0,52
Cará	A6.3	0,00	6,62	nd	nd	9,25	0,10	11,90	nd	nd	92,50	7,05	63,08	0,48	0,77
Acerola	A4.1	0,03	9,95	0,13	0,18	9,95	0,23	8,23	nd	nd	122,85	7,83	48,87	2,11	1,55
Acerola	A5.2	0,00	6,77	0,03	0,43	9,95	0,18	10,75	0,02	nd	174,52	7,47	37,68	2,66	1,15
Acerola	A11.1	0,00	2,08	0,00	nd	9,92	0,13	0,90	nd	nd	47,42	6,57	24,13	2,06	1,40
Acerola	A7.1	0,00	5,77	0,00	0,00	9,57	0,13	3,68	nd	nd	38,08	6,40	27,23	2,31	1,50
Ciriguela	A8.1	nd	2,05	0,35	0,30	6,30	nd	3,70	0,04	0,02	11,05	4,65	19,10	0,86	0,62
Goiaba	A11.1	nd	2,90	0,00	0,63	11,95	0,13	2,72	0,01	nd	134,83	9,37	33,60	1,31	0,79
Laranja	A8.2	0,05	2,25	0,15	nd	8,58	0,00	7,27	0,00	nd	7,10	5,55	20,15	4,48	1,06
Limão	A7.1	0,05	2,08	nd	nd	8,32	0,08	46,53	0,06	nd	2,58	4,77	6,10	3,64	0,94
Limão	A4.2	0,03	2,03	0,00	nd	23,12	0,05	13,35	0,05	nd	15,53	4,45	23,68	3,15	0,94
<b>Sertão</b>															
Cebolinha	A17.1	0,13	3,08	0,43	0,35	14,43	0,62	84,32	0,09	nd	51,83	29,17	183,28	10,14	6,04
Coentro	A15.2	0,50	8,12	0,75	0,00	24,55	0,37	52,50	0,17	0,03	283,28	78,25	221,78	14,08	3,27
Maxixe	A18.3	0,00	7,28	0,85	nd	23,78	0,13	13,57	0,09	nd	116,98	15,28	79,72	2,05	3,23
Pimentão	A18.3	0,05	7,25	0,10	nd	17,10	nd	3,03	0,08	nd	7,77	9,50	47,93	0,88	1,36
Quiabo	A15.3	0,18	9,80	1,10	0,40	43,05	1,58	17,70	0,11	nd	10,28	21,52	878,00	3,29	2,63
Acerola	A14.3	nd	2,82	0,13	0,00	5,95	0,08	2,57	nd	0,01	36,08	3,73	12,40	1,89	1,10
Goiaba	A13.2	0,00	3,05	0,43	nd	10,97	0,13	6,50	0,01	nd	71,25	7,63	30,85	1,61	1,08
Laranja	A13.1	0,02	2,78	0,45	0,53	6,58	0,05	15,42	0,09	nd	26,52	3,82	14,88	2,08	0,82
Pinha	A14.2	0,00	4,98	nd	0,15	6,63	0,13	2,50	0,08	nd	3,15	2,88	4,95	1,27	1,44
Pinha	A13.3	0,00	2,38	0,33	nd	3,38	nd	2,23	0,04	nd	nd	4,00	9,83	0,37	0,79

Nd – Não detectado

Tabela 13 – Fator de bioconcentração dos produtos agrícolas de sistemas agroecológicos de Pernambuco

Cultura	Área	Fator de bioconcentração (FBC)													
		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Ba	Hg	As	Al	Mn	Fe	Ca	Mg
<b>Zona da Mata</b>															
Abacate	A1.2	-	0,39	0,07	-	2,35	0,00	0,00	0,58	-	0,00	0,21	0,01	0,64	5,83
Acerola	A2.3	0,00	0,94	0,00	0,03	1,76	0,02	0,06	-	-	0,01	0,41	0,01	2,59	11,39
Banana	A22.2	-	0,17	0,01	-	0,16	-	0,00	0,08	-	0,00	0,01	0,00	0,07	0,48
Cacau	A20.2	0,00	3,66	0,41	-	4,53	-	0,26	1,15	0,08	0,00	0,42	0,00	3,00	12,31
Cajá	A1.2	0,00	0,63	-	-	1,61	0,01	0,03	1,04	0,01	0,00	0,67	0,01	5,12	8,58
Carambola	A21.1	0,33	0,44	0,02	-	1,18	0,01	0,09	0,99	-	0,00	0,09	0,00	0,50	0,90
Goiaba	A2.2	0,00	2,04	-	-	4,20	0,00	0,02	-	0,00	0,00	0,28	0,00	1,87	6,26
Graviola	A23.1	-	1,14	0,01	0,03	0,55	0,00	0,05	0,10	-	0,00	0,07	0,00	1,36	3,43
Graviola	A22.3	0,00	0,33	0,00	-	0,31	0,00	0,02	-	-	0,00	0,02	0,00	1,79	0,98
Jenipapo	A1.2	0,00	0,78	0,10	0,00	0,52	0,01	0,00	0,62	-	0,00	0,31	0,01	2,10	8,90
Laranja	A3.3	2,00	2,35	0,57	-	1,56	0,01	0,10	0,29	-	0,01	0,56	0,00	7,74	8,35
Laranja	A21.2	0,32	0,17	-	-	0,20	0,00	0,40	0,95	-	0,00	0,01	0,00	4,09	0,42
Limão	A2.1	1,72	0,80	0,01	-	0,76	0,01	0,03	-	0,00	0,00	0,30	0,00	3,23	6,29
Limão	A3.2	0,50	1,16	0,03	0,17	2,08	0,02	0,18	-	-	0,02	0,16	0,01	11,15	11,62
Maracujá	A23.1	0,00	1,74	0,17	0,03	3,50	-	0,03	1,29	0,07	0,00	0,32	0,00	0,50	5,43
Maracujá	A2.1	0,00	2,92	0,04	-	4,96	0,01	0,03	0,74	-	0,00	0,41	0,00	0,57	12,22
Maracujá	A20.3	0,00	0,30	0,02	0,00	1,19	0,00	0,02	0,65	-	0,00	0,18	0,00	0,82	1,88
<b>Agreste</b>															
Cebolinha	A6.2	0,00	1,61	0,33	0,11	2,59	0,06	0,81	1,13	-	0,03	0,13	0,04	6,70	5,85
Coentro	A10.1	0,67	0,77	0,18	0,03	0,77	0,11	0,15	11,61	0,06	0,02	0,24	0,09	1,47	0,94
Couve	A10.2	0,50	0,18	0,02	0,03	1,15	0,02	0,30	1,91	0,22	0,00	0,12	0,00	2,86	1,50
Batata-doce	A6.3	0,00	0,70	0,11	-	0,77	0,00	0,31	1,28	-	0,01	0,06	0,01	0,97	1,08
Cará	A6.3	0,00	1,14	-	-	1,29	0,01	0,16	-	-	0,01	0,03	0,01	0,65	1,59
Acerola	A4.1	0,40	1,38	0,03	0,02	0,37	0,01	0,10	-	-	0,00	0,01	0,00	1,62	1,77
Acerola	A11.1	0,00	0,36	0,00	-	0,51	0,01	0,01	-	-	0,00	0,03	0,00	0,80	0,63
Acerola	A5.2	0,00	2,98	0,02	0,13	1,17	0,02	0,11	0,39	-	0,01	0,03	0,00	1,87	0,97
Acerola	A7.1	0,00	1,92	0,00	0,00	0,75	0,01	0,13	-	-	0,00	0,02	0,00	3,82	4,32
Ciriguela	A8.1	-	0,59	0,14	0,09	0,75	-	0,11	2,32	0,22	0,00	0,02	0,00	0,60	0,63
Goiaba	A11.1	-	0,51	0,00	0,17	0,61	0,01	0,04	0,31	-	0,01	0,04	0,00	0,51	0,36
Laranja	A8.2	0,86	0,74	-	-	1,08	0,00	0,21	0,22	-	0,00	0,02	0,00	3,53	1,30
Limão	A4.2	0,67	0,27	0,00	-	0,69	0,00	0,13	0,46	-	0,00	0,00	0,00	2,62	1,10
Limão	A7.1	2,00	0,69	-	-	0,65	0,00	1,66	1,13	-	0,00	0,01	0,00	6,03	2,72
<b>Sertão</b>															
Cebolinha	A17.1	0,68	0,29	0,06	0,02	1,82	0,02	0,89	5,01	-	0,00	0,18	0,01	12,32	11,00
Coentro	A15.2	2,00	1,03	0,14	0,00	1,72	0,02	0,66	6,85	0,01	0,02	0,35	0,03	4,25	2,63
Maxixe	A18.3	0,00	1,12	0,13	-	3,01	0,00	0,12	3,57	-	0,01	0,13	0,01	1,28	3,23
Pimentão	A18.3	0,24	1,12	0,01	-	2,16	-	0,03	3,30	-	0,00	0,08	0,00	0,55	1,36
Quiabo	A15.3	0,64	0,80	0,10	0,04	2,95	0,05	0,22	3,07	-	0,00	0,06	0,06	2,20	1,65
Acerola	A14.3	-	0,23	0,02	0,00	0,35	0,00	0,02	-	0,01	0,00	0,02	0,00	0,59	0,84
Goiaba	A13.2	0,00	0,24	0,03	-	0,86	0,00	0,06	0,53	-	0,00	0,04	0,00	1,48	0,48
Laranja	A13.1	0,13	0,28	0,61	0,07	0,42	0,00	0,19	3,64	-	0,00	0,02	0,00	1,48	0,60
Pinha	A13.3	0,00	0,15	0,02	-	0,23	-	0,01	1,75	-	-	0,02	0,00	0,20	0,28
Pinha	A14.2	0,00	0,28	-	0,01	0,31	0,00	0,01	4,28	-	0,00	0,01	0,00	0,44	0,50

-FBC não calculado

Os teores de Pb excederam o limite da ANVISA (2013) para as seguintes culturas: maracujá (A23.1), cebolinha (A6.2 e A17.1), ciriguela (A8.1), quiabo (A15.3), limão (A3.2), acerola (A5.2), goiaba (A11.1), graviola (A23.1) e laranja (A13.1). O FBC de Pb para essas culturas (Tabela 13) foi maior, com valor de 0,17, para a goiaba (A11.1) e o limão (A3.2), indicando forte influência do solo na transferência de Pb para esses produtos agrícolas. Seguindo pela acerola (A5.2), com valor 0,13 e, cebolinha (A6.2), com valor de 0,11. A cebolinha (A17.1) e quiabo (A15.3) foram, entre as que ultrapassaram o valor permissível, que apresentaram menor FBC, com valores de 0,02 e 0,04, respectivamente, indicando menor influência do solo na absorção de Pb na parte comestível dessas culturas.

De acordo com Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) pode haver absorção foliar a partir da deposição aérea de elementos potencialmente tóxicos, principalmente pela aplicação de fertilizantes nas folhas. O que corrobora os resultados desse trabalho, pois os agricultores dessas duas áreas (A17.1 e 15.3) informaram no questionário o uso de biofertilizante foliar. Esse biofertilizante é preparado na propriedade, sendo composto de esterco bovino, rapadura, pó de rocha e restos de hortaliças; é utilizado para adubação e para o controle de pragas e doenças.

Pb é um metal pesado que apresenta grandes riscos de toxicidade em animais e humanos. Um dos seus efeitos tóxicos em plantas é a inibição da respiração e da fotossíntese devido à perturbação da reação de transferência de elétrons (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Além desses efeitos citados, também, altera a nutrição mineral e o balanço hídrico, modifica o estado hormonal, e afeta a estrutura e permeabilidade da membrana (Sharma e Dubey, 2005). No organismo humano, o Pb também é um elemento químico tóxico e o principal alvo de sua toxicidade é o sistema nervoso central (ATSDR, 2005). Além de causar danos, também, aos rins e ao sistema reprodutor (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999).

Os teores de As de todos os produtos agrícolas estão abaixo do limite permissível indicado pela ANVISA (2013), indicando não haver contaminação por As nos produtos avaliados.

Os teores de Cr excederam o limite máximo de tolerância (LMT) estabelecido pela ANVISA (1965) para as seguintes culturas: coentro (A10.1 e A15.2), cebolinha (A6.2 e A17.1), couve (A10.2), quiabo (A15.3), limão (A3.2), acerola (A2.3, A5.2 e A14.3) e carambola (A21.1). O FBC de Cr para esses produtos agrícolas (Tabela 13) foram baixos, apenas o coentro (A10.2) e a cebolinha (A6.2) apresentaram o maior FBC, com valores de 0,11 e 0,06, respectivamente, indicando baixa absorção de Cr do solo pelas culturas. O Cr



pode ser encontrado disponível no solo em diversos estados de oxidação, porém  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$  são as formas mais estáveis (Sule e Ingle, 1996). O  $\text{Cr}^{+6}$  tem maior mobilidade no solo que  $\text{Cr}^{+3}$ , pois seus ânions são facilmente transportados através do solo. O  $\text{Cr}^{+3}$  é precipitado com hidróxidos em pH acima de 5,5 ou forma quelatos com moléculas orgânicas, tendo portanto menor mobilidade no solo (Azevedo e Chasin, 2003; Matos et al., 2008).

Esse acúmulo de Cr nos produtos agrícolas pode ser, também, devido à aplicação do biofertilizante. De acordo com Santos (2001) os biofertilizantes são recomendados com o objetivo de manter o equilíbrio nutricional de plantas, tornando-as menos predispostas a ocorrência de pragas e de patógenos. O biofertilizante tem ação inseticida e repelente que não agride ao meio ambiente (Nunes e Leal, 2001). O Cr é um elemento tóxico para as plantas, em níveis elevados pode resultar em danos como clorose, redução de crescimento foliar e radicular e morte (Mertz, 1969). Na sua forma trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ) é um elemento essencial para a nutrição humana, estando associado ao metabolismo da glicose que potencializa a ação da insulina, e assim influencia o metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999). Para o Ni em que o LMT é estabelecido por esse mesmo órgão (ANVISA, 1965), excedeu apenas no fruto carambola (A21.1).

O teor máximo permissível de Hg, estabelecido pelo *Codex alimentarius* (2011), excedeu apenas na cultura do coentro nas duas áreas, A10.1 e A15.2, localizada nas regiões Agreste e Sertão, respectivamente. Os maiores FBC de Hg (Tabela 13), também foram para esse produto agrícola nas duas regiões, com valores de 11,61 e 6,85, respectivamente, indicando a forte influência do solo na absorção de Hg por essa cultura. Essa contribuição do solo na transferência de Hg para partes comestíveis das culturas foi bem observada nos produtos avaliados do sertão, onde a maioria apresentou valor de FBC superior a três. Níveis elevados de Hg em plantas podem induzir a lesões e distúrbios fisiológicos (Zhou et al. 2008). O Hg é considerado um dos metais mais perigosos quando se refere à contaminação ambiental e a saúde humana (Farias, 2006). Pode causar sérios problemas de saúde, tais como perda de visão, audição e retardo mental (Vecchio, 2005).

O coentro (A10.2 e A15.3) apresentou deficiência dos elementos Cu, Zn, Mn e Mg (Tabelas 11 e 12), pois seus teores estão abaixo dos limites que o NEPA/UNICAMP estabeleceu como ideais para esse vegetal. A banana (A22.2) é outra cultura em que foi observada a deficiência de Mn. Todas as outras culturas excederam os teores adequados de Cu, Zn, Mn, Fe, Ca e Mg, os quais apresentaram as seguintes variações do FBC (Tabela 13): 0,15-3,66; 0,16-4,96; 0,00-0,67; 0,00-0,09; 0,07-12,32 e 0,28-12,31; respectivamente. Porém,

Cu e Zn não excederam os níveis máximos toleráveis em alimentos que é de 30 e 50 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, estabelecidos pela ANVISA (1965). Não foi possível comparar os teores de Ba e Al das culturas, pelo fato desses elementos não estarem presentes nos padrões de referência. No entanto, esses elementos apresentaram as seguintes variações de FBC nos produtos agrícolas: 0,00-1,66 e 0,00-0,03, respectivamente, ou seja, apresentaram baixa transferência do solo para os produtos agrícolas.

Foi possível observar que dentre os micronutrientes, o Fe teve um maior acúmulo (Tabela 12) nas culturas hortícolas, tais como coentro (943,17 mg kg<sup>-1</sup>), quiabo (878 mg kg<sup>-1</sup>) e cebolinha (325,88 mg kg<sup>-1</sup>). Ali e Al-Qahtani (2012) encontraram teores elevados de Fe em hortaliças folhosas cultivadas na Arábia Saudita, e atribuíram esses altos teores ao fato de que as folhas absorvem e acumulam mais Fe do que os frutos. O Mn também seguiu essa tendência, onde as hortaliças acumularam mais do que as frutas. O Fe é essencial para o organismo humano, tem como principal função atuar como cofator em muitas enzimas e proteínas heme (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999). De acordo com Bricks (1994) a carência de Fe é a causa mais frequente de anemia no mundo. Dessa forma, é importante que os produtos comestíveis estejam em teores adequados para ajudar a suprir essas deficiências de Fe na saúde humana. Essa carência é mais frequente em populações de baixa renda, no entanto, é uma das poucas deficiências nutricionais que estão presentes em todas as classes sociais (Romero et al., 1989; Stevens, 1991).

De uma forma geral, o coentro (Tabela 12) foi a cultura que apresentou os teores mais elevados para os elementos Cd (0,50 mg kg<sup>-1</sup>), Hg (0,36 mg kg<sup>-1</sup>), Mn (78,25 mg kg<sup>-1</sup>), Fe (943,17 mg kg<sup>-1</sup>) e Ca (14,08 g kg<sup>-1</sup>), seguido da cebolinha para Ba (84,32 mg kg<sup>-1</sup>), Al (424,25) e Mg (6,04 g kg<sup>-1</sup>). O grupo das hortaliças foi que apresentou os maiores teores médios para a maioria dos elementos estudados, corroborando com Radwan e Salama (2006) que encontraram concentrações mais elevadas de Cd, Cu, Zn e Pb em hortaliças do que em frutas, em um levantamento realizado em áreas agrícolas no Egito.

#### 4. Conclusões

A maioria dos elementos químicos presentes nos solos dos sistemas agroecológicos são oriundos, em maior parte, do material de origem. A contaminação de Pb e Cu observada em alguns pontos amostrados, e que excederam o valor de prevenção, se deve a influência antrópica. Neste caso, é sugerido uma avaliação de risco à saúde humana específica para as condições locais.

As práticas agroecológicas influenciaram pouco no acúmulo de elementos traços e maiores nos solos na maioria das áreas estudadas. Porém, proporcionaram acúmulo de elementos traços potencialmente tóxicos nas partes comestíveis de alguns produtos agrícolas.

Os elementos químicos essenciais para as plantas estão em níveis adequados para quase todas as culturas agrícolas analisadas. No entanto, os elementos traços potencialmente tóxicos encontrados em alguns alimentos superiores aos limites estabelecidos por legislações geram uma preocupação no que se refere à entrada desses elementos na cadeia alimentar.

## 5. Referências Bibliográficas

- ABRAHAMAS, P. W. Soil, geography and human disease: a critical review of the importance of medical cartography. **Progress in Physical Geography**, 30, 490-512, 2006.
- AL-KHASHMAN, O. A. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. **Atmospheric Environment**, 38, 6803–6812, 2004.
- ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; ACCIOLY, A. M. A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environ Monit Assess**, 187, 4198, 2015.
- ALI, M. H. H.; AL-QAHTANI, K. M. Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, 38, 31–37, 2012.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990, 339p.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Chapman and Hall, London, 1995.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of Environmental Pollution**. Blackie Academic U.K, p 140-149, 1993.
- ALLOWAY, B. J. **Micronutrient deficiencies in global crop production**. New York: Springer, 2008, 353p.
- ALMEIDA, J. A.; BERTOL, I.; LEITE, D.; AMARAL, A. J.; ZOLTAN JUNIOR, W. A. Propriedades químicas de um cambissolo húmico sob preparo convencional e Semeadura direta após seis anos de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29, 437-445, 2005.
- ALTIERI, M. A. **Agroecologia – A dinâmica produtiva da agricultura sustentável**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998, 110 p.
- ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados de análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais (5ª aproximação)**. Viçosa: UFV, p. 25-36, 1999.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução - RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013.
- AQUINO, A. M.; ASSIS, R. L. Agricultura em áreas urbanas e periurbanas com base na agroecologia. **Ambiente & Sociedade**, vol.10, no.1, Campinas, 2007.
- ASRARI, E. Heavy metal contamination of water and soil: analysis, assessment, and remediation strategies. **CRC Press**, USA, p 386, 2014.
- ASSIS, R. L.; ROMEIRO, A. R. Agroecologia e Agricultura Orgânica: controvérsias e tendências. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, 6, 67–80, 2002.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. 2010. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla>>. Acesso em julho de 2014.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, GA. (Acesso em: Março de 2014), 2005.

AZEVEDO, S. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**, Ed. Atheneu: São Paulo, 2003.

AZIN, F.; RAIE, R. M.; MAHMOUDI, M. M. Correlation between the Levels of Certain Carcinogenic and Anticarcinogenic Trace Elements and Esophageal Cancer in Northern Iran. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 39, 179-184, 1998.

BARRETO, J. A.; DANTAS, A. P.; SILVA, A. P.; PAIVA, A. P. Q. C. Propriedades químicas dos solos cultivados com maracujazeiro na Serra do Cuité, estado da Paraíba. **Agropecuária Técnica**, 24, 13-22, 2003.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. Tese de Doutorado, PPG-Ciência do Solo, UFRPE, 58 p, 2010.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRÍCIO NETA, A. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **R. Bras. Ci. Solo**, 35, 1057-1066, 2011a.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRÍCIO NETA, A. B. Teores naturais de bário em solos de referência do estado de Pernambuco. **R. Bras. Ci. Solo**, 35, 1819-1826, 2011b.

BLAYLOCK, M. J; HUANG, J. W. **Phytoextraction of metals**. Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment. Eds., Raskin, I. and B.D. Ensley. John Wiley and Sons, Inc, Toronto, p. 303, 2000.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

BREVICK, E. C. Soil, Food Security and Human Health. In: **SOILS, PLANT GROWTH AND CROP PRODUCTION** - Vol.III. Disponível em: <<http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C10/E1-05A-36-00.pdf>>, (Acesso em: junho de 2012), 2009.

BRICKS, L. F. Ferro e Infecções. **Atualização Pediat.** (S. Paulo), 16, 34-43, 1994.

BURAK, D. L.; FONTES, M. P. F.; SANTOS, N. T.; MONTEIRO, L. V. S.; MARTINS, E. D. S.; BECQUER, T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, 160, 131-142, 2010.

CAI, L. M.; XU, Z. C.; REN, M. Z.; GUO, Q. W.; HU, X. B.; HU, G. C.; WAN, H. F.; PENG, P. G. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China. **Ecotoxicol Environ Saf**, 78, 2-8, 2012.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. Tese de Doutorado, Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2009. 304p.

CASTRO, P. P.; CURI, N.; FURTINI NETO, A. E.; RESENDE, A. V.; GUILHERME, L. R. G.; MENEZES, M. D.; ARAÚJO, E. F.; FREITAS, D. A. F.; MELLO, C. R.; SILVA, S. H. G. Química e mineralogia de solos cultivados com Eucalipto (*Eucalyptus sp.*). **Sci. For.**, 38, 645-657, 2010.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. **FIT**, Cádmiu e seus compostos, 3p, (Acesso em: Março de 2014), 2012.

CHEN, T.; LIU, X.; ZHU, M.; ZHAO, K.; WU, J.; XU, J.; HUANG, P. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban–rural transitional area of Hangzhou, China. **Environ Pollut**, 151, 67–78, 2008.

CODEX ALIMENTARIUS. Joint FAO/WHO food standards programme codex committee on contaminants in foods Fifth Session The Hague, **The Netherlands**, 21 - 25 March 2011. (Acesso em: novembro de 2014).

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DOS TRABALHADORES NA AGRICULTURA – CONTAG. Disponível em: <<http://www.contag.org.br/index.php?modulo=portal&acao=interna&codpag=263&nw=1>>, (Acesso em: Novembro de 2014), 2014.

COSCIONE, A. R.; BERTON, R. S. Barium extraction potencial by mustard, sunflower and castor bean. **Sci. Agric.**, 66, 59-63, 2009.

COSTA, W. P. L. B. **Alterações na fertilidade do solo e teores de metais pesados em solos cultivados com videira**. Dissertação de Mestrado, PPG-Ciência do Solo, UFRPE, 80 p, 2009.

CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente. Instrução normativa CPRH n° 007/2014.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Manual Técnico: **PGAGEM – Brasil**. 28 p. Disponível em : <<http://www.cprm.gov.br/publique/media/manutec.pdf>>, (Acesso em: maio de 2012), 2003.

DAVIS, J. C. **Statistics and Data Analysis in Geology**. 2nd ed., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. John Wiley and Sons, Inc. 646. ISBN 0-471-080779-9. 1986.

ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Ciência Rural**, 31, 531-541, 2001.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solo**. 2nd ed. Brasília, DF: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2011, 230p.

FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLEEN, L. Multivariate statistical and GISbased approach to identify heavy metal sources in soils. **Environ Pollut**, 114, 313–324, 2001.

FARIAS, L. **Avaliação do conteúdo de mercúrio, metilmercúrio e outros elementos de interesse em peixes e em amostras de cabelos e dietas de pré-escolares da Região Amazônica**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 233 f, 2006.

- FRAZÃO, L. A.; PICCOLO, M. C.; FEIGL, B. J.; CERRI, C. C.; CERRI, C. E. P. Propriedades químicas de um Neossolo Quartzarênico sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado mato-grossense. **Pesquisa agropecuária brasileira**, 43, 641-648, 2008.
- GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H.; OLIVEIRA, F. F. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa agropecuária brasileira**, 43, 99-105, 2008.
- GARG, V. K.; YADAV, P.; MOR, S.; SINGH, B.; PULHANI, V. Heavy Metals Bioconcentration from Soil to Vegetables and Assessment of Health Risk Caused by Their Ingestion. **Biol Trace Elem Res**, 157, 256–265, 2014.
- GOLIA, E. E.; DIMIRKOU, A.; MITSIOS, I. K. Influence of some soil parameters on heavy metals accumulation by vegetables grown in agricultural soils of different soil orders. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 81, 80–84, 2008.
- HANI, A.; PAZIRA, E. Heavy metals assessment and identification of their sources in agricultural soils of Southern Tehran, Iran. **Environ Monit Assess**, 176, 677–691, 2011.
- HUANG, S. S.; LIAO, Q. L.; HUA, M.; WU, X. M.; BI, K. S.; YAN, C. Y.; CHEN, B.; ZHANG, X. Y. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China. **Chemosphere**, 67, 2148–2155, 2007.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 2007, 450 p.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001, 413p.
- KAISER, H. F. The Application of Electronic Computers to Factor Analysis. **Educational**, 1960.
- KHILLARE, P. S.; JYETHI, D. S.; SARKAR, S. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants. **Food and Chemical Toxicology**, 50, 1642-1652, 2012.
- KOLJONEN, T.; ELO, S.; GUSTAVSSON, N.; HUHMA, L. K.; KAURANNE, K.; KOLJONEN, T.; NORAS, P.; PESONEN, L. J.; RUOTOISTENMÄKI, T.; SALTIKOFF, B.; SILLANPÄÄ, M.; TANSKANEN, H.; VAASJOKI, M.; VUORELA, P. **The geochemical atlas of Finland**. Helsinki, Geol. Survey of Finland, 1992.
- KUPERMAN, R. G.; CHECKAL, R. T.; SIMINI, M.; PHILLIPS, C. I.; SPEICHER, J.A.; BARCLIFT, D. J. Toxicity benchmarks for antimony, Ba and beryllium determined using reproduction endpoints for *Folsomia candida*, *Eisenia fetida* and *Enchytraeus crypticus*. **Environ. Toxic. Chem.**, 25, 754-762, 2006.
- LICHT, O. A. B.; PLAWIAK R. A. B. Projeto Geoquímica de Solos, Horizonte B: levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná: relatório final. Curitiba: **MINEROPAR**, 2 v, 2005.
- LU, A. X.; WANG, J. H.; QIN, X. Y.; WANG, K. Y.; HAN, P.; ZHANG, S. Z. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. **Sci Total Environ**, 425, 66–74, 2012.

- LV, J.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; DAÍ, J. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils. **J Hazard Mater**, 261, 387–397, 2013.
- MAIA, S. M. F.; XAVIER, F. A. S.; AGUIAR, M. I.; OLIVEIRA, T. S.; MENDONÇA, E. S.; ARAÚJO FILHO, J. A. Sistemas Agroflorestais no trópico semi-árido cearense. In: OLIVEIRA, T.S. (coord.) **Solo e Água: aspectos de uso e manejo com ênfase no semi-árido nordestino**. Fortaleza, Departamento de Ciências do Solo, UFC, p.105-131, 2004.
- MARIN, A. M. P. **Impactos de um sistema agroflorestal com café na qualidade do solo**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em solos e nutrição de plantas, Universidade Federal de Viçosa, 2002, 94 p.
- MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Quim. Nova**, 31, 1450-1454, 2008.
- MENEZES, R. S. C.; SALCEDO, I. H. Mineralização de N após incorporação de adubos orgânicos em um Neossolo Regolítico cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 11, 361-367, 2007.
- MERTZ, W. E. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiology Reviews**, 49, 163-239, 1969.
- MICÓ, C.; RECATALÁ, L.; PERIS, M.; SÁNCHEZ, J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. **Chemosphere**, 65, 863–872, 2006.
- NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Extração sequencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 13, 240–249, 2008.
- NEPA – Núcleo de Estudos e pesquisas em Alimentação. **Tabela brasileira de composição de alimentos**. UNICAMP - 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPA/UNICAMP, 2011, 161 p.
- NEZHAD, M. T. K.; TALI, M. G.; MAHMOUDI, M. H.; PAZIRA, E. Assessment of As and Cd contamination in topsoils of Northern Ghorveh (Western Iran): role of parentmaterial, land use and soil properties. **Environ Earth Sci**, 64, 1203–1213, 2011.
- NIST - National Institute of Standards and Technology. **Standard Reference Materials - SRM 2709, 2710 and 2711**, Addendum Issue Date: 18 January 2002.
- NUNES, M. U. C.; LEAL, M. L. S. Efeito da aplicação de biofertilizante e outros produtos químicos e biológicos, no controle da broca pequena do fruto e na produção do tomateiro tutorado em duas épocas de cultivo e dois sistemas de irrigação. **Horticultura Brasileira**, 19, 53-59, 2001.
- OLALDE, A. R. Agricultura Familiar e Desenvolvimento Sustentável. In: **26a Semana do Fazendeiro**, 2004, Uruçuca. Semana do Fazendeiro 26a - Agenda Técnica. Uruçuca: CEPLAC/CENEX/EMARC, p. 36-39, 2004.
- PENEIREIRO, F. M. **Sistemas Agroflorestais Dirigidos Pela Sucessão Natural: Um Estudo de Caso**. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Escola Superior de



Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade Federal de São Paulo, Piracicaba: USP, 1999, 139p.

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, 22, 838, 1999.

QUEVEDO, C. M. G.; PAGANINI, W. S. Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública. **Ciência & Saúde Coletiva**, 16, 3529-3539, 2011.

RIBEIRO, M. R.; JACOMINE, P. K. T.; LIMA, J. F. W. F. **Caracterização e classificação de solos de referência do Estado de Pernambuco**. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1999, 140p.

RADWAN, M. A.; SALAMA, A. K. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. **Food and Chemical Toxicology**, 44, 1273–1278, 2006.

ROMERO, M. S.; PUENTE, F.; ABÓS, M. D.; GUTIERREZ, M. Incidencia de ferropeia em un coletivo de 922 candidatos edonantes altruistas de sangue. **Sangre**, 34, 126-129, 1989.

SANTOS, A. C. V. A ação múltipla do biofertilizante líquido como ferti fitoprotetor em lavouras comerciais. In: HEIN, M. (org). **Encontro de Processos de Proteção de Plantas: Controle ecológico de pragas e doenças**, 1, 2001, Botucatu. Resumos... Botucatu: Agroecológica, p.91-96, 2001.

SELINUS, O. Medical Geology: an emerging specialty. **Terrae**, 1(1):8-15. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/terrae/V2/PDF-N2/selinus.pdf>>, (Acesso em: maio de 2012), 2004.

SELINUS, O. Geologia Médica. In; SILVA, C. R.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G., editores, Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e meio ambiente, 2005 **WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA**, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1-5, 2006.

SENGIK, E. S. **Os macronutrientes e os micronutrientes das plantas**. Disponível em: <<http://www.nupel.uem.br/nutrientes-2003.pdf>> (Acesso em: abril de 2014), 2003.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Braz. J. Plant Physiol.**, 17, 35-52, 2005.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **R. Un. Alfenas**, 5, 21-26, 1999.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S. Matéria orgânica no solo. In: VARGAS, M. A. T.; HUNGRIA, M. **Biologia dos solos no cerrado**. Planaltina: Embrapa-Cpac, p. 467-542, 1997.

SILVA, J. P. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, D. J.; CUNHA, K. P. V.; BIONDI, C. M. Changes in soil fertility and mineral nutrition of mango orchards in São Francisco Valley, Brazil. **Rev. Bras. Ciênc. Agrár.**, 9, 42-48, 2014.

SIQUEIRA NETO, M.; PICCOLO, M. C.; SCOPEL, E.; COSTA JUNIOR, C.; CERRI, C. C.; BERNOUX, M. Carbono total e atributos químicos com diferentes usos do solo no Cerrado. **Acta Scientiarum**, 31, 709-717, 2009.

SOUSA, D. M. G. S.; MIRANDA, L. N.; OLIVEIRA, S. A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds.) **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.205-274, 2007.

STEVENS, D. Epidemiology of hypochromic anaemia in young children. **Arch Dis Child**, 66, 886-9, 1991.

SULE P. A.; INGLE JR., J. D. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system *Anal. Chim. Acta.*, 326, 85-93, 1996.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>, (acessado em: maio de 2012), 1998.

VECCHIO, D. **Qualidade de vida e avaliação física em intoxicados por mercúrio: estudo observacional transversal descritivo**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Educação Física, Universidade Estadual de Campinas, 107 f, 2005.

ZHANG, C. S. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. **Environ Pollut**, 142, 501–511, 2006.

ZHOU, L.; YANG, B.; XUE, N.; LI, F.; SEIP, H. M.; CONG, X.; YAN, Y.; LIU, B.; HAN, B.; LI, H. Ecological risks and potential sources of heavy metals in agricultural soils from Huanghuai Plain, China. **Environ Sci Pollut Res**, 21, 1360–1369, 2014.

ZHOU, Z. S.; WANG, S. J.; YANG, Z. M. Biological detection and analysis of Mercury toxicity to alfalfa (*Medicago sativa*) plants. **Chemosphere**, 70, 1500–1509, 2008.

## CAPÍTULO II

---

---

**TEORES DE ELEMENTOS TRAÇOS E MAIORES EM URINA E  
SUA RELAÇÃO COM SOLOS E PRODUTOS AGRÍCOLAS DE  
AGRICULTORES DE SISTEMAS AGROECOLÓGICOS**

## **Capítulo 2 - Teores de elementos traços e maiores em urina e sua relação com solos e produtos agrícolas de agricultores de sistemas agroecológicos**

**Resumo:** As relações entre solo e saúde são importantes para populações que dependem do ambiente local para suprir suas necessidades nutricionais. O presente trabalho teve o objetivo de avaliar as concentrações urinárias de elementos traços e maiores, essenciais e tóxicos, em agricultores e relacioná-los com os teores desses elementos em solos e produtos agrícolas de áreas com sistemas agroecológicos de Pernambuco. Foram coletadas amostras de solo na profundidade de 0-20 cm, produtos agrícolas e urina dos agricultores em 23 áreas de cultivo agroecológicos, abrangendo as regiões fisográficas da Zona da Mata, Agreste e Sertão de Pernambuco. Foram determinados os teores de Al, As, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Pb e Zn na urina, ambientalmente disponíveis em solo e totais nas partes comestíveis dos produtos agrícolas. Os agricultores possuem a maioria dos teores de elementos essenciais e tóxicos em urina dentro das faixas de referência do Brasil e de outros países. O grupo formado por crianças e adolescentes é o mais vulnerável a contaminação por elementos traços potencialmente tóxicos, como Pb, Cr e As, devido ao maior contato direto com o solo pelas rotas de ingestão e inalação de partículas de solo. Foi possível identificar por meio da análise de correlação que a absorção pelo organismo dos agricultores de alguns elementos essenciais e tóxicos oriundo de produtos agrícolas e do solo afetam a maior ou menor excreção de Mg na urina.

**Palavras-chave:** Metal pesado, Agroecologia, Biomonitoramento

## **Chapter 2 - Urinary concentration of trace and major elements and its relation with soils and agricultural products from agroecological cropping systems**

**Abstract:** Relationship between soil and health is important for populations which depend on environment conditions to supply the nutritional needs. This study aimed to assess blood and urine levels of trace and major elements, essential and toxic as well as associate them to the level of these elements in soil and agricultural products derived from sites located at agroecological systems in Pernambuco. Soil sampling was carried out at 0–20 cm depth; agricultural products and urine from farmers were sampled in 23 agroecological sites which extends from the semiarid region to the coast region of Pernambuco. The concentrations of Al, As, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Pb, and Zn were determined in urine, soil (environmentally available) and edible parts of agricultural products (total concentrations). The levels of essential and toxic elements observed in urine are in agreement with Regulatory Guidance Values from Brazil and other countries. Children and teenagers represent the most sensitive group to the contamination of potentially toxic trace elements, such as Pb, Cr, and As owing to the highest exposure via ingestion and inhalation of metal-laden soil particles. Based on correlation analysis, the uptake of some essential and toxic elements from soil and agricultural products affected the urinary excretion of Mg.

**Keywords:** Heavy metal, Agroecology, Biomonitoring

## 1. Introdução

Muitos dos elementos traços e maiores são importantes para a sobrevivência de seres humanos. Nos seres humanos, são essenciais os elementos maiores Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S, N, C, O, H e os elementos traços Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn, F, I. No entanto, teores excessivos de alguns desses elementos podem causar problemas de toxicidade. Outros elementos, como por exemplo As, Cd, Pb, Hg e Al, não têm nenhuma função biológica conhecida e são apenas tóxicos (Selinus, 2004; Silva et al., 2006).

Esses elementos podem ser encontrados nos solos, sejam oriundos do intemperismo das rochas ou das atividades antrópicas. As plantas assimilam os elementos disponíveis no solo, enquanto o homem e os animais os ingerem através dos alimentos. É importante o conhecimento dos teores biodisponíveis dos elementos no solo para dar suporte à verificação da relação entre o solo e a saúde de pessoas exposta a esses ambientes. Neste sentido, os solos têm um impacto nas causas e distribuição geográfica de doenças, podendo ser maior ou menor, de acordo com a dependência da população pelo consumo da produção agrícola local (Abrahams, 2006).

Estimar os efeitos da transferência de elementos químicos traços e maiores de partes comestíveis de cultivos para seres humanos não é tarefa fácil. As relações entre solo e saúde são ainda mais importantes para populações que dependem do ambiente local para suprir suas necessidades nutricionais. Dentre essas populações, podem-se destacar as que adotam sistemas agroecológicos de cultivo, o que facilita esse tipo de estudo, por se evitar a entrada de elementos químicos na alimentação oriundos de fontes industrializadas e se ter uma relação mais direta entre o cultivado e o consumido.

A agroecologia busca formar uma base científica para que a agricultura dependa o menos possível de insumos externos à unidade de produção agrícola, utilizando apenas os recursos naturais. De acordo com Altieri (1998), na agroecologia a produção sustentável resulta do equilíbrio entre plantas, solo, nutrientes, luz solar, umidade e outros organismos. O agroecossistema é produtivo e saudável quando essas condições são equilibradas, e quando o manejo favorece ao desenvolvimento de plantas tolerantes a estresses e adversidades. Com isso, os sistemas de produção com base agroecológica são caracterizados pelo uso de tecnologias que impactam menos a natureza, por favorecer os processos naturais e as interações biológicas que aperfeiçoam as sinergias de modo que as propriedades diversificadas sejam capazes de favorecer a sua própria fertilidade do solo, proteção de

plantas e produtividade, mantendo ou alterando o menos possível as condições de equilíbrio entre os organismos participantes no processo de produção, bem como do ambiente (Altieri, 2002; Aquino e Assis, 2007).

A exposição a um elemento químico é definida como a descrição qualitativa e ou quantitativa do total da substância química que entra e é assimilada por meio de uma determinada via, podendo causar problemas à saúde humana (Selinus, 2006). As vias de exposição para humanos podem ser: ingestão (alimento, água e ingestão acidental ou não de solo), absorção pela pele e inalação. Segundo Khillare et al. (2012), o consumo de alimentos mais a ingestão de solo, especialmente para crianças, é identificado como a principal via de exposição humana a elementos potencialmente tóxicos, representando mais de 90% de consumo em comparação com a inalação ou absorção dérmica.

A íntima relação entre saúde humana e solo é facilmente observada quando se investiga a deficiência ou excesso desses elementos no organismo humano. No entanto, os níveis desses elementos em fluidos biológicos são afetados por hábitos alimentares, ambientais e parâmetros fisiológicos e, portanto, variações consideráveis podem ocorrer entre subgrupos (Christensen, 1995). A urina tem se mostrado como um bom indicador biológico para avaliar o estado nutricional (Borges, 2013). Apresenta vantagem em relação a outras matrizes biológicas por ser facilmente amostrada e por ser um bom indicador da exposição a elementos traços e para várias doenças (Horng et al., 2002). Vários estudos relatam que a urina, por ser uma matriz não invasiva, tem preferência para biomonitoramento de elementos potencialmente tóxicos (Moon et al., 1999; Barbosa et al., 2005; Berglund et al., 2005).

Os intervalos de teores de referência dos elementos químicos em urina são muito importantes para a biomonitorização, a qual avalia a exposição humana a substâncias tóxicas, bem como soluciona problemas de saúde pública (Parsons e Barbosa, 2007). Esses níveis de referência podem variar entre localidades em populações devido a diferenças de ambiente, hábitos alimentares e parâmetros fisiológicos. Por esta razão, vários países têm estabelecidos os níveis de referência de elementos químicos essenciais e tóxicos em urina (Minoia et al., 1990; Christensen, 1995; Batista et al., 2009).

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar as concentrações urinárias de elementos traços e maiores, essenciais (Cu, Zn, Cr, Fe, Ca e Mg) e tóxicos (Pb, As, Hg e Al), em agricultores e relacioná-los com os teores desses elementos em solos e produtos agrícolas de áreas com sistemas agroecológicos de Pernambuco.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Locais de estudo e georreferenciamento**

Para a realização desse trabalho procurou-se identificar localidades agrícolas que não utilizassem nenhum tipo de insumo agrícola convencional (fertilizantes, inseticidas, pesticidas, entre outros), pois o objetivo foi estudar a relação entre solo, produtos agrícolas e saúde humana, sendo essa relação mais direta quando se tem o que foi cultivado e consumido pelos agricultores. Dessa forma, foram escolhidos os produtores que utilizam práticas agroecológicas no manejo de suas áreas, sendo os insumos utilizados no manejo, quando necessários, de origem orgânica. Com o auxílio das organizações não governamentais (ONGs) “Caatinga – Semeando vida no semiárido” e “Sabiá – Centro de desenvolvimento agroecológico” e da Associação dos Agricultores Agroecológicos de Bom Jardim (Agroflor), foi possível escolher seis comunidades que abrangem as três regiões fisiográficas (Zona da Mata, Agreste e Sertão) do estado de Pernambuco (Figura 1). Em cada comunidade foram escolhidas de três a quatro áreas de produção, correspondendo a uma família por área e totalizando 23 áreas produtivas (Tabela 1). Esses locais foram georreferenciados, tendo suas coordenadas geográficas obtidas por GPS.

### **2.2. Coleta das amostras**

#### **2.2.1. Solo**

As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-20 cm. Nas 23 áreas de produção, foram coletadas três amostras compostas, sendo cada amostra formada por quinze amostras simples escolhidas aleatoriamente na área, como indicado pelo Programa Nacional em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica-PGAGEM (CPRM, 2003), totalizando 69 amostras de solo. Para a coleta, foi utilizado um trado fabricado em aço inox para evitar possíveis contaminações. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados, lacrados, embalados e armazenados em temperatura ambiente até serem transportadas para a UFRPE.



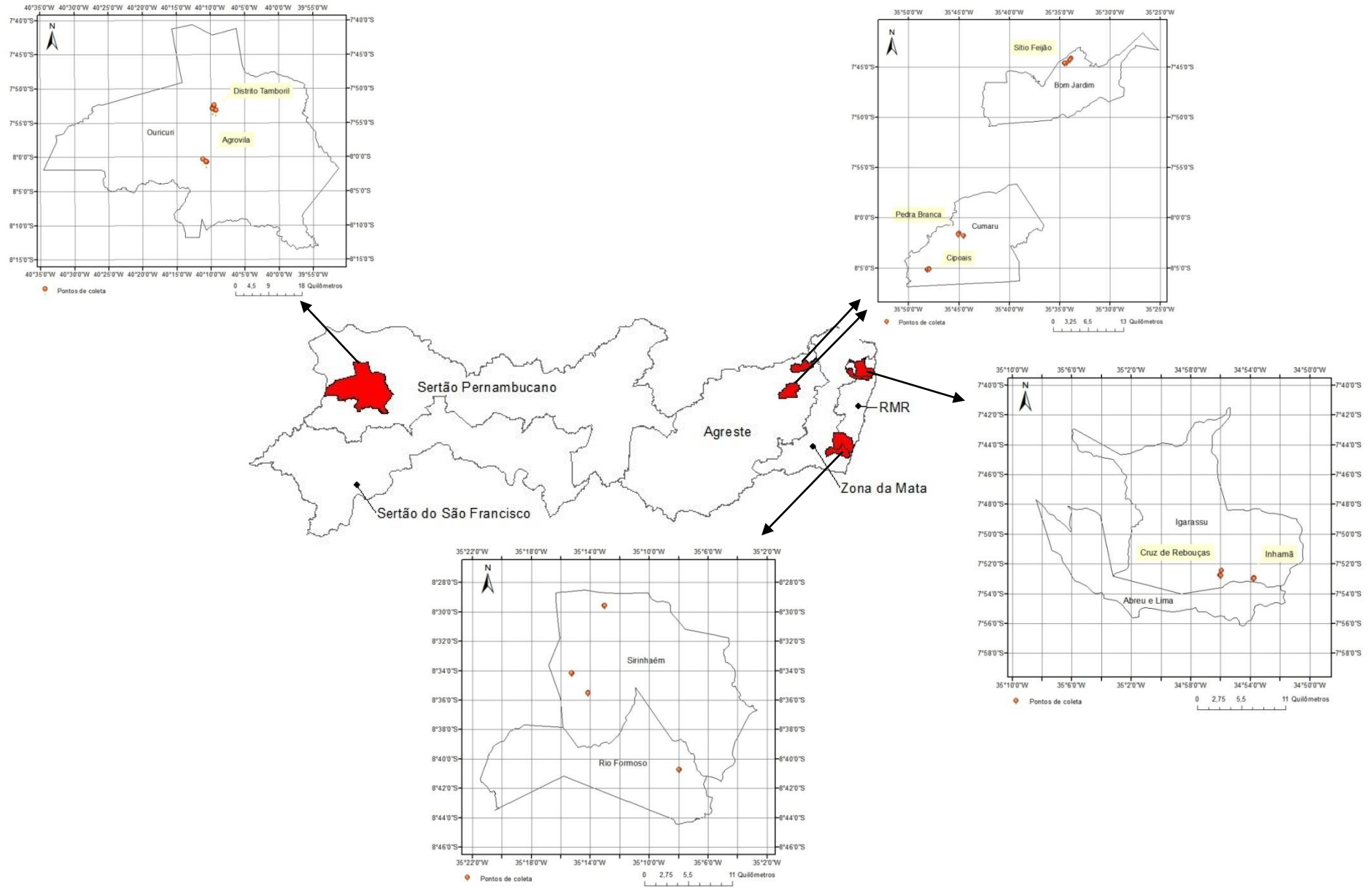


Figura 1 – Localização dos pontos de coleta no estado de Pernambuco

Tabela 1. Áreas de agricultura agroecológica de Pernambuco selecionadas para o estudo

<b>Identificação</b>	<b>Município</b>	<b>Região</b>	<b>Sistema de cultivo</b>	<b>ONG</b>	<b>Coordenadas (S/W)</b>
<b>A1.1</b>	Abreu e Lima	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'16,3"/34°53'44,7"
<b>A1.2</b>	Abreu e Lima	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'19,2"/34°53'46,8"
<b>A1.3</b>	Abreu e Lima	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'18,7"/34°53'43,9"
<b>A2.1</b>	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°52'47,8"/34°55'55,3"
<b>A2.2</b>	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°52'47,6"/34°55'56,2"
<b>A2.3</b>	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°52'47,6"/34°55'56,1"
<b>A3.1</b>	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'06,2"/34°56'02,2"
<b>A3.2</b>	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'06,1"/34°56'00,7"
<b>A3.3</b>	Igarassu	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	07°53'08,1"/34°55'58,7"
<b>A4.1</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'33,5"/35°33'52,0"
<b>A4.2</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'33,2"/35°33'51,2"
<b>A4.3</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'34,5"/35°33'50,6"
<b>A5.1</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'43,6"/35°33'59,0"
<b>A5.2</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'43,9"/35°33'58,7"
<b>A5.3</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°44'43,7"/35°33'55,9"
<b>A6.1</b>	Bom Jardim	Agreste	Cultivo orgânico	Agroflor	07°45'03,1"/35°34'17,1"
<b>A6.2</b>	Bom Jardim	Agreste	Cultivo orgânico	Agroflor	07°45'02,1"/35°34'17,0"
<b>A6.3</b>	Bom Jardim	Agreste	Cultivo orgânico	Agroflor	07°45'02,2"/35°34'17,3"
<b>A7.1</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°45'02,3"/35°34'30,7"
<b>A7.2</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°45'03,7"/35°34'30,7"
<b>A7.3</b>	Bom Jardim	Agreste	Agrofloresta	Agroflor	07°45'02,8"/35°34'29,4"
<b>A8.1</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'38,7"/35°48'11,0"
<b>A8.2</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'37,8"/35°48'11,4"
<b>A8.3</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'34,2"/35°48'08,2"
<b>A9.1</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'32,4"/35°47'57,5"
<b>A9.2</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'33,7"/35°47'56,9"
<b>A9.3</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°05'34,7"/35°47'56,3"
<b>A10.1</b>	Cumaru	Agreste	Horta orgânica	Centro Sabiá	08°02'15,0"/35°44'31,1"
<b>A10.2</b>	Cumaru	Agreste	Horta orgânica	Centro Sabiá	08°02'15,4"/35°44'31,2"
<b>A10.3</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°02'15,3"/35°44'35,1"
<b>A11.1</b>	Cumaru	Agreste	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°01'58,9"/35°44'59,3"
<b>A11.2</b>	Cumaru	Agreste	Cultivo orgânico	Centro Sabiá	08°02'01,0"/35°45'02,8"
<b>A11.3</b>	Cumaru	Agreste	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°02'09,1"/35°45'04,7"
<b>A12.1</b>	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta escolar	Caatinga	08°01'36,9"/40°10'38,1"
<b>A12.2</b>	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta escolar	Caatinga	08°01'37,1"/40°10'38,3"
<b>A12.3</b>	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta escolar	Caatinga	08°01'36,8"/40°10'38,7"
<b>A13.1</b>	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'35,8"/40°10'40,2"
<b>A13.2</b>	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'36,5"/40°10'40,7"
<b>A13.3</b>	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'36,9"/40°10'40,6"
<b>A14.1</b>	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'31,0"/40°10'44,4"
<b>A14.2</b>	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'31,2"/40°10'44,2"
<b>A14.3</b>	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	08°01'32,0"/40°10'44,1"
<b>A15.1</b>	Ouricuri	Sertão	Agrofloresta	Caatinga	08°01'10,7"/40°11'10,6"

Continua...

A15.2	Ouricuri	Sertão	Horta orgânica	Caatinga	08°01'10,5"/40°11'10,3"
A15.3	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	08°01'10,0"/40°11'09,8"
A16.1	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'44,9"/40°09'48,1"
A16.2	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'47,3"/40°09'46,4"
A16.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°53'45,8"/40°09'41,7"
A17.1	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'47,4"/40°09'42,3"
A17.2	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'47,4"/40°09'41,0"
A17.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°53'48,8"/40°09'41,5"
A18.1	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'18,9"/40°09'33,7"
A18.2	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'18,7"/40°09'32,9"
A18.3	Ouricuri	Sertão	Cultivo orgânico	Caatinga	07°53'17,3"/40°09'32,4"
A19.1	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°54'02,4"/40°09'17,0"
A19.2	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°54'01,4"/40°09'16,3"
A19.3	Ouricuri	Sertão	Quintal produtivo	Caatinga	07°54'01,7"/40°09'15,3"
A20.1	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°29'54,1"/35°13'03,0"
A20.2	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°29'54,9"/35°13'02,8"
A20.3	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°29'54,3"/35°13'02,1"
A21.1	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°34'30,4"/35°15'16,2"
A21.2	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°34'31,6"/35°15'15,6"
A21.3	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°34'29,5"/35°15'17,0"
A22.1	Sirinhaém	Zona da Mata	Quintal produtivo	Centro Sabiá	08°35'50,9"/35°14'08,9"
A22.2	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°35'52,4"/35°14'09,4"
A22.3	Sirinhaém	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°35'52,8"/35°14'09,7"
A23.1	Rio Formoso	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°41'04,4"/35°07'58,6"
A23.2	Rio Formoso	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°41'04,6"/35°07'58,2"
A23.3	Rio Formoso	Zona da Mata	Agrofloresta	Centro Sabiá	08°41'05,3"/35°07'59,4"

### 2.2.2. Produtos agrícolas

Nas áreas de coleta de solo também foram coletadas amostras das culturas agrícolas produzidas e consumidas pelos próprios agricultores. Em cada área de produção foram escolhidas de duas a quatro culturas de maior consumo, coletando-se, aleatoriamente, várias amostras da parte comestível de cada cultura (Khillare et al., 2012). De acordo com o que os agricultores tinham disponíveis para a coleta, foi possível coletar produtos agrícolas dos seguintes grupos de alimentos: verduras, legumes, tubérculos e frutas (Tabela 2). As amostras foram armazenadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração até serem transportadas para a UFRPE. A quantidade de amostras por cultura variou de acordo com o tipo e com a quantidade que o produtor tinha disponível para fornecimento. É importante informar que algumas áreas (A9, A12, A16 e A19) não forneceram amostras vegetais, pois no momento das coletas essas localidades não estavam produzindo devido à falta de chuva, principalmente na região fisiográfica do Sertão.

Tabela 2 – Amostras das culturas agrícolas avaliadas e número de áreas em que foram coletadas

<b>Cultura</b>	<b>Nome científico</b>	<b>Quantidade de áreas</b>
Cebolinha	<i>Allium schoenoprasum</i>	2
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i>	2
Couve	<i>Brassica oleracea L.</i>	1
Maxixe	<i>Cucumis anguria L.</i>	1
Pimentão	<i>Capsicum annuum</i>	1
Quiabo	<i>Abelmoschus esculentus L.</i>	1
Batata-doce	<i>Ipomoea batatas</i>	1
Cará	<i>Dioscorea alata L.</i>	1
Abacate	<i>Persea americana</i>	1
Acerola	<i>Malpighia puniceifolia L.</i>	6
Banana	<i>Musa sapientum</i>	1
Cacau	<i>Theobroma cacao</i>	1
Cajá	<i>Spondias mombin L.</i>	1
Carambola	<i>Averrhoa carambola</i>	1
Ciriguela	<i>Spondias purpurea</i>	1
Goiaba	<i>Psidium guajava</i>	3
Graviola	<i>Annona muricata</i>	2
Jenipapo	<i>Genipa americana</i>	1
Laranja	<i>Citrus sinensis</i>	4
Limão	<i>Citrus limon</i>	4
Maracujá	<i>Passiflora edulis</i>	3
Pinha	<i>Annona squamosa</i>	2

### 2.2.3. Urina

A amostragem de urina (material biológico humano), devido a questões éticas, foi conduzida conforme Resolução do Conselho Nacional de Saúde (CNS) nº 196/96 onde se estabelece diretrizes e normas reguladoras de pesquisa envolvendo seres humanos. A proposta do estudo foi submetida à apreciação do Comitê de Ética e Pesquisa da instituição executora (CEP-CISAM/UPE), bem como ao Comitê Nacional de Ética em Pesquisa (CONEP/ Conselho Nacional de Saúde/Ministério da Saúde) vinculada à plataforma Brasil. A autorização para realização da pesquisa encontra-se no Apêndice 2.

Essas amostras foram coletadas dos agricultores e divididas nos seguintes grupos: Mulheres ( $\geq 18$  anos), Homens ( $\geq 18$  anos) e Crianças e Adolescentes (5-17 anos), nesse último grupo a coleta foi realizada com o consentimento de um dos responsáveis. Na Tabela 3 está especificada a quantidade de amostras de urina por cada família. Todos eles foram convidados a responderem um questionário básico sobre seus hábitos alimentares (Apêndice 3). Aos

informantes foi oferecido o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido – TCLE para participar da pesquisa, no caso de menores de 18 anos o termo de consentimento também foi oferecido aos responsáveis (Apêndice 4). Antes de realizar as coletas, foi solicitado o termo de anuência às Secretárias de Saúde dos municípios envolvidos diretamente na pesquisa.

As amostras de urina foram coletadas pelos próprios agricultores em frascos plásticos totalmente transparentes de 80 mL do tipo coletor universal, esterilizado por radiação ionizante (J.Prolab). Os indivíduos participantes receberam instruções para lavagem das mãos, cuidados para não tocar na parte interna da tampa ou do frasco e fechamento deste imediatamente após a coleta. Eles foram orientados a coletarem a primeira urina da manhã, excluindo o primeiro jato. Todos os tubos e frascos foram identificados através de etiquetas autoadesivas. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, posicionadas em posição vertical e transportadas sob refrigeração até o laboratório da UFRPE, onde foram imediatamente congeladas a -4° C em freezer com utilização específica para essa finalidade.

Tabela 3 – Quantidade de amostras coletadas de urina nas comunidades agroecológicas

Área	Município	Quantidade de amostras		
		Homem	Mulher	Criança e Adolescentes
A1	Abreu e Lima	-	1	-
A2	Igarassu	1	1	-
A3	Igarassu	1	1	-
A4	Bom Jardim	1	1	2
A5	Bom Jardim	2	1	-
A6	Bom Jardim	1	1	-
A7	Bom Jardim	1	1	-
A8	Cumaru	1	1	-
A9	Cumaru	-	-	-
A10	Cumaru	2	1	-
A11	Cumaru	1	1	1
A12*	Ouricuri	-	1	5
A13	Ouricuri	1	1	-
A14	Ouricuri	1	1	1
A15	Ouricuri	1	1	2
A16	Ouricuri	2	2	-
A17	Ouricuri	-	1	1
A18	Ouricuri	1	2	-
A19	Ouricuri	1	2	-
A20	Sirinhaém	1	1	-
A21	Sirinhaém	1	1	-
A22	Sirinhaém	2	1	3
A23	Rio Formoso	1	1	-
Total		23	25	15

\*Área de um grupo escolar

## **2.3. Análises químicas**

### **2.3.1. Solo**

As amostras de solo foram colocadas para secar em temperatura ambiente, sendo posteriormente destorroadas e passadas em peneira de abertura de malha de 2 mm. Com a finalidade de determinar os teores ambientalmente disponíveis dos elementos Al, As, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Pb e Zn, subamostras destes solos foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT nº 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações. As digestões das amostras de solo foram realizadas pelo método 3051A (USEPA, 1998). Nesse procedimento, foi transferido 1 g de solo para tubo de teflon, onde foram adicionados 9 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HCl. Os tubos foram fechados, levados para o forno de microondas (Mars Xpress), inicialmente por 17 minutos, tempo necessário para atingir 175 °C, temperatura esta mantida por mais 4 minutos e 30 segundos. Após resfriamento, os extratos foram passados para balões volumétricos certificados (NBR ISSO/IEC) de 25 mL e completados com água ultra pura, foram filtrados com papel de filtro lento e armazenados em tubos.

As curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L<sup>-1</sup> (TITRISOL®, Merck) utilizando-se água ultra pura para diluição. Nos extratos oriundos das digestões foram determinados os elementos Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb e Zn por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. As e Hg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Aanalyst 800 Perkin Elmer), com gerador de hidretos (FIAS 100/Flow Injection System/Perkin Elmer) acoplado com lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL) destes elementos.

### **2.3.2. Produtos agrícolas**

O material vegetal foi lavado três vezes em água destilada. Em seguida, a parte comestível de cada produto agrícola foi colocada para secar em estufa com circulação de ar a 65 °C. Após a secagem, uma parte do material foi macerado em almofariz e a outra foi moída em moinho de facas.

Para as digestões dos materiais vegetais foram realizados os mesmos procedimentos descrito anteriormente para solo (método 3051A), modificando apenas o peso da amostra, neste caso utilizando 0,5 g. A dosagem dos elementos químicos foi realizada da mesma forma que para o solo, utilizando-se ICP-OES e geração de hidretos. Para obtenção das médias dos elementos traços e maiores nos produtos agrícolas, juntou-se os teores médios encontrados em verduras, legumes e tubérculos devido à reduzida quantidade de amostra desses grupos de alimentos.

### **2.3.3. Urina**

As amostras de urina foram descongeladas até a temperatura ambiente e homogeneizadas. Foram pipetados 2,4 mL da amostra e transferidos para tubo tipo falcon de 15 mL estéril e adicionados 9,6 mL de uma solução contendo  $\text{HNO}_3$  a 5% e água ultra pura, mantendo-se uma diluição de cinco vezes da urina (Goullé et al., 2005). Posteriormente, os elementos químicos foram determinados da mesma forma que para o solo e vegetal, utilizando-se ICP-OES e geração de hidretos.

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando amostras de soluções multielementares de referência (spikes), que foram preparadas a partir de padrões  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (TITRISOL®, Merck), com concentração igual ao ponto central da curva de calibração do aparelho, para cada elemento químico.

### **2.4. Análises estatísticas**

Os resultados foram avaliados e discutidos utilizando procedimentos estatísticos univariados. Foi utilizada a estatística descritiva, tais como, média, mínimo, máximo, desvio padrão e coeficiente de variação. Para avaliar a relação entre os teores dos elementos químicos na urina e solo e urina e cultura agrícola, foi utilizada a análise de correlação de Serman (teste de correlação não paramétrico) com o auxílio do programa Statistica 10.0. O método não paramétrico de estatística foi escolhido depois de verificar que as variáveis, mesmo transformadas, não obedeciam a uma distribuição normal.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Recuperação do *spike*

No geral, foram obtidas boas recuperações no *spike* para quase todos os elementos, variando entre 87 e 106 %. A recuperação mais baixa foi a do elemento Zn (87 %). As demais foram  $\geq 94\%$  (Tabela 4).

Tabela 4 – Recuperações dos elementos nas amostras *spike*

Elementos	Valor determinado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Valor esperado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
<b>Cu</b>	119,7	120	100
<b>Pb</b>	113,0	120	94
<b>Zn</b>	519,0	600	87
<b>Cr</b>	119,2	120	99
<b>As</b>	57,6	60	96
<b>Hg</b>	59,6	60	99
<b>Al</b>	603,0	600	101
<b>Fe</b>	127,2	120	106
<b>Mg</b>	12,0	12	100
<b>Ca</b>	11,4	12	95

#### 3.2. Frequência alimentar

Os dados referentes à frequência de consumo alimentar (Tabela 5) foram divididos nos seguintes grupos: homens ( $\geq 18$  anos), mulheres ( $\geq 18$  anos) e crianças e adolescentes ( $< 18$  anos). Cada grupo sendo compostas por 24, 25 e 14 pessoas, respectivamente.

Os pães, cereais e tubérculos apresentaram uma alta frequência de consumos nos três grupos (Tabela 5). As crianças e adolescentes têm um alto consumo diário de leguminosas, representada pelo feijão. Outro alimento com alta frequência de consumo nos três grupos é o açúcar. O café está presente com alta frequência de consumo entre os adultos. As verduras têm baixo consumo diário, porém, os legumes e frutas estão presentes diariamente na alimentação de ambos os grupos. Apenas dois agricultores de um total de 63 (3%) relataram uso frequente de cigarro.



Tabela 5 – Frequência de consumo alimentar de mulheres, homens e crianças e adolescentes de áreas com sistemas agroecológicos de cultivo de Pernambuco

Alimentos	Frequência de consumo alimentar (%)			
	Nunca ou raramente	1 vez/semana	2 à 4 vezes/semana	Todos os dias
<b>Mulheres</b>				
Pães, cereais, raízes e tubérculos	0,0	0,0	0,0	100
Leguminosas	4,0	0,0	28,0	68,0
Verduras	24,0	8,0	40,0	28,0
Legumes	4,0	4,0	12,0	80,0
Frutas ou sucos naturais	4,0	0,0	32,0	64,0
Leites e derivados	24,0	4,0	32,0	40,0
Carne bovina	12,0	12,0	36,0	40,0
Carne de frango	56,0	22,0	18,0	4,0
Carne suína	92,0	4,0	0,0	4,0
Carne caprina/ovina	88,0	6,0	0,0	6,0
Pescados	36,0	20,0	32,0	12,0
Ovos	24,0	32,0	40,0	4,0
Açúcar	4,0	4,0	8,0	84,0
Café	16,0	0,0	8,0	76,0
Chá	44,0	4,0	16,0	36,0
Refrigerante	72,0	20,0	8,0	0,0
Bebida alcoólica	92,0	8,0	0,0	0,0
<b>Homens</b>				
Pães, cereais, raízes e tubérculos	0,0	0,0	0,0	100
Leguminosas	0,0	0,0	20,8	79,2
Verduras	20,8	4,2	45,8	29,2
Legumes	4,2	4,2	16,7	75,0
Frutas ou sucos naturais	0,0	8,3	25,0	66,7
Leites e derivados	12,5	0,0	41,7	45,8
Carne bovina	16,7	25,0	25,0	33,3
Carne de frango	52,1	27,1	16,7	4,2
Carne suína	87,5	8,3	4,2	0,0
Carne caprina/ovina	89,6	8,3	0,0	2,1
Pescados	37,5	12,5	41,7	8,3
Ovos	16,7	20,8	50,0	12,5
Açúcar	0,0	0,0	4,2	95,8
Café	16,7	0,0	0,0	83,3
Chá	54,2	16,7	20,8	8,3
Refrigerante	62,5	25,0	12,5	0,0
Bebida alcoólica	83,3	4,2	12,5	0,0
<b>Crianças e Adolescentes</b>				
Pães, cereais, raízes e tubérculos	0,0	0,0	0,0	100
Leguminosas	0,0	0,0	0,0	100
Verduras	14,3	7,1	42,9	35,7
Legumes	21,4	7,1	14,3	57,1
Frutas ou sucos naturais	7,1	0,0	35,7	57,1
Leites e derivados	0,0	0,0	0,0	100
Carne bovina	14,3	7,1	50,0	28,6
Carne de frango	50,0	7,1	42,9	0,0
Carne suína	85,7	0,0	7,1	7,1
Carne caprina/ovina	71,4	7,1	10,7	10,7
Pescados	42,9	0,0	50,0	7,1
Ovos	28,6	7,1	35,7	28,6
Açúcar	0,0	0,0	14,3	85,7
Café	50,0	0,0	21,4	28,6
Chá	64,3	7,1	14,3	14,3
Refrigerante	57,1	14,3	21,4	7,1

Entre as carnes, as de origem bovina têm maior frequência de consumo entre todos os participantes do estudo (Tabela 5). Leites e derivados são consumidos com maior frequência pelas crianças e adolescentes. As bebidas alcoólicas têm baixíssimo consumo entre os adultos, assim como os refrigerantes, podendo incluir, também, as crianças e adolescentes nesse último item.

Os alimentos de maior consumo produzidos na própria propriedade são: verduras, legumes, tubérculos, frutas, carne de frango e ovos. Os demais alimentos são adquiridos nos centros comerciais das cidades.

### 3.3. Elementos traços e maiores nos solos e produtos agrícolas

Os elementos traços e maiores ambientalmente disponíveis nos solos apresentaram altas variações (Tabela 6) em suas concentrações, pois as áreas de estudos estão inseridas em contextos geológicos distintos, o que proporciona o desenvolvimento de solos em diferentes materiais de origem e, conseqüentemente, variação na distribuição dos elementos. Cu, Pb e As apresentaram variações acima de 100%. Enquanto Cr, Al e Fe tiveram variações  $\leq 60\%$ . A distribuição dos teores médios dos elementos no solo obedeceu a seguinte ordem: Al>Fe>Ca>Mg>Cr>Zn>Pb>Cu>As>Hg.

Tabela 6 – Teores médios dos elementos traços e maiores, essenciais e tóxicos, em solos de sistema de cultivo agroecológicos

	Concentração do metal				
	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	CV
	mg kg <sup>-1</sup>				%
<b>Cu</b>	8,47	1,15	122,19	14,59	172
<b>Pb</b>	10,38	2,01	90,02	13,59	131
<b>Zn</b>	11,70	1,52	70,60	10,16	87
<b>Cr</b>	18,51	6,25	39,53	9,35	51
<b>Hg</b>	0,04	0,01	0,14	0,03	65
<b>As</b>	0,76	0,02	3,06	0,82	108
	g kg <sup>-1</sup>				%
<b>Al</b>	19,31	7,03	53,90	10,53	55
<b>Ca</b>	1,12	0,24	5,57	0,98	88
<b>Mg</b>	0,94	0,07	3,47	0,80	85
<b>Fe</b>	11,77	2,17	28,03	5,53	47

Os teores dos elementos traços e maiores no grupo formado por verduras, legumes e tubérculos apresentaram a seguinte ordem: Ca>Mg>Fe>Al>Zn>Cu>Cr>Pb>Hg>As (Tabela 7). Já no grupo das frutas foi observada a seguinte ordem: Ca>Mg>Al>Fe>Zn>Cu>Cr>Pb>Hg>As.

Tabela 7 – Teores médios dos elementos traços e maiores, essenciais e tóxicos, em produtos agrícolas de sistema de cultivo agroecológicos

	Cu	Pb	Zn	Cr	As	Hg	Al	Fe	Ca	Mg
	— mg kg <sup>-1</sup> —							— g kg <sup>-1</sup> —		
<b>Verduras, legumes e tubérculos</b>										
<b>Média</b>	6,05	0,24	19,90	0,72	0,03	0,12	145,92	288,29	5,71	2,85
<b>Mínimo</b>	2,00	0,00	5,48	0,13	0,01	0,04	7,77	47,93	0,48	0,52
<b>Máximo</b>	9,80	0,48	43,05	1,58	0,04	0,36	424,25	943,17	14,08	6,04
<b>Desvio Padrão</b>	2,53	0,19	10,28	0,61	0,01	0,10	141,09	340,08	5,40	1,77
<b>CV</b>	42	79	52	85	57	84	97	118	95	62
<b>Frutas</b>										
<b>Média</b>	4,48	0,29	11,48	0,09	0,01	0,05	49,68	23,71	1,66	1,09
<b>Mínimo</b>	1,67	0,00	3,35	0,00	0,00	0,00	2,58	4,95	0,06	0,45
<b>Máximo</b>	19,00	0,80	33,45	0,23	0,03	0,09	225,35	71,23	4,48	2,60
<b>Desvio Padrão</b>	3,63	0,25	8,54	0,07	0,01	0,03	61,52	14,75	1,16	0,40
<b>CV</b>	81	89	74	72	74	61	124	62	70	37

### 3.4. Elementos traços e maiores na urina

#### 3.4.1. Cobre

Os teores médios de Cu em urina dos agricultores foram de 6,31; 7,48 e 5,98  $\mu\text{g L}^{-1}$  para mulheres, homens e crianças e adolescentes, respectivamente (Tabela 8). Todos esses valores estão dentro dos níveis de referência de Cu em urina da população do Brasil, da França e do Reino Unido, que são de 2,2-18,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Batista et al., 2009), 4,3-12,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Goullé et al., 2005) e 4,6-40,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  (White e Sabbioni 1998), respectivamente. Esses valores de referência são obtidos com um grande número de amostras distribuídas em várias partes do país, onde ocorrem diferenças devido ao ambiente, hábitos alimentares, e parâmetros fisiológicos e, portanto, ocorrem variações consideráveis na construção das faixas de referência (Batista et al., 2009). Dessa forma, considerando essas faixas para referência aos teores de Cu em urina, os agricultores não apresentaram problemas quanto a exposição a esse elemento. Os teores médios de Cu em urina dos agricultores avaliados são menores que os

encontrados por Inoue et al. (2014) em residentes rurais da Ilha de Hainan ( $15,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), China.

Os teores de Cu em homens foram superiores aos das mulheres (Tabela 8). Diferentemente, Aguilera et al. (2008) encontraram maiores teores de Cu em mulheres do que em homens. Essas diferenças de Cu entre os gêneros masculino e feminino estão ligadas aos hábitos alimentares e as influências hormonais, que podem afetar a absorção desse elemento (Olsson et al., 2002; Kazi et al., 2008). O Cu é um elemento traço essencial para seres humanos, mas que pode se tornar tóxico quando se acumula no organismo em níveis elevados. De acordo com Wapnir (1998), a exposição a Cu é influenciada, em maior parte, pela ingestão de alimentos e água. A deficiência de Cu pode causar anemia e até osteoporose em crianças (Kanumakala et al., 2002).

Tabela 8 – Teores dos elementos químicos em urina de agricultores de sistemas agroecológicos de Pernambuco

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>As</b>	<b>Hg</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
	$\mu\text{g L}^{-1}$							$\text{mg L}^{-1}$		
<b>Mulheres (n=25)</b>										
<b>Média</b>	6,31	1,62	124,20	0,56	7,87	0,93	59,30	34,40	45,01	56,46
<b>Mínimo</b>	ND	ND	25,00	ND	ND	0,02	ND	9,72	0,31	11,40
<b>Máximo</b>	17,91	5,89	440,00	2,03	13,96	3,92	180,00	84,33	256,40	188,42
<b>Desvio Padrão</b>	4,56	1,79	114,47	0,60	3,70	0,91	54,62	18,63	55,07	44,86
<b>CV (%)</b>	72	111	92	106	47	98	92	54	122	79
<b>Homens (n=23)</b>										
<b>Média</b>	7,48	1,97	290,65	0,67	8,36	1,06	75,22	41,21	94,49	99,66
<b>Mínimo</b>	ND	ND	27,50	ND	0,75	ND	ND	8,76	4,08	13,90
<b>Máximo</b>	18,11	3,82	1567,50	1,85	16,73	2,32	187,50	93,15	345,48	288,32
<b>Desvio Padrão</b>	4,59	1,31	317,43	0,59	3,34	0,68	51,98	22,71	88,24	60,45
<b>CV (%)</b>	61	66	109	88	40	65	69	55	93	61
<b>Crianças e Adolescentes (n=15)</b>										
<b>Média</b>	5,98	2,35	191,50	0,77	8,78	0,70	88,17	43,46	77,86	110,60
<b>Mínimo</b>	ND	ND	27,50	ND	4,61	0,14	5,00	12,61	3,39	18,39
<b>Máximo</b>	11,30	3,96	505,00	1,70	15,18	1,86	195,00	90,38	231,80	201,63
<b>Desvio Padrão</b>	3,20	1,24	118,75	0,48	2,54	0,51	60,15	24,16	69,61	53,59
<b>CV (%)</b>	54	53	62	62	29	74	68	56	89	48

CV – Coeficiente de Variação; ND – Não Detectado

### 3.4.2. Chumbo

Os teores médios de Pb (Tabela 8) em urina de todos os agricultores estão dentro dos níveis de referência ( $<0,03-2,96 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para população brasileira (Batista et al., 2009). Os teores médio de Pb foram inferiores aos encontrados por Inoue et al. (2014), na China ( $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e White e Sabbioni (1998), no Reino Unido ( $11,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e superiores aos relatados em outros países, tais como França,  $0,55 \mu\text{g L}^{-1}$  (Goullé et al., 2005); Estados Unidos,  $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$  (Komaromy-Hiller et al., 2000) e Espanha,  $1,05 \mu\text{g L}^{-1}$  (Castaño et al., 2012). De acordo com Kosnett (2003), a contaminação por Pb ocorre devido a ingestão de alimentos e bebidas contaminados e por inalação de partículas suspensas no ar. Dos alimentos e bebidas que contribuem para a ingestão de Pb destacam-se a água potável, bebidas em geral, cereais, vegetais e frutas (Salgado, 2003). Segundo Schifer et al. (2005), os teores de Pb em alimentos são maiores em regiões industrializadas, onde o metal e seus compostos são amplamente utilizados. Desse modo, é esperado que os teores de Pb em alimentos produzidos em sistemas de cultivo agroecológicos sejam menores, com reflexo na saúde dos agricultores.

Em estudo realizado por Moreira e Neves (2008) foi possível estimar níveis de Pb no sangue a partir de níveis de Pb em urina e classificar o nível de exposição ao qual as pessoas adultas estariam submetidas. As faixas estabelecidas pelos autores foram as seguintes: concentrações de Pb na urina até  $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$  correspondem a níveis de Pb no sangue menores do que  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo classificados como “expostos ambientalmente”; concentrações de Pb na urina entre  $5,5$  e  $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$  correspondem a níveis de Pb no sangue até  $275 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo classificados como “exposição ocupacional moderada”; consequentemente, concentrações de Pb na urina superiores a  $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$  é classificado como “exposição ocupacional elevada”. Aplicando essas faixas de exposição aos dados desse trabalho, verificou-se que apenas um participante entre os adultos, que representa 2%, estaria dentro da faixa de exposição ocupacional. Moreira e Neves (2008) não conseguiram estabelecer essas faixas de exposição ocupacional para crianças. Mesmo se aplicássemos essas faixas para o grupo de crianças e adolescentes desse trabalho, estariam todos classificados como expostos ambientalmente. Cao et al. (2015) relatam que o teor de Pb em urina não é ideal para estimar o nível de Pb no sangue em crianças, mas as taxas de isótopos de Pb urinário poderia ser uma alternativa para a identificação das fontes de exposição.

Os teores de Pb na urina de crianças e adolescentes foram superiores aos de homens e mulheres (Tabela 8). Isso decorre do maior contato de crianças com poeira e solo superficial

devido a brincadeiras e jogos de rua, uma vez que as ruas das comunidades rurais não são pavimentadas. Várias pesquisas têm mostrado que a ingestão de solo ou inalação de partículas de solo (poeira) são as rotas mais significativas de exposição de Pb em crianças (Maisonet et al., 1997; Lanphear et al., 1998; Meyer et al., 1999; Berglund et al., 2000; Paoliello et al., 2002). Segundo Cunha et al. (2006), as crianças são consideradas o grupo de maior risco, pelo fato de absorverem e reterem maior quantidade do Pb ingerido do que os adultos. O Centro de Controle de Doenças (CDC) dos Estados Unidos identificou que o nível atual de Pb no sangue de preocupação em crianças é de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , no entanto, já detectaram que pode ocorrer efeitos adversos em níveis mais baixos do que se pensava anteriormente. Em janeiro de 2012, um painel consultivo para o CDC recomendou a redução do nível (USEPA, 2013). No Estado de Nova York, Estados Unidos, os laboratórios são obrigados a informar ao Departamento de Saúde quando se detecta qualquer teor de Pb em amostras de sangue para que medidas possam ser tomadas visando eliminar ou diminuir a rota de exposição.

### 3.4.3. Zinco

Os teores médios de Zn nas amostras de urina foram de 124,20; 290,65 e 191,50  $\mu\text{g L}^{-1}$  para mulheres, homens e crianças/adolescentes, respectivamente (Tabela 8). Devido à falta de valores de referência de Zn em urina no Brasil, os teores foram comparados aos da França. Dessa forma, os teores médios de Zn dos três grupos estão dentro da faixa estabelecida por Goullé et al. (2005) para a população francesa, que é de 44–499  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A ampla faixa de Zn visualizada no grupo dos homens, com teor máximo de 1567,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  é justificado pelo fato desse alto valor corresponder a um fumante. Schuhmacher et al. (1994) compararam teores de Zn na urina de fumantes e não fumantes e verificaram que os teores de Zn foram superiores em fumantes; no soro sanguíneo, ao contrário, não fumantes apresentaram maiores teores de Zn. Portanto, como corroborado pelos nossos dados, o maior consumo de cigarros reflete-se em maior excreção de Zn na urina. Nossos resultados foram inferiores aos teores médios de Zn em populações dos seguintes países: China, 470  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Inoue et al., 2014); Estados Unidos, 371,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Komaromy-Hiller et al., 2000) e Espanha, 698,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Schuhmacher et al., 1994). Os teores de Zn no grupo formados por crianças e adolescentes foram inferiores aos de crianças da Polônia, que é de 660  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Błazewicz et al., 2013).

Mesmo observando os baixos teores médios de Zn na urina dos agricultores em relação a populações de outros locais é difícil inferir se existe, ou não, deficiência desse

elemento. Na literatura é difícil estabelecer um indicador confiável para determinar a deficiência de Zn, pois os que existem têm limitações que dificultam o diagnóstico correto, devido, principalmente as dificuldades nos processos analíticos e no mecanismo homeostático do Zn (Gibson, 1990; Wood, 2000; Hambidge, 2003; Pereira e Hessel, 2009). O Zn é um elemento essencial para o organismo humano, sendo de fundamental importância em certas vias metabólicas, atuando como um cofator para numerosas enzimas no metabolismo de carboidratos, proteínas e lipídios. Desempenha, também, um papel estrutural e catalítico na formação de tecido e de ativação do receptor hormonal (Vallee e Falchuk, 1993; Błażewicz et al., 2013). Da ingestão diária de Zn pelo organismo humano, 60-80 % é eliminado pelas fezes e, apenas cerca de 3 % pela urina (Iyengar, 1998).

#### 3.4.4 Cromo

As concentrações médias de Cr na urina dos agricultores (Tabela 8) apresentaram diferenças quando comparadas aos valores de referência dos Estados Unidos e do Reino Unido. O teor médio de Cr nas mulheres ( $0,56 \mu\text{g L}^{-1}$ ) está dentro da faixa estabelecida por Paschal et al. (1998) para os Estados Unidos, que vai de  $<0,1$  à  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Nos homens, o teor médio de Cr, que foi de  $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$ , está próximo ao limite da faixa. Já o grupo de crianças e adolescente apresentou teor médio de Cr ( $0,77 \mu\text{g L}^{-1}$ ) um pouco acima do limite da faixa de referência. Quando comparado aos valores de referência para o Reino Unido (White e Sabbioni 1998), que é de  $0,04$ - $0,96 \mu\text{g L}^{-1}$ , todos os grupos estudados apresentaram teores médios de Cr dentro dessa faixa. Essas diferenças de teores de Cr em urina entre países, além de serem devidas as diferenças de ambiente, hábitos alimentares e parâmetros fisiológicos, podem ser atribuídas às diferenças metodológicas, onde o limite de detecção dos aparelhos pode variar entre os diversos laboratórios (Aguilera et al., 2008; Batista et al., 2009).

A forma  $\text{Cr}^{+3}$  está associada ao metabolismo da glicose que potencializa a ação da insulina e assim influencia o metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas no organismo humano (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999). Ele pode ajudar a insulina a promover a eficiência da entrada de glicose nas células, sendo um importante regulador de açúcar no sangue (Li et al., 2014). O cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ), por outro lado, é um carcinógeno humano e produz uma variedade de efeitos tóxicos. Uma vez no sangue, o  $\text{Cr}^{6+}$  é retomado por eritrócitos, e os compostos são distribuídos a todos os órgãos do corpo, com níveis elevados no fígado, baço e rim (ATSDR, 2000; Sedman et al., 2006). Segundo a OMS (1998)

a principal via de entrada de Cr no organismo humano são os alimentos. Portanto, verificando os dados de Cr na urina dos agricultores (Tabela 8) e comparando-os com dados de outros locais, é provável que não haja deficiência desse elemento.

### 3.4.5. Alumínio

Os teores médios de Al em urina dos agricultores foram de 59,30; 75,22 e 88,17  $\mu\text{g L}^{-1}$  para mulheres, homens e crianças e adolescentes, respectivamente (Tabela 8). Esses teores estão acima dos níveis de referência estabelecidos para a população brasileira, que é de 0,22-17,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Batista et al., 2009). Também foram superiores aos valores de referência para França, que é de 0,16-11,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Goullé et al., 2005). Quando comparados aos valores de referência do Reino Unido, que têm amplitude maior, variando de 1,2 à 168  $\mu\text{g L}^{-1}$  (White e Sabbioni 1998), os teores médios de Al para os três grupos estão dentro dessa faixa. Essas diferenças nos teores de Al entre diferentes localidades e ao desse estudo podem ser justificadas pelo mesmo motivo que aconteceu para o Cr, relatado no item anterior. O Al é um elemento tóxico para o organismo humano. Sua intoxicação causa anemia, enfraquecimento dos ossos e músculos, dificuldade no metabolismo do Ca, diminuição do funcionamento dos rins e do fígado, distúrbios gastrointestinais, dor de cabeça e nervosismo (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999). A Organização Mundial de Saúde (1998) relata que a ingestão de Al é aumentada quando se faz o cozimento de alimentos ácidos em utensílios contendo Al, como as panelas. Segundo Quintaes (2000), os estudos referentes à migração de Al dos utensílios para os alimentos mostram que estes são importantes fontes de contribuição na quantidade do metal consumida pelo homem, mas que a ligação entre esta fonte e os efeitos biológicos possíveis ainda é confusa.

### 3.4.6. Arsênio

As concentrações de As em urina dos agricultores apresentaram as seguintes médias: 7,87; 8,36 e 8,78  $\mu\text{g L}^{-1}$  para mulheres, homens e crianças e adolescentes, respectivamente (Tabela 8). Esses teores estão dentro da faixa de referência para as populações do Reino Unido (White e Sabbioni, 1998) e da França (Goullé et al., 2005), que estabeleceram valores de 0,4-48,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 2,3-161  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Comparando aos teores médios de As em urina com de outros trabalhos verificou-se que os destes trabalhos foram superiores aos



encontrados por Aguilera et al. (2008), com média de  $2,11 \mu\text{g L}^{-1}$ , na Espanha, e foi inferior aos relatados em vários trabalhos, como os seguintes: Komaromy-Hiller et al. (2000),  $25,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , Estados Unidos; Calderón et al. (2001),  $40,28 \mu\text{g L}^{-1}$ , México; Nordberg et al. (2005),  $56,23 \mu\text{g L}^{-1}$ , China. Ao observar que os teores de As em urina desse estudo estão abaixo dos encontrados em vários trabalhos, constata-se que os agricultores não apresentaram problemas por exposição a esse elemento tóxico. O Departamento de Saúde do Estado de Nova York, Estados Unidos, indica que o teor máximo de As em urina para seres humanos é de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , todos os laboratório de análise clínicas do estado devem informar ao departamento de saúde quando se detecta amostras com teor superior a esse valor limite, para que medidas possam ser tomadas visando eliminar ou diminuir a rota de exposição. As crianças e adolescentes apresentaram teor médio de As em urina superior aos dos adultos (Tabela 8). Segundo Zhang et al. (2002), estudos têm mostrado que a expressão de codificação de genes para metiltransferases envolvida na metilação do DNA diminui significativamente com o aumento da idade em seres humanos. Outros autores especulam que a metilação aumenta durante o período de crescimento do ser humano e que a exposição a fatores que podem inibir a metilação, por exemplo, consumo de cigarros e bebidas alcoólicas e poluentes ambientais, aumenta com a idade (De Kimpe et al., 1999; Hsueh et al., 2003; Lindberg et al., 2008).

### 3.4.7. Mercúrio

O Hg é um elemento traço tóxico que nesse estudo apresentou os seguintes teores médios na urina dos agricultores: 0,93; 1,06 e  $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$  para mulheres, homens e crianças e adolescentes, respectivamente (Tabela 8). Essas médias estão dentro da faixa de referência para as populações do Reino Unido (White e Sabbioni, 1998), França (Goullé et al., 2005) e República Checa (Batárviová et al. 2006), que estabeleceram intervalos de  $<0,5-10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,14-2,21 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,55-3,45 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Esses teores médio de Hg foram menores que os encontrados por Castaño et al. (2012), com teor médio de  $1,19 \mu\text{g L}^{-1}$  e por Komaromy-Hiller et al. (2000), com  $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ . O teor máximo de Hg aceitável em urina de adultos no Estado de Nova York, Estados Unidos, é de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ao contrário do que ocorre com As, os teores médios de Hg foram menores em crianças e adolescentes. Fato esse também constatado por Gil et al. (2006), que relataram maiores teores de Hg urinário em pessoas mais velhas. Os teores mais elevados nos adultos podem ter sido influenciados pelas quantidades de amálgamas dentárias, que é mais comum em adultos, as quais têm sido

associadas à exposição por Hg, uma vez que contem esse elemento na sua composição (Zachi, 2005).

O máximo teor de Hg em urina foi no grupo das mulheres, com valor de  $3,92 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 8). Esse resultado pode ter sido influenciado pelo maior uso de cosméticos pelas mulheres, relatados no questionário nutricional, como por exemplo: tinta para cabelo, hidratante, protetor solar e relaxamento e alisamento capilar. McRill et al. (2000) relatam que alguns cremes cosméticos podem apresentar contaminação por Hg. Esses autores fizeram um teste com usuários de um creme de beleza que continha Hg na sua composição no Arizona, Estados Unidos. Verificaram que houve uma diminuição no teor de Hg na urina de uma média de 170 para  $32 \mu\text{g L}^{-1}$ , após 139 dias sem uso do creme e, concluíram que esse creme constitui uma fonte significativa de exposição ao Hg. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu por meio da resolução RDC nº 48/06 (ANVISA, 2006) que não pode conter Hg e seus compostos (exceto em casos especiais mencionados em outras listas de substâncias) em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfume.

#### **3.4.8. Ferro**

Os teores de Fe na urina dos agricultores apresentaram médias de 34,40; 41,1 e 43,46  $\mu\text{g L}^{-1}$  para mulheres, homens e crianças e adolescentes, respectivamente (Tabela 8). Esses resultados estão abaixo dos encontrados por Cui et al. (2005), na China, que compararam os teores de Fe em urina de um grupo de pessoas de área não contaminada com dois grupos expostos a áreas contaminadas. Esses autores encontraram teores médios de Fe de  $310 \mu\text{g L}^{-1}$  no grupo não contaminado. Também foram inferiores aos teores médios de Fe ( $72,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em estudo realizado com voluntários na Polônia (Długaszek et al., 2011). Esses mesmos autores encontraram teores de Fe mais elevados em homens do que em mulheres semelhantes ao que aconteceu nesse estudo. Essa diferença é justificável pelo fato das mulheres serem mais susceptíveis a deficiência de Fe causada pelo hiperfluxo menstrual, principalmente nas mulheres em idade fértil (Tefferi, 2003; Rodrigues e Jorge, 2010). De acordo com a OMS (2001) a anemia por deficiência de Fe é a doença nutricional de maior destaque e atinge de 20-30% da população mundial, sendo as mulheres o grupo mais vulnerável (Rodrigues e Jorge, 2010). São poucas as informações a respeito da eliminação de Fe pela urina na literatura (Długaszek et al., 2011). Segundo Iyengar (1998) a excreção urinária de Fe é menos de 5% da dose ingerida diariamente. O Fe é essencial para o organismo humano, tem como

principal função atuar como cofator em muitas enzimas e proteínas heme (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999).

### **3.4.9. Cálcio**

O Ca é um elemento essencial e um dos mais abundantes no organismo humano, sendo importante na coagulação do sangue, contração muscular, transmissão nervosa e formação de dentes e ossos (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999). A quantidade total média no corpo humano é de 1.200 g (Silva et al., 2006). Foram encontrados na urina dos agricultores teores médios de Ca de 45,01; 94,49 e 77,86 mg L<sup>-1</sup> para mulheres, homens e crianças e adolescentes, respectivamente (Tabela 8). Esses teores foram menores do que os encontrados por Cui et al. (2005) e Długaszek et al. (2011), com teores médios de 137 e 145,7 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente e superior para homens e crianças aos relatados por Afridi et al. (2008), que encontraram teor médio de 61,1 mg L<sup>-1</sup>. Os teores de Ca apresentaram alta variabilidade, com um coeficiente de variação de 122% (Tabela 3) no grupo das mulheres. A concentração de Ca na urina está relacionada com diversos fatores, tais como: ingestão diária de alimentos, tipo de dieta, desnutrição, processo de absorção e eliminação, doenças renais, funcionamento de glândulas tireoide e paratireoide, metabolismo ósseo, estresse, excesso de aldosterona, tabagismo, consumo abusivo de bebidas alcoólicas e utilização de medicamentos que interferem na sua absorção e promovem uma elevação na sua excreção (Siener e Hesse, 2002; Długaszek et al., 2011). A alta variabilidade de Ca pode estar relacionada ao uso, relatado por vários agricultores, de medicamentos diários para tratamentos diversos, como: problemas cardíacos, hipertensão, gastrite, colesterol e diabetes, principalmente pelas mulheres. Alguns medicamentos e alterações patológicas prejudicam o metabolismo do Ca no organismo humano (Lanna et al., 2006; Paixão e Bressan, 2010).

### **3.4.10. Magnésio**

O Mg é um elemento essencial que desempenha um papel nutricional chave em várias reações celulares fundamentais (Shils e Young 1996). Age como co-fator em diversas enzimas e também possui papel fundamental na estrutura de cadeias de DNA e RNA (Azin et al., 1998; Pozebon et al., 1999). As concentrações médias de Mg na urina dos agricultores foram de 56,46; 99,66 e 110,60 mg L<sup>-1</sup> para mulheres, homens e crianças e adolescentes,

respectivamente (Tabela 8). Esses resultados estão acima, para os grupos dos homens e crianças e adolescentes, dos teores encontrados por Afridi et al. (2008) e Długaszek et al. (2011), que foram de 61,5 e 78,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A excreção urinária é a principal forma de eliminação do Mg absorvido, sendo que 1/3 do Mg ingerido é excretado na urina diariamente (Alpers et al., 1988). Considerando uma eliminação de 90 mg dia<sup>-1</sup> de Mg para uma ingestão de 270 mg dia<sup>-1</sup> (Domingues, 1991) e uma produção média de 1 L dia<sup>-1</sup> de urina, verificar-se-ia nesse estudo que as mulheres seria o grupo mais afetado, pois 80% das agricultoras estão abaixo do teor adequado de excreção via urinária. Em seguida viriam os homens, com 52 % e as crianças e adolescentes com 33 %. De acordo com Castilho et al. (2005), as causas da deficiência de Mg podem ser classificadas em primária e secundária, onde o consumo insuficiente de alimentos ricos em Mg, a ingestão de açúcar e gordura em excesso, a desnutrição protéico-calórica e a nutrição parenteral deficiente em Mg, fazem parte da deficiência primária. A deficiência secundária é afetada pelos seguintes fatores: o alcoolismo, a absorção diminuída, diarreia ou abuso de laxantes, síndrome de má absorção, vômitos, excreção renal aumentada, doença tubular, glomerulonefrite, desordens metabólicas e endócrinas, medicamentos, gravidez, estresse físico e mental. A deficiência de Mg no organismo é um fator de risco para doenças como diabetes, hipertensão e doenças cardiológicas e renais (Ueshima, 2005).

### 3.5. Análise de correlações

No geral, poucas correlações entre os teores dos elementos traços e maiores na urina dos agricultores e nos solos de sistemas agroecológicos foram obtidas (Tabela 9). Foi obtida correlação significativa e positiva ( $P < 0,05$ ) entre solo e urina apenas para cromo. O que evidencia a influência do teor do elemento no organismo dos agricultores a partir do solo. Na literatura quase não se encontra esse tipo de correlação entre uma matriz biológica e o solo. Um dos trabalhos encontrados foi o de Chiang et al. (2011), em que os mesmos tentaram associar a incidência de câncer oral a contaminação de Cr nos solos em Taiwan. Eles comprovaram a existência dessa relação obtendo correlações significativas e positivas entre o teor de Cr no sangue de paciente com câncer oral e no solo e sugeriram que outros trabalhos verificassem a causa da relação entre Cr e câncer oral. Lewin et al. (1999) encontraram correlação significativa entre teores de Pb no sangue e no solo nos Estados Unidos.

Apesar de não ter obtido correlações significativas de Cr entre urina e culturas agrícolas (Tabela 10), foi discutido no capítulo 1 deste trabalho de Tese, que algumas culturas excederam o teor de Cr de acordo com a ANVISA (1965). O que pode indicar que a entrada de Cr na saúde dos agricultores se deve ao consumo de alimentos cultivados nesses solos.

Tabela 9 – Coeficientes de correlação de Spearman entre teores de elementos traços e maiores em urina de agricultores e solos de sistemas agroecológicos

	<b>Cu-S</b>	<b>Pb-S</b>	<b>Zn-S</b>	<b>Cr-S</b>	<b>As-S</b>	<b>Hg-S</b>	<b>Al-S</b>	<b>Fe-S</b>	<b>Ca-S</b>	<b>Mg-S</b>
<b>Cu-U</b>	-0,22 <sup>ns</sup>	-0,06 <sup>ns</sup>	-0,05 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>	-0,20 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>	0,21 <sup>ns</sup>	0,20 <sup>ns</sup>	0,10 <sup>ns</sup>
<b>Pb-U</b>	0,16 <sup>ns</sup>	0,00 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	<u>-0,57<sup>**</sup></u>	-0,23 <sup>ns</sup>	-0,02 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>
<b>Zn-U</b>	0,04 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	0,30 <sup>ns</sup>	<u>0,46<sup>*</sup></u>	0,17 <sup>ns</sup>	0,30 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>
<b>Cr-U</b>	0,12 <sup>ns</sup>	<u>0,47<sup>*</sup></u>	0,01 <sup>ns</sup>	<u>0,46<sup>*</sup></u>	0,37 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	<u>0,49<sup>*</sup></u>	-0,06 <sup>ns</sup>	-0,13 <sup>ns</sup>
<b>As-U</b>	0,11 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,21 <sup>ns</sup>	-0,28 <sup>ns</sup>	-0,27 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>	0,34 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>
<b>Hg-U</b>	0,36 <sup>ns</sup>	0,40 <sup>ns</sup>	-0,02 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>	-0,40 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,36 <sup>ns</sup>	-0,25 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>
<b>Al-U</b>	0,39 <sup>ns</sup>	<u>0,58<sup>**</sup></u>	-0,11 <sup>ns</sup>	<u>0,46<sup>*</sup></u>	<u>0,82<sup>**</sup></u>	0,13 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	-0,04 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>
<b>Fe-U</b>	0,09 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	-0,10 <sup>ns</sup>	<u>0,47<sup>*</sup></u>	0,09 <sup>ns</sup>	<u>-0,52<sup>*</sup></u>	-0,09 <sup>ns</sup>	0,32 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>
<b>Ca-U</b>	0,05 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	0,30 <sup>ns</sup>	<u>0,59<sup>**</sup></u>	0,31 <sup>ns</sup>	-0,04 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	-0,05 <sup>ns</sup>
<b>Mg-U</b>	<u>0,43<sup>*</sup></u>	0,35 <sup>ns</sup>	<u>0,55<sup>**</sup></u>	0,15 <sup>ns</sup>	<u>0,44<sup>*</sup></u>	<u>0,52<sup>*</sup></u>	<u>0,47<sup>*</sup></u>	0,25 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>	0,24 <sup>ns</sup>

\*, \*\* : Significativo a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente; <sup>ns</sup>: não significativo; S: solo; U: urina

Tabela 10 – Coeficientes de correlação de Spearman entre teores de elementos traços e maiores em urina de agricultores e produtos agrícolas de sistemas agroecológicos

	<b>Cu-U</b>	<b>Pb-U</b>	<b>Zn-U</b>	<b>Cr-U</b>	<b>Hg-U</b>	<b>Al-U</b>	<b>Fe-U</b>	<b>Ca-U</b>	<b>Mg-U</b>
Legumes, verduras e tubérculos									
<b>Cu-V</b>	-0,31 <sup>ns</sup>	-0,68 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	0,35 <sup>ns</sup>	-0,43 <sup>ns</sup>	0,43 <sup>ns</sup>	<u>0,68<sup>*</sup></u>
<b>Pb-V</b>	0,53 <sup>ns</sup>	0,53 <sup>ns</sup>	-0,65 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>	-0,35 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>	0,53 <sup>ns</sup>	-0,53 <sup>ns</sup>	-0,41 <sup>ns</sup>
<b>Zn-V</b>	-0,61 <sup>ns</sup>	<u>-0,91<sup>*</sup></u>	0,49 <sup>ns</sup>	-0,29 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>	0,49 <sup>ns</sup>	<u>-0,75<sup>*</sup></u>	<u>0,75<sup>*</sup></u>	<u>0,87<sup>**</sup></u>
<b>Cr-V</b>	-0,56 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	-0,56 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	-0,38 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>
<b>Hg-V</b>	-0,53 <sup>ns</sup>	-0,65 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	0,60 <sup>ns</sup>	-0,38 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>	0,52 <sup>ns</sup>
<b>Al-V</b>	-0,06 <sup>ns</sup>	0,56 <sup>ns</sup>	-0,38 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	-0,50 <sup>ns</sup>	-0,42 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	-0,06 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>
<b>Fe-V</b>	-0,55 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	-0,31 <sup>ns</sup>	0,20 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>
<b>Ca-V</b>	<u>-0,68<sup>*</sup></u>	-0,18 <sup>ns</sup>	0,20 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	0,50 <sup>ns</sup>	-0,44 <sup>ns</sup>	0,44 <sup>ns</sup>	0,41 <sup>ns</sup>
<b>Mg-V</b>	-0,45 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>	0,32 <sup>ns</sup>	0,54 <sup>ns</sup>	<u>0,68<sup>*</sup></u>	-0,29 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>	0,24 <sup>ns</sup>
Frutas									
<b>Cu-F</b>	-0,04 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	-0,06 <sup>ns</sup>	<u>0,72<sup>**</sup></u>	-0,01 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,20 <sup>ns</sup>	0,34 <sup>ns</sup>
<b>Pb-F</b>	-0,15 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>
<b>Zn-F</b>	0,13 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	0,30 <sup>ns</sup>	-0,27 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>
<b>Cr-F</b>	0,18 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>	0,21 <sup>ns</sup>	-0,08 <sup>ns</sup>	0,33 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	-0,30 <sup>ns</sup>
<b>Hg-F</b>	-0,05 <sup>ns</sup>	0,30 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>	0,21 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>	<u>0,46<sup>*</sup></u>	-0,03 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>	0,24 <sup>ns</sup>
<b>Al-F</b>	0,21 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	-0,32 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	-0,22 <sup>ns</sup>	<u>-0,39<sup>*</sup></u>
<b>Fe-F</b>	0,13 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	-0,02 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>
<b>Ca-F</b>	0,26 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	-0,40 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	-0,35 <sup>ns</sup>	<u>-0,48<sup>**</sup></u>
<b>Mg-F</b>	0,04 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,32 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,20 <sup>ns</sup>

Significativo a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente; <sup>ns</sup>: não significativo; U: urina; V: legumes, verduras e tubérculos; F: frutas

Não foi obtida nenhuma correlação significativa entre o mesmo elemento na urina e no produto agrícola (Tabela 10). Os baixos teores nas matrizes vegetais para os elementos traços podem ter dificultado a obtenção de correlações satisfatórias.

O teor de Mg na urina apresentou correlações significativas e positivas com vários elementos no solo (Tabela 9), como os seguintes: Cu, As, Al e Fe com  $P < 0,05$  e Zn com  $P < 0,01$ . Nos produtos agrícolas (Tabela 10), o teor de Mg na urina apresentou correlações significativas e positivas com Cu ( $P < 0,05$ ) e Zn ( $P < 0,01$ ) no grupo das verduras, legumes e tubérculos e, negativas com Al ( $P < 0,05$ ) e Ca ( $P < 0,01$ ) no grupo das frutas. Essa relação do Mg excretado na urina com os elementos traços Cu e Zn e os maiores Ca e Al no solo e produto agrícola é um indicativo de que pode ter ocorrido a transferência dos elementos do solo para os alimentos e, conseqüentemente entrando na cadeia alimentar. A correlação positiva indica que a maior absorção de Cu e Zn influencia na maior excreção de Mg na urina, podendo ocorrer também o contrário, com a menor absorção interferindo na menor excreção. Já a correlação negativa indica que quanto maior for a absorção de Ca e Al menor será a excreção de Mg e vice-versa.

O Mg é considerado antagonista fisiológico natural do Ca, pois exerce vários mecanismos de regulação, como: antagonismo competitivo com ação no canal de Ca tipo L e efeito inibitório sobre a enzima Ca-ATPase (Telci et al., 2002; Nácúl, 2004; Barbosa et al., 2010). De acordo com Padilla et al. (2010), os elementos traços tóxicos influenciam vários aspectos do metabolismo, seja substituindo elementos essenciais ou por indução de estresse oxidativo. O excesso de um elemento no organismo pode diminuir a disponibilidade de outro, assim como a deficiência também pode diminuir a absorção de outro elemento (Błażewicz et al., 2013). Entender a interação entre os elementos químicos no solo e no corpo humano se torna complexo, pois o teor no organismo humano é influenciado por vários fatores, como idade, sexo, doenças, medicamentos, suplementos alimentares e hábitos nutricionais (Błażewicz, et al., 2013). O ideal é estudar os elementos em várias matrizes biológicas, como urina, sangue, plasma, cabelo e unha, pois, dessa forma poderá se obter correlações significativas entre as matrizes e destas com os solos. O biomonitoramento por meio de diversas matrizes biológicas tem tornado-se cada vez mais importante para o estabelecimento de limites ambientais de exposição de elementos químicos e tem contribuído para reduzir a exposição e para evitar efeitos adversos à saúde (Gil e Hernández, 2009).

Mesmo não obtendo correlações significativas entre urina e solo neste trabalho para a maioria dos elementos, se faz necessário continuar a investigar a influência do solo na saúde

de seres humanos. A determinação dos teores disponíveis dos elementos traços e maiores no solo poderão trazer outras correlações significativas e aprimorar o estudo da relação entre solo e saúde humana. É importante estudar como os elementos essenciais e tóxicos são transferidos do solo para a saúde humana. Pode ser pela transferência do solo para as plantas, das plantas para os animais e seres humanos, ou diretamente do solo para os seres humanos (Brevik e Sauer, 2015). Esse trabalho indica que existe essa relação entre solo e saúde e que muitas outras pesquisas devem ser iniciadas para uma melhor investigação.

#### 4. Conclusões

Os agricultores que utilizam os sistemas de cultivo agroecológicos possuem a maioria dos teores de elementos essenciais e tóxicos em urina dentro das faixas de referência do Brasil e de outros países.

O grupo formado por crianças e adolescentes é o mais vulnerável a contaminação por elementos traços potencialmente tóxicos, como Pb, Cr e As, devido ao maior contato direto com o solo pelas rotas de ingestão e inalação de partículas de solo.

Foi possível identificar por meio da análise de correlação que a absorção pelo organismo dos agricultores de alguns elementos essenciais e tóxicos oriundo de produtos agrícolas e do solo afetam a maior ou menor excreção de Mg na urina.



## 5. Referências Bibliográficas

- ABRAHAMAS, P. W. Soil, geography and human disease: a critical review of the importance of medical cartography. **Progress in Physical Geography**, 30, 490-512, 2006.
- AFRIDI, H. I.; KAZI, T. G.; KAZI, N.; JAMALI, M. K.; ARAIN, M. B.; JALBANI, N.; SARFARAZ, R. A.; SHAH, A.; KANDHRO, G. A.; SHAH, A. Q.; BAIG, J. A. Potassium, Calcium, Magnesium, and Sodium Levels in Biological Samples of Hypertensive and Nonhypertensive Diabetes Mellitus Patients. **Biol Trace Elem Res**, 124, 206–224, 2008.
- AGUILERA, I.; DAPONTE, A.; GIL, F.; HERNÁNDEZ, A. F.; GODOY, P.; PLA, A.; RAMOS, J. L. Biomonitoring of urinary metals in a population living in the vicinity of industrial sources: A comparison with the general population of Andalusia, Spain. **Science of the Total Environment**, 407, 669–678, 2008.
- ALPERS, D. H.; CLOUSE, R. E.; STENSON, W. F. **Manual of Nutritional Therapeutics**. Little, Brown and Company, Boston/Toronto 1988.
- ALTIERI, M. A. **Agroecologia – A dinâmica produtiva da agricultura sustentável**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998, 110 p.
- ALTIERI, M. A. Agroecology: the science of natural resource management for poor farmers in marginal environments. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 93, 1–24, 2002.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução - RDC nº 48, de 16 de março de 2006.
- AQUINO, A. M.; ASSIS, R. L. Agricultura em áreas urbanas e periurbanas com base na agroecologia. **Ambiente & Sociedade**, vol.10, no.1, Campinas, 2007.
- ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Chromium (update)**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, pp. 1–419, 2000.
- AZIN, F.; RAIE, R. M.; MAHMOUDI, M. M. Correlation between the Levels of Certain Carcinogenic and Anticarcinogenic Trace Elements and Esophageal Cancer in Northern Iran. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 39, 179-184, 1998.
- BARBOSA, F. T.; BARBOSA, L. T.; JUCÁ, M. J.; CUNHA, R. M. Usos do Sulfato de Magnésio em Obstetrícia e em Anestesia. **Rev Bras Anesthesiol**, 60, 104-110, 2010.
- BARBOSA, F.; TANUS-SANTOS, J. E.; GERLACH, R. F.; PARSONS, P. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations and future needs. **Environ Health Perspect**, 113, 1669–1674, 2005.
- BATÁRIOVÁ, A.; SPEVÁČKOVÁ, V.; BENES, B.; CEJCHANOVA, M.; SMÍD, J.; CERNÁ, M. Blood and urine levels of Pb, Cd and Hg in the general population of the Czech Republic and proposed reference values. **Int. J. Hyg. Environ.-Health**, 209, 359–366, 2006.
- BATISTA, B. L.; RODRIGUES, J. L.; TORMEN, L.; CURTIUS, A. J.; BARBOSA JR, F. Reference Concentrations for Trace Elements in Urine for the Brazilian Population based on

q-ICP-MS with a Simple Dilute-and-Shoot Procedure. **J. Braz. Chem. Soc.**, 20, 1406-1413, 2009.

BERGLUND, M.; LIND, B.; BJÖRNBERG, K. A.; PALM, B.; EINARSSON, Ö.; VAHTER, M. Inter-individual variations of human mercury exposure biomarkers: a cross-sectional assessment. **Environ Health**, 4, 20, 2005.

BERGLUND, M.; LIND, B.; SOKRENSEN, S.; VAHTER, M. Impact of soil and dust lead on children's blood lead in contaminated areas of Sweden. **Arch. Environ. Health**, 55, 93-97, 2000.

BŁAŻEWICZ, A.; KLATKA, M.; ASTEL, A.; PARTYKA, M.; KOCJAN, R. Differences in Trace Metal Concentrations (Co, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, and Ni) in Whole Blood, Plasma, and Urine of Obese and Nonobese Children. **Biol Trace Elem Res**, 155, 190–200, 2013.

BORGES, S. F. S. **Pesquisa de uma correlação entre elementos do solo e matrizes biológicas de uma população**. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Química Forense, Universidade de Coimbra, 108p, 2013.

BREVIK, E. C.; SAUER, T. J. The past, present, and future of soils and human health studies. **Soil**, 1, 35–46, 2015.

CALDERÓN, J.; NAVARRO, M. E.; JIMENEZ-CAPDEVILLE, M. E.; SANTOS-DIAZ, M. A.; GOLDEN, A.; RODRIGUEZ-LEVYA, I.; BORJA-ABURTO, V.; DIAZ-BARRIGA, F. Exposure to arsenic and lead and neuropsychological development in Mexican children. **Environ. Res.**, 85, 69–76, 2001.

CAO, S.; DUAN, X.; ZHAO, X.; WANG, B.; MA, J.; FAN, D.; SUN, S.; HE, B.; WEI, F.; JIANG, G. Levels and source apportionment of children's lead exposure: Could urinary lead be used to identify the levels and sources of children's lead pollution? **Environmental Pollution** 199, 18-25, 2015.

CASTAÑO, A.; SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; CAÑAS, A.; ESTEBAN, M.; NAVARRO, C.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, A. C.; ARRIBAS, M.; DÍAZ, G.; JIMÉNEZ-GUERRERO, J. A. Mercury, lead and cadmium levels in the urine of 170 Spanish adults: A pilot human biomonitoring study. **Int. J. Hyg. Environ. Health**, 215, 191–195, 2012.

CASTILHO, A. C.; MAGNONI, D.; CUKIER, C. **Cálcio e Magnésio**. Disponível em: <[https://www.amway.com.br/downloads/misc/Calcio\\_e\\_Magnesio\\_IMEN.pdf](https://www.amway.com.br/downloads/misc/Calcio_e_Magnesio_IMEN.pdf)>, (Acesso em: janeiro de 2015), 2005.

CHIANG, C-T.; CHANG, T-K.; HWANG, Y-H.; SU, C-C.; TSAI, K-Y.; YUAN, T-H.; LIAN, I-B. A critical exploration of blood and environmental chromium concentration among oral cancer patients in an oral cancer prevalent area of Taiwan. **Environ Geochem Health**, 33, 469–476, 2011.

CHRISTENSEN, J. M. Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results. **Sci. Total. Environ**, 166, 89-135, 1995.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Manual Técnico: PGAGEM – Brasil**. 28 p. Disponível em : <<http://www.cprm.gov.br/publique/media/manutec.pdf>>, (Acesso em: maio de 2012), 2003.

- CUI, Y.; ZHU, Y-G.; ZHAI, R.; HUANG, Y.; QIU, Y.; LIANG, J. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. **Environment International**, 31, 784 – 790, 2005.
- CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. Diagnóstico ambiental e de saúde humana: contaminação por chumbo em Adrianópolis no estado do Paraná, Brasil. In: SILVA, C. R.; FIGUEIREDO, B. R.; DE CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G. **Geologia médica no Brasil**. CPRM/Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro. Cap. 15, p. 97-103, 2006.
- DE KIMPE, J.; CORNELIS, R.; VANHOLDER, R. In vitro methylation of arsenite by rabbit liver cytosol: effect of metal ions, metal chelating agents, methyltransferase inhibitors and uremic toxins. **Drug Chem. Toxicol.** 22, 613–628, 1999.
- DŁUGASZEK, M.; KASZCZUK, M.; MULARCZYK-OLIWA, M. Magnesium, Calcium, and Trace Elements Excretion in 24-h Urine. **Biol Trace Elem Res**, 142, 1–10, 2011.
- DOMINGUES, M. M. R. A. **Magnésio**. Universidade do Porto, Licenciatura em ciências da nutrição, 1991, 52 p.
- GIBSON, R. S. Assessment of trace-element status. In: GIBSON, R. S., editor. **Principles of nutritional assessment**. New York: Oxford University Press, p. 511-53, 1990.
- GIL, F.; CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; DE SANTIAGO, E.; BALLESTA, J.; PLA, A.; HERNÁNDEZ, A. F.; GUTIÉRREZ-BEDMAR, M.; FERNÁNDEZ-CREHUET, J.; GÓMEZ, J.; LÓPEZ-GUARNIDO, O.; RODRIGO, L.; VILLANUEVA, E. Heavy metal concentrations in the general population of Andalusia, South of Spain: a comparison with the population within the area of influence of Aznalcóllar mine spill (SW Spain). **Sci. Total Environ.** 372, 49–57, 2006.
- GIL, F.; HERNÁNDEZ, A. F. Significance of biochemical markers in applied toxicology. In: BALLANTYNE, B.; MARRS, T. C.; SYVERSEN, T. editors. **General and Applied Toxicology**, Vol 2. UK, Chichester: John Wiley and Sons Ltd, p. 847–58, 2009.
- GOULLÉ, J. P. M.; MAHIEU, L.; CASTERMANT, J.; NEVEU, N.; BONNEAU, L.; BOUIGE, D.; LACROIX, C. Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair Reference values Forens. **Sci. Intern.**, 153, 39-44, 2005.
- HAMBIDGE, M. Underwood Memorial Lecture: human zinc homeostasis: good but not perfect. **J Nutr**, 133, 1438-42S, 2003.
- HORNG, C-J.; TSAI, J-L.; HORNG, P-H.; LIN, S-C.; LIN, S-R.; TZENG, C-C. Determination of urinary lead, cadmium and nickel in steel production workers. **Talanta**, 56, 1109-1115, 2002.
- HSUEH, Y. M.; KO, Y. F.; HUANG, Y. K.; CHEN, H. W.; CHIOU, H. Y.; HUANG, Y.L.; YANG, M. H.; CHEN, C. J. Determinants of inorganic arsenic methylation capability among residents of the Lanyang Basin, Taiwan: arsenic and selenium exposure and alcohol consumption. **Toxicol. Lett.**, 137, 49–63, 2003.
- INOUE, Y.; UMEZAKI, M.; JIANG, H.; LI, D.; DU, J.; JIN, Y.; YANG, B.; LI, B.; LI, Y.; WATANABE, C. Urinary Concentrations of Toxic and Essential Trace Elements among Rural Residents in Hainan Island, China. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, 11, 2014.

- IYENGAR, G. V. Reevaluation of the trace element content in reference man. **Radiat Phys Chem**, 51, 545-60, 1998.
- KOMAROMY-HILLER, G.; ASH, K. O.; COSTA, R.; HOWERTON, K. Comparison of representative ranges based on U.S. patient population and literature reference intervals for urinary trace elements. **Clin. Chim. Acta**, 296, 71–90, 2000.
- KANUMAKALA, S.; BONEH, A.; ZACHARIN, M.; Pamidronate treatment improves bone mineral density in children with Menkes disease. **J. Inherit. Metab. Dis.** 25, 391–398, 2002.
- KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; KAZI, N.; JAMALI, M. K.; ARAIN, M. B.; JALBANI, N.; KANDHRO, G. A. Copper, chromium, manganese, iron, nickel, and zinc levels in biological samples of diabetes mellitus patients. **Biol Trace Elem Res**, 122, 1–18, 2008.
- KHILLARE, P. S.; JYETHI, D. S.; SARKAR, S. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants. **Food and Chemical Toxicology**, 50, 1642-1652, 2012.
- KOSNETT, M. J. Intoxicação por Metais Pesados & Quelantes. In: KATZUNG, B. G. **Farmacologia Básica & Clínica**. 8.Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 867-870, 2003.
- LANPHEAR, B. P.; MATTE, T. D.; ROGERS, J.; CLIKNER, R. P.; DIETZ, B.; BORNSCHEIN, R. L. The contribution of lead contaminated house dust and residential soil to children's blood lead levels. **Environ. Res. A**, 79, 51–68, 1998.
- LANNA, C. M. M.; MONTENEGRO JR., R. M.; PAULA, F. J. A. Fisiopatologia da osteoporose induzida por glicocorticóide. **Arq. Bras. Endocrinol. Metab.**, 47, 9-18, 2006.
- LEWIN, M. D.; SARASUA, S.; JONES, P. A. A Multivariate Linear Regression Model for Predicting Children's Blood Lead Levels Based on Soil Lead Levels: A Study at Four Superfund Sites. **Environmental Research**, Section A, 81, 52-61, 1999.
- LI, J.; CEN, D.; HUANG, D.; LI, X.; XU, J.; FU, S.; CAI, R.; WU, X.; TANG, M.; SUN, Y.; ZHANG, J.; ZHENG, J. Detection and Analysis of 12 Heavy Metals in Blood and Hair Sample from a General Population of Pearl River Delta Area. **Cell Biochem Biophys**, 70, 1663–1669, 2014.
- LINDBERG, A-L.; EKSTRÖM, E-C.; NERMELL, B.; RAHMAN, M.; LÖNNERDAL, B.; PERSSON, L-A.; VAHTER, M. Gender and age differences in the metabolism of inorganic arsenic in a highly exposed population in Bangladesh. **Environmental Research**, 106 110–120, 2008.
- MAISONET, M.; BOVE, F. J.; KAYE, W. E. A case-control for elevated blood lead levels in children, Idaho. **Toxicol. Ind. Health**, 13, 67-72, 1997.
- MCRILL, C.; BOYER, L. V.; FLOOD, T. J.; ORTEGA, L. Mercury toxicity due to use of a cosmetic cream. **J Occup Environ Med**, 42, 4-7, 2000.
- MEYER, I.; HEINRICH, J.; LIPPOLD, U. Factors affecting lead, cadmium, and arsenic levels in house dust in a smelter town in eastern Germany. **Environ. Res.**, 81, 32-44, 1999.
- MINOIA, C.; SABBIONI, E.; APOSTOLI, P.; PIETRA, R.; POZZOLI, L.; GALLORINI, M.; NICOLAOU, G.; ALESSIO, L.; CAPODAGLIO, E. Trace element reference values in

tissues from inhabitants of the European community. I. A study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects. **Sci. Total Environ.**, 95, 89-105, 1990.

MOON, C. S.; ZHANG, Z. W.; SHIMBO, S.; WATANABE, T.; LEE, B. K.; AHN, K. D.; et al. Evaluation of urinary cadmium and lead as markers of background exposure of middle-aged women in Korea: dietary intake as an influential factor. **Toxicol Lett**, 108, 173–8, 1999.

MOREIRA, M. F. R.; NEVES, E. B. Uso do chumbo em urina como indicador de exposição e sua relação com chumbo no sangue. **Cad. Saúde Pública**, 24, 2151-2159, 2008.

NÁCUL, F. E. Distúrbios eletrolíticos em medicina intensiva. In: NÁCUL, F. E. Medicina intensiva – abordagem prática. **Rio de Janeiro: Revinter**, 309-318, 2004.

NORDBERG, G. F.; JIN, T.; HONG, F.; ZHANG, A.; BUCHET, J. P.; BERNARD, A. Biomarkers of cadmium and arsenic interactions. **Toxicol. Appl. Pharmacol**, 206, 191–197, 2005.

OLSSON, I. M.; BENSRYD, I.; LUNDH, T.; OTTOSSON, H.; SKERFVING, S.; OSKARSSON, A. Cadmium in blood and urine — impact of sex, age, dietary intake, iron status, and former smoking-association of renal effects. **Environ Health Perspect**, 110, 1185–90, 2002.

OMS – Organização Mundial da Saúde; FAO; International Atomic Energy Agency.; **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**, Roca: São Paulo, 1998.

OMS – Organização Mundial da Saúde. **Iron deficiency anaemia: assessment, prevention and control**. A guide for programme managers. Geneva: World Health Organization, 2001.

PADILLA, M.A.; ELOBEID, M.; RUDEN, D. M.; ALLISON, D. B. An examination of the association of selected toxic metals with total and central obesity indices: NHANES 99–02. **Int J Environ Res Public Health**, 7, 3332–3347, 2010.

PAIXÃO, M. P. C. P.; BRESSAN, J. Cálcio e saúde osséa: tratamento e prevenção. **Revista Saúde e Pesquisa**, 3, 237-246, 2010.

PAOLIELLO, M. M. B.; CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G.; MATSUO, T.; CARVALHO, M. F.; SAKUMA, A.; FIGUEIREDO, B. F. Exposure of Children to Lead and Cadmium from a Mining Area of Brazil. **Environmental Research**, Section A, 88, 120-128, 2002.

PARSONS, P. J.; BARBOSA, F. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. **Spectrochim. Acta Part B Atom Spectrosc.**, 62, 992–1003, 2007.

PASCHAL, D. C.; TING, B. G.; MORROW, J. C.; PIRKLE, J. L.; JACKSON, R. J.; SAMPSON, E. J.; MILLER, D. T.; CALDWELL, K. L. Trace Metals in Urine of United States Residents: Reference Range Concentrations. **Environmental Research**, section A, 76, 53–59, 1998.

PEREIRA, T. C.; HESSEL, G. Deficiência de zinco em crianças e adolescentes com doenças hepáticas crônicas. **Rev Paul Pediatr**, 27, 322-328, 2009.

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, 22, 838, 1999.

- QUINTAES, K. D. Utensílios para alimentos e implicações nutricionais. **Rev. Nutr.**, 13, 151-156, 2000.
- RODRIGUES, L. P.; JORGE, S. R. P. F. Deficiência de ferro na mulher adulta. **Rev. Bras. Hematol. Hemoter**, 32, 49-52, 2010.
- SALGADO, P. E. T. Metais em Alimentos. In: OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. 2. Ed. São Paulo: Atheneu, p.411-415, 2003.
- SCHIFER, T. S.; BOGUSZ, S.; MONTANO, M. A. E. Aspectos toxicológicos do chumbo. **Infarma**, 17, 67-71, 2005.
- SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; CORBELLA, J. Zinc and copper levels in serum and urine: Relationship to biological, habitual and environmental factors. **Sci. Total Environ.**, 148, 67-72, 1994.
- SEDMAN, R. M.; BEAUMONT, J.; McDONALD, T. A.; REYNOLDS, S.; KROWECH, G.; HOWD, R. Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water. **J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Ver**, 24, 155-182, 2006.
- SELINUS, O. Medical Geology: an emerging specialty. **Terræ**, 1, 8-15. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/terrae/V2/PDF-N2/selinus.pdf>>, (Acesso em: maio de 2012), 2004.
- SELINUS, O. Geologia Médica. In; SILVA, C. R.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G., editores, Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e meio ambiente, 2005 **WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA**, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1-5, 2006.
- SHILS, M. E.; YOUNG, W. R. **Modern Nutrition in Health and Disease** — 28 Edição, pág. 159-188, 1996.
- SIENER, R.; HESSE, A. The effect of different diets on urine composition and the risk of calcium oxalate crystallisation in healthy subjects. **Eur Urol**, 42, 289-296, 2002.
- SILVA C. R.; FIGUEIREDO B. R.; DE CAPITANI E. M. Geologia médica no Brasil. In: SILVA C. R.; FIGUEIREDO B. R.; CAPITANI E. M.; CUNHA F. G. **Geologia médica no Brasil**. CPRM/Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro. Cap. 2, p. 6-14, 2006.
- TEFFERI, A. Anemia in adults: a contemporary in adults approach to diagnosis. **Mayo Clin Proc.**, 78, 1274-80, 2003.
- TELICI, L.; ESEN, F.; AKCORA, D. et al. Evaluation of effects of magnesium sulphate in reducing intraoperative anaesthetic requirements. **Br J Anaesth**, 89, 594-598, 2002.
- UESHIMA, K. Magnesium and ischemic heart disease: a review of epidemiological, experimental, and clinical evidences. **Magnesium Research**, 18, 275 – 284, 2005.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a** – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>, (acessado em: maio de 2012), 1998.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Human Health and Lead**. Disponível: <<http://www.epa.gov/superfund/lead/health.htm>>, (acessado em: janeiro de 2015), 2013.

VALLEE, B. L.; FALCHUK, H. The biochemical basis of zinc physiology. **Physiol Ver**, 73, 79–117, 1993.

WAPNIR, R. A. Copper absorption and bioavailability. **Am J Clin Nutr**, 67, 1054S–1060S, 1998.

WHITE, M. A.; SABBIONI, E. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Union. X. A study of 13 elements in blood and urine of a United Kingdom population. **Sci. Total Environ.**, 216, 253-270, 1998.

WOOD, R. J. Assessment of marginal zinc status in humans. **J Nutr**, 130, 1350-4S, 2000.

ZACHI, E. C. Avaliação neuropsicológica de pacientes expostos ao vapor de mercúrio e de pacientes diabéticos do tipo 2. Dissertação de Mestrado, Instituto de Psicologia da Universidade de São Paulo, 133 f, 2005.

ZHANG, Z.; DENG, C.; LU, Q.; RICHARDSON, B. Age-dependent DNA methylation changes in the ITGAL (CD11a) promoter. **Mech. Ageing Dev.**, 123, 1257–1268, 2002.

## Apêndice 1

### QUESTIONARIO QUE SERÁ APLICADO AOS PROPRIETÁRIOS

**DATA:** \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

1) Nome propriedade: \_\_\_\_\_  
 Região: \_\_\_\_\_ Município: \_\_\_\_\_

2) Proprietário: \_\_\_\_\_

3) Qual a área total da propriedade? \_\_\_\_\_

4) Quais os tipos de práticas de conservação de solo utilizadas?

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> terraceamento (patamar) | <input type="checkbox"/> plantio direto |
| <input type="checkbox"/> curvas de nível         | <input type="checkbox"/> não pratica    |
| <input type="checkbox"/> rotação de cultura      | <input type="checkbox"/> outro _____    |

5) Quanto tempo a área vem sendo explorada com a cultura? \_\_\_\_\_

6) Quantos hectares são explorados com a cultura? \_\_\_\_\_

7) Antes de implantar a cultura atual a área foi explorada por outra cultura?

Sim (  ) Não (  )

Qual? \_\_\_\_\_ Tempo exploração? \_\_\_\_\_

---

8) Irrigação                      Sim (  )                      Não (  )

Sistema

\_\_\_\_\_

Frequência

\_\_\_\_\_

Lâmina

\_\_\_\_\_

Fonte de água

\_\_\_\_\_

OBS.: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

9) Coleta de dados meteorológicos?

Sim (  )                      Não (  )

Frequência

\_\_\_\_\_

Tipo de estação

\_\_\_\_\_

Quais dados coletados

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

OBS.: \_\_\_\_\_



10) Quais insumos são utilizados na propriedade?

Adubação Sim ( ) Não ( )  
 Orgânica  
 Fonte \_\_\_\_\_  
 Incorporado \_\_\_\_\_  
 Dose \_\_\_\_\_  
 Frequência \_\_\_\_\_  
 Via de \_\_\_\_\_  
 Aplicação \_\_\_\_\_

Adubação Sim ( ) Não ( )  
 Mineral  
 Fonte \_\_\_\_\_  
 Incorporado \_\_\_\_\_  
 Dose \_\_\_\_\_  
 Frequência \_\_\_\_\_  
 Via de \_\_\_\_\_  
 Aplicação \_\_\_\_\_

Correção Sim ( ) Não ( )  
 Fonte \_\_\_\_\_  
 Incorporado \_\_\_\_\_  
 Dose \_\_\_\_\_  
 Frequência \_\_\_\_\_  
 OBS.: \_\_\_\_\_

11) Tem algum programa de manejo de pragas e doenças?

Sim ( ) Não ( )

Qual? \_\_\_\_\_

12) São realizadas pulverizações?

Sim ( ) Não ( )

Como é feita aplicação

Água de irrigação Sim ( ) Não ( )

Via foliar Sim ( ) Não ( )

Período \_\_\_\_\_  
 Fonte \_\_\_\_\_

13) Controle de erva daninha?

Sim ( ) Não ( )

Período \_\_\_\_\_  
 Fonte \_\_\_\_\_  
 Frequência \_\_\_\_\_

## Apêndice 2

UNIVERSIDADE DE  
PERNAMBUCO/ PROPEGE/



### PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

#### DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

**Título da Pesquisa:** Elementos essenciais e tóxicos em solos e produtos agrícolas e suas relações com a saúde humana

**Pesquisador:** João Paulo Siqueira da Silva

**Área Temática:**

**Versão:** 1

**CAAE:** 20364913.5.1001.5207

**Instituição Proponente:** UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

**Patrocinador Principal:** Financiamento Próprio

#### DADOS DO PARECER

**Número do Parecer:** 412.362

**Data da Relatoria:** 01/10/2013

#### Apresentação do Projeto:

Os solos têm um impacto nas causas e distribuição geográfica de doenças que pode ser maior ou menor de acordo com a dependência da população ao consumo da produção agrícola local. Dessa forma, o trabalho tem como objetivo avaliar a relação entre a saúde humana e teores de elementos químicos essenciais e tóxicos em solos e produtos agrícolas consumidos. Para isso serão coletadas amostras de solo em comunidades rurais que vivem da agricultura de subsistência no estado de Pernambuco. Serão coletadas, também, amostras de culturas agrícolas produzidas e consumidas pelos familiares dos agricultores.

Será realizada a coleta das amostras de cabelo de voluntários adultos de ambos os sexos e crianças com consentimento dos seus responsáveis, retirando-se uma mecha da parte occipital da cabeça com auxílio de uma tesoura de aço inoxidável, sendo também aplicado um questionário sobre informações da dieta nutricional aos voluntários. As amostras de solo, produtos agrícolas e cabelo serão submetidas à digestão pelo método 3051A e os elementos Al, Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Fe, I, Pb e Zn determinados por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES) e Se por espectrofotometria de absorção atômica (AA) com gerador de hidretos acoplado. Para que seja estabelecido um controle de qualidade, serão utilizadas amostras

Endereço: Av. Agamenon Magalhães, s/n°

Bairro: Santo Amaro

CEP: 50.100-010

UF: PE

Município: RECIFE

Telefone: (81)3183-3775

Fax: (81)3183-3775

E-mail: comite.etica@upe.br

UNIVERSIDADE DE  
PERNAMBUCO/ PROPEGE/



Continuação do Parecer: 412.362

certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) (SRM 2709 e SRM 1570A) e soluções multielementares (spikes). Os dados serão analisados por estatística multivariada, através de análise de componentes principais, análise de agrupamentos e análise de discriminantes. Sendo obtidos, também, os coeficientes da correlação de Pearson entre as amostras analisadas.

**Hipótese:**

A distribuição de problemas de saúde desencadeados por deficiência ou toxicidade de elementos químicos é influenciada pelos teores destes nos solos e, conseqüentemente, nos produtos agrícolas neles produzidos;As concentrações dos elementos químicos essenciais e tóxicos em comunidades rurais variam de acordo com o ambiente e o consumo alimentar.

**Critério de Inclusão:**

A família dos agricultores das áreas previamente estabelecidas na metodologia, e que aceitaram participar da pesquisa.

**Critério de Exclusão:**

Não serão coletadas amostras de cabelo de crianças menores de 5 anos.

Os resultados serão apresentados e discutidos utilizando procedimentos estatísticos univariados e multivariados. Para os procedimentos univariados serão utilizadas correlações lineares de Pearson entre elementos químicos e destes com propriedades do solo. Para os procedimentos multivariados serão utilizados a análise das componentes principais, análise de agrupamentos e análise discriminante. Todos os procedimentos estatísticos serão realizados utilizando o software Statistical Analysis System (SAS, 1999).

**Objetivo da Pesquisa:**

**Objetivo Primário:**

Avaliar a relação entre saúde humana e teores de elementos químicos essenciais e tóxicos em solos e produtos agrícolas consumidos em comunidades rurais, contribuindo para as políticas públicas de saúde de Pernambuco.

**Objetivo Secundário:**

Analisar os teores totais de Al, Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Fe, I, Pb, Se e Zn em solos e produtos agrícolas consumidos no estado de Pernambuco;Detectar as áreas e/ou culturas que apresentam adequação,

Endereço: Av. Agamenon Magalhães, s/nº

Bairro: Santo Amaro

CEP: 50.100-010

UF: PE

Município: RECIFE

Telefone: (81)3183-3775

Fax: (81)3183-3775

E-mail: comite.etica@upe.br

UNIVERSIDADE DE  
PERNAMBUCO/ PROPEGE/



Continuação do Parecer: 412.362

excesso ou deficiência de elementos químicos; Relacionar teores dos elementos químicos do solo e dos produtos consumidos pela população com os teores determinados em cabelo humano.

**Avaliação dos Riscos e Benefícios:**

Os riscos e desconfortos são mínimos, pois é realizado apenas um corte no cabelo retirando uma pequena mecha.

Os benefícios esperados com o resultado desta pesquisa são detectar as áreas e/ou culturas agrícolas que apresentam adequação, excesso ou deficiências dos elementos químicos e todos receberão informações sobre as quantidades dos elementos químicos essenciais e tóxicos presentes no organismo.

**Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:**

O projeto é bastante interessante e seus resultados serão importantes para o planejamento de ações públicas relacionadas à saúde da população.

**Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:**

Todos os termos necessários foram devidamente apresentados.

**Recomendações:**

Não foram identificadas pendências.

**Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:**

O projeto apresenta todos os documentos necessários e não apresenta agravo ético de forma que opino pela aprovação do mesmo.

**Situação do Parecer:**

Aprovado

**Necessita Apreciação da CONEP:**

Não

**Considerações Finais a critério do CEP:**

O Pleno acompanha o parecer do relator.

Endereço: Av. Agamenon Magalhães, s/nº

Bairro: Santo Amaro

CEP: 50.100-010

UF: PE

Município: RECIFE

Telefone: (81)3183-3775

Fax: (81)3183-3775

E-mail: comite.etica@upe.br

UNIVERSIDADE DE  
PERNAMBUCO/ PROPEGE/



Continuação do Parecer: 412.362

RECIFE, 01 de Outubro de 2013

---

**Assinador por:**  
**Nelson Rubens Mendes Loretto**  
**(Coordenador)**

**Endereço:** Av. Agamenon Magalhães, s/n°

**Bairro:** Santo Amaro

**CEP:** 50.100-010

**UF:** PE

**Município:** RECIFE

**Telefone:** (81)3183-3775

**Fax:** (81)3183-3775

**E-mail:** comite.etica@upe.br

### Apêndice 3

## QUESTIONÁRIO NUTRICIONAL

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

1. Nome: \_\_\_\_\_

2. Endereço: \_\_\_\_\_

3. Sexo: \_\_\_\_\_ Data Nasc.: \_\_\_\_\_

4. Peso: \_\_\_\_\_ Altura: \_\_\_\_\_

5. Consumo alimentar:

Alimento	Frequência de consumo alimentar				Produzido na propriedade
	Nunca ou raramente	1 vez/semana	2-4 vezes/semana	Todos os dias	
Arroz					
Feijão					
Macarrão					
Pão					
Bolacha doce					
Bolacha salgada					
Bolo					
Cuscuz					
Macaxeira					
Inhame					
Batata doce					
Farinha					
Milho					
Alface					
Couve					
Repolho					
Tomate					
Abóbora					
Quiabo					
Pepino					
Cebola					
Cenoura					
Beterraba					
Batata					
Pimentão					
Pimenta					
Ovos					
Leite					







## Apêndice 4

### TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

(Elaborado de acordo com a Resolução 196/1996 do Conselho Nacional de Saúde e legislação complementar da Comissão Nacional de Ética em Pesquisa)

Convido (amos) V.Sa. a participar da pesquisa *“Elementos essenciais e tóxicos em solos e produtos agrícolas e suas relações com a saúde humana”* sob responsabilidade dos pesquisadores *João Paulo Siqueira da Silva, Clístenes Williams Araújo do Nascimento, Caroline Miranda Biondi e Alessandra Xavier do Nascimento*, que tem por objetivo avaliar a relação entre a saúde humana e teores de elementos químicos essenciais e tóxicos em solo e produtos agrícolas consumidos em comunidades rurais, contribuindo para as políticas públicas.

Para a realização deste trabalho serão utilizados os seguintes métodos: amostras de urina serão coletadas pelos próprios sujeitos da pesquisa em frascos plásticos totalmente transparentes de 50 mL, previamente descontaminados. Os indivíduos participantes receberão instruções para lavagem das mãos, cuidados para não tocar na parte interna da tampa ou do frasco e fechamento deste imediatamente após a coleta. Eles serão orientados a coletarem a primeira urina da manhã, e responderem a um questionário referente a informações nutricionais.

Esclarecemos ainda que após a conclusão da pesquisa todo material a ela relacionado, de forma gravada, filmada ou equivalente será destruído, não restando nada que venha a comprometer o anonimato de sua participação agora ou futuramente. Quanto aos riscos e desconfortos, são mínimos, pois não é uma técnica invasiva. Caso você venha a sentir algo, comunicar imediatamente ao pesquisador para que sejam tomadas as devidas providências, que são: acompanhamento no atendimento médico ou psicológico que se faça necessário.

Os benefícios esperados com o resultado desta pesquisa são detectar as áreas e/ou culturas agrícolas que apresentam adequação, excesso ou deficiências dos elementos químicos e todos receberão informações sobre as quantidades dos elementos químicos essenciais e tóxicos presentes no organismo.

O (A) senhor (a) terá os seguintes direitos: a garantia de esclarecimento e resposta a qualquer pergunta; a liberdade de abandonar a pesquisa a qualquer momento sem prejuízo para si ou para seu tratamento (se for o caso); a garantia de privacidade à sua identidade e do sigilo de suas informações; a garantia de que caso haja algum dano a sua pessoa (ou o

dependente), os prejuízos serão assumidos pelos pesquisadores ou pela instituição responsável inclusive acompanhamento médico e hospitalar. Caso haja gastos adicionais, os mesmos serão absorvidos pelo pesquisador.

Nos casos de dúvidas e esclarecimentos o (a) senhor (a) deve procurar os pesquisadores João Paulo Siqueira da Silva, Clístenes Williams Araújo do Nascimento, Caroline Miranda Biondi, Rua Dom Manuel de Medeiros, s/nº, Dois Irmãos, Recife-PE, Fones: (81)9633-9204/(81)9921-7699 e as pesquisadoras Alexsandra Xavier do Nascimento, Priscila de Andrade Cavalcanti, Rayza Kelly Silva de Santana, Rua Arnóbio Marques, 310, Santo Amaro, Recife-PE, Fone: (81)9267-3657.

Caso suas dúvidas não sejam resolvidas pelos pesquisadores ou seus direitos sejam negados, favor recorrer ao Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade de Pernambuco, localizado à Av. Agamenon Magalhães, S/N, Santo Amaro, Recife-PE ou pelo telefone (81)3183-3775 ou através do e-mail [comite.etica@upe.pe.gov.br](mailto:comite.etica@upe.pe.gov.br)

### **Consentimento Livre e Esclarecido**

Eu \_\_\_\_\_, após ter recebido todos os esclarecimentos e ciente dos meus direitos, concordo em participar desta pesquisa, bem como autorizo a divulgação e a publicação de toda informação por mim transmitida em publicações e eventos de caráter científico. Desta forma, assino este termo, juntamente com o pesquisador, em duas vias de igual teor, ficando uma via sob meu poder e outra em poder dos pesquisadores.

Local: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Assinatura do Sujeito (ou responsável)

Para menores de 18 anos a autorização é assinada pelo Pai ou Responsável

---

Assinatura do Pesquisador