

Elementos-traço e sua Relação com Qualidade e Inocuidade de Fertilizantes, Corretivos Agrícolas e Resíduos Orgânicos no Brasil



ISSN 1517-5111
ISSN online 2176-5081
Abril, 2009

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Cerrados
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 252

Elementos-traço e sua Relação com Qualidade e Inocuidade de Fertilizantes, Corretivos Agrícolas e Resíduos Orgânicos no Brasil

*Giuliano Marchi
Luiz Roberto Guimarães Guilherme
Carlos Alberto Silva
Veridiana Cardozo Gonçalves*

Embrapa Cerrados
Planaltina, DF
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Cerrados

BR 020, Km 18, Rod. Brasília/Fortaleza

Caixa Postal 08223

CEP 73310-970 Planaltina, DF

Fone: (61) 3388-9898

Fax: (61) 3388-9879

<http://www.cpac.embrapa.br>

sac@cpac.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: *Fernando Antônio Macena da Silva*

Secretária-Executiva: *Marina de Fátima Vilela*

Secretária: *Maria Edilva Nogueira*

Supervisão editorial: *Jussara Flores de Oliveira Arbués*

Equipe de revisão: *Francisca Elijani do Nascimento*

Jussara Flores de Oliveira Arbués

Assistente de revisão: *Elizelva de Carvalho Menezes*

Normalização bibliográfica: *Shirley da Luz Soares Araújo*

Editoração eletrônica: *Jéssica Spíndula*

Capa: *Renato Berlim Fonseca*

Foto(s) da capa: *Giuliano Marchi*

Impressão e acabamento: *Divino Batista de Sousa*

Alexandre Moreira Veloso

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 100 exemplares

Edição online (2009)

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Cerrados

E38 Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil/ Giuliano Marchi... [et al.]. – Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, 2009.
45 p. – (Documentos / Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111, ISSN online 2176-5081 ; 252).

1. Fertilizantes – solo. 2. Metal pesado – elemento traço. I. Marchi, Giuliano. II. Série.

631.8 - CDD 21

© Embrapa 2009

Autores

Giuliano Marchi

Engenheiro Agrônomo, D.Sc.

Pesquisador da Embrapa Cerrados

giuliano.marchi@cpac.embrapa.br

Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Engenheiro Agrônomo, Ph.D.

Professor Adjunto do Departamento de Solos e

Nutrição de Plantas

guilherm@ufla.br

Carlos Alberto Silva

Engenheiro Agrônomo, D.Sc.

Professor Adjunto do DCS/UFLA

csilva@ufla.br

Veridiana Cardozo Gonçalves

Engenheira Agrônoma, D.Sc.

Pós-Doutoranda em Química do Solo no DCS/

UFLA

vericg79@yahoo.com.br

Apresentação

O presente documento tem como tema central a qualidade e inocuidade de fertilizantes e corretivos no Brasil. O documento está focado na questão dos elementos-traço (essenciais ou não) presentes nesses insumos agropecuários e em produtos agrícolas visando assegurar a segurança alimentar da população brasileira. Elementos-traço são aqueles que se encontram em uma concentração menor que $100 \mu\text{g g}^{-1}$ no ambiente.

A preocupação com os elementos-traço é justificada pela importância desses do ponto de vista ambiental ou de saúde pública. Sabe-se que alguns ETs são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Entretanto, mesmo os essenciais podem, quando presentes em altas concentrações no ambiente e sob certas condições específicas, causar impactos negativos os mais diversos a ecossistemas terrestres e à saúde humana. Entre os ETs para os quais não se conhece nenhuma função biológica, estão arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio. Já entre aqueles considerados importantes para o homem e, ou, as plantas estão cromo, ferro, níquel, selênio e zinco.

Fertilizantes e corretivos agrícolas são insumos agropecuários importantes para assegurar a produção de alimentos em quantidade suficiente para atender as necessidades da população brasileira

e mundial. Mas, como está a qualidade desses insumos, no que diz respeito aos elementos-traço (essenciais e não-essenciais) que porventura esses insumos possam conter? Eles permitem a produção de alimentos de boa qualidade? Este documento apresenta fundamentos técnico-científicos que podem ajudar a responder às perguntas.

José Robson Bezerra Sereno
Chefe-Geral da Embrapa Cerrados

Sumário

Introdução.....	9
Elementos-traço em Solos	12
Teores de Elementos-traço em Subprodutos Orgânicos Utilizados na Agricultura	15
Elementos-traço em Fertilizantes e Corretivos	19
Avaliação de Elementos-traço em Fertilizantes, Corretivos e Produtos Agrícolas	21
Teores totais de elementos-traço	21
Extração de teores biodisponíveis de elementos-traço	24
Extração de teores bioacessíveis de elementos-traço	26
Elementos-traço e Qualidade de Produtos Alimentares	30
Análise de Risco Envolvendo Elementos-traço em Fertilizantes e Corretivos Agrícolas e sua Relação com a Segurança Alimentar	33
Conclusões	36
Referências	37
Abstract	45

Elementos-traço e sua Relação com Qualidade e Inocuidade de Fertilizantes, Corretivos Agrícolas e Resíduos Orgânicos no Brasil

Giuliano Marchi

Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Carlos Alberto Silva

Veridiana Cardozo Gonçalves

Introdução

O termo “metal pesado” ou, às vezes, simplesmente, “metal”, tem sido usado, frequentemente, para tratar de alguns elementos (metais catiônicos e oxi-ânions) presentes em baixas concentrações (usualmente $< 0,1\%$) em solos, plantas e animais, incluindo os seres humanos. Embora, em termos técnicos, o melhor seja usar o denominação “elemento-traço” (IUPAC, 1997), em detrimento da expressão metal pesado – a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química – para efeito de simplificação, muitas publicações optam por adotar a expressão “metais pesados” para tratar de elementos como As (arsênio), Cd (cádmio), Cr (cromo), Cu (cobre), Ferro (Fe), Hg (mercúrio), Ni (níquel), Pb (chumbo), Se (selênio) e Zn (zinco), entre outros, muito embora, do ponto de vista agrônomo, a melhor denominação para Cu, Fe, Ni e Zn seja a de nutriente.

Os metais pesados, doravante denominados elementos-traço (ETs), estão presentes naturalmente em solos, mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente. As cinzas provenientes da queima de carvão mineral e o descarte de produtos comerciais são as principais fontes globais de contaminação de solos por esses elementos. Alguns insumos agrícolas ou subprodutos utilizados com a finalidade corretiva

ou nutricional na agricultura também podem adicionar alguns ETs ao solo. Embora menos importantes do ponto de vista quantitativo, alguns desses insumos (e.g., fertilizantes, calcários, esterco e lodo de esgoto, composto de lixo, dejetos de suínos etc.) podem constituir fontes de contaminação de solos e das águas. Ressalta-se, entretanto, que um aumento significativo no teor de ETs nos solos em razão da aplicação desses insumos pode levar décadas e que, não só a concentração do ET no insumo, mas também a dose aplicada, o modo de aplicação do resíduo, o sistema de arrastamento de animais, o modo de separação de lixo e de coleta de esgotos e processamento do lodo de esgoto, entre outros, devem ser levados em consideração, quando se pretende calcular a carga adicionada ao solo.

Alguns ETs são considerados essenciais sob o ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Entretanto, mesmo os essenciais podem, quando presentes em altas concentrações no ambiente e sob certas condições específicas, causar impactos negativos os mais diversos a ecossistemas terrestres e à saúde humana, constituindo-se, assim, em um problema ambiental ou de saúde pública, em função de possíveis contaminações do solo, de reservas de água e de alimentos.

Entre os ETs para os quais não se conhece nenhuma função biológica, podem ser citados o arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo. Já aqueles considerados importantes para o homem e (ou) às plantas compreendem, entre outros, cromo, ferro, níquel, selênio e zinco. Entre todos esses ETs mencionados anteriormente, os que são motivo de maior preocupação em fertilizantes inorgânicos são justamente aqueles para os quais não se conhece nenhuma função biológica, ou seja, arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo, acrescidos do cromo, quando presente na forma hexavalente (Cr^{6+}). No caso de fertilizantes orgânicos, a legislação brasileira¹ contempla também o níquel e

¹ Instrução Normativa nº 27, DE 05 DE JUNHO DE 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, os quais deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>.

selênio como sendo de interesse como contaminantes. Para corretivos agrícolas, somente cádmio e chumbo são considerados contaminantes importantes.

Alguns elementos-traço descritos anteriormente estão geralmente presentes em fertilizantes e corretivos agrícolas como produtos secundários indesejados ou como contaminantes. Entretanto, há alguns ETs, por exemplo, zinco, ferro e cobre, que são nutrientes de plantas e estão incluídos intencionalmente em formulações de fertilizantes. Além de atuarem como nutrientes de plantas, esses elementos químicos são importantes também para a nutrição humana. Estimativas recentes da OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 1995; BENOIST et al., 2008) indicam que um terço da população do mundo se encontra predisposta à indução de deficiência de ferro (anemia); uma quase idêntica proporção de indivíduos pode ser deficiente em zinco. A principal razão para esses problemas é que a maioria das pessoas, especialmente nos países em desenvolvimento, consome dieta composta principalmente por alimentos de origem vegetal, e esses possuem teores geralmente baixos de Fe e Zn (em relação aos alimentos de origem animal). Além disso, a biodisponibilidade desses minerais nos alimentos vegetais é geralmente baixa. No caso específico do Brasil, a deficiência severa de zinco na maioria de nossos solos pode agravar, ainda, possíveis problemas relacionados à escassez de zinco na dieta humana.

Enquanto a deficiência de ferro e zinco representa um sério problema nutricional em escala mundial, particularmente em nações em desenvolvimento, sabe-se, *a priori*, que a exposição a ETs (essenciais ou não), em níveis suficientemente altos, pode representar, também, riscos à saúde. Assim, o estudo da qualidade e inocuidade de fertilizantes e corretivos no Brasil, no que diz respeito aos eventuais elementos-traço, presentes nesses insumos agropecuários e em produtos agrícolas, é importante para assegurar a segurança alimentar

da população brasileira, por garantir a produção de alimentos de qualidade e assegurar a não contaminação de recursos valiosos para agricultura brasileira, que são o solo e a água.

Elementos-traço em Solos

Com o crescente desenvolvimento da agricultura, dos centros urbanos, das atividades industriais e de mineração, a produção de resíduos vem aumentando, e esses podem vir a constituir fontes de contaminação ambiental, em virtude da possível presença de elevadas concentrações de elementos químicos.

Os elementos-traço são, e sempre serão, onipresentes em solos, sedimentos e sistemas aquáticos (GUILHERME et al., 2005). Esses elementos podem ser adicionados ao solo devido tanto às ações naturais, quanto antropogênicas. As ações naturais compreendem o intemperismo de rochas e minerais, as emissões vulcânicas e outros, e as ações antropogênicas, os aterros sanitários, as atividades industriais e de mineração, as aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas e resíduos orgânicos oriundos nas cidades, indústrias e áreas agrícolas, entre outros (Tabelas 1 e 2). Sua concentração em solos, antes da adição antropogênica, é, geralmente, aceita como benigna, ou de pouco risco, porque o crescimento de plantas ou a qualidade da água não são afetados negativamente (CHANG et al., 1984). Entretanto, há locais onde, mesmo sem a adição de materiais contendo elementos-traço, sua concentração excede os limites admissíveis para solos (CETESB, 2001), por causa de processos naturais de enriquecimento com elementos-traço ou de fatores de formação do solo. Nos locais onde esses níveis-base de elementos-traço são altos e em situações onde eles possam estar presentes em formas muito móveis no solo, podendo vir a ser biodisponíveis, o risco gerado pela presença desses elementos químicos eleva-se consideravelmente (GUILHERME et al., 2005).

Tabela 1. Adições globais de elementos-traço ao solo.

Fonte	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se
	Gg ano ⁻¹						
Resíduos agrícolas	0-6	0-3	4,5-90	0-1,5	6-45	1,5-27	0-7,5
Resíduos animais	1,2-4,4	0,2-1,2	10-60	0-0,2	3-36	3,2-20	0,4-1,4
Resíduos de madeira	0-3,3	0-2,2	2,2-18	0-2,2	2,2-23	6,6-8,2	0-3,3
Rejeito urbanos	0,09-0,7	0,88-7,5	6,6-33	0-0,26	2,2-10	18-62	0,04-0,62
Lodo de esgoto municipal	0,01-0,24	0,02-0,34	1,4-11	0,01-0,8	5-22	2,8-9,7	0,01-0,14
Resíduos orgânicos diversos	0-0,25	0-0,01	0,01-0,48	-	0,17-3,2	0,02-1,6	0-0,08
Resíduos de manufatura de metais	0,01-0,21	0-0,08	0,65-2,4	0-0,08	0,84-2,5	4,1-11	0-0,19
Cinzas de queima de carvão	6,7-37	1,5-13	149-446	0,37-4,8	56-279	45-242	4,1-60
Fertilizantes inorgânicos	0-0,02	0,03-0,25	0,03-0,038	-	0,2-0,55	0,42-2,3	0,02-0,1
Turfa	0,04-0,5	0-0,11	0,04-0,19	0-0,02	0,22-3,5	0,45-2,6	0-0,41
Descarte de produtos comerciais	36-41	0,78-1,6	305-610	0,55-0,82	6,5-32	195-390	0,1-0,2
Deposição atmosférica	8,4-18	2,2-8,4	5,1-38	0,63-4,3	11-37	202-263	1,3-2,6

Fonte: Guilherme et al. (2005).

Tabela 2. Concentração de elementos-traço em alguns insumos.

Elemento	Composto de lixo	Lodo de esgoto	Fertilizantes fosfatados	Calcário	Fertilizante nitrogenado	Esterco	Pesticida
	mg kg ⁻¹						
As	-	2-26	2-1200	0,1-24	2-120	3-150	220-600
Cd	13,8	2-1500	0,1-170	0,04-0,1	0,05-8,5	0,3-0,8	200-850
Cr	153	20-40600	66-245	10-15	3-19	5,2-55	-
Hg	-	0,1-55	0,01-1,2	0,05	0,3-3	0,09-26	8-420
Ni	67	16-5300	7-38	10-20	7-38	7,8-30	-
Pb	252	50-3000	7-225	20-1250	2-1450	6,6-3500	600
Se	-	2-10	0,5-25	0,08-0,1	-	2,4	-

Fonte: Chitolina et al. (2001); Guilherme et al. (2005).

Os solos possuem características únicas, quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), pois se apresentam não apenas como um dreno para contaminantes, mas também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). O conteúdo total de elementos-traço em solos tem refletido a extensão da contaminação de atividades humanas e processos naturais de intemperismo de solos, mas o comportamento de elementos-traço depende de sua forma química ou iônica. Essa forma é, certamente, muito influenciada pelo pH, quantidade presente, solubilidade, origem – se pedogênica ou antropogênica – e sua interação com os coloides do solo. Adicionalmente, a disponibilidade desses elementos-traço pode ser afetada pelas reações, mediadas biologicamente, e de redução/oxidação sequenciais que ocorrem no solo (SLAGLE, 2000), e pela riqueza do meio em radicais orgânicos, os quais, dependendo da massa molar e da estabilidade do complexo organo-metálico formado, podem facilitar o transporte de elementos-traço, aumentar a solubilidade e evitar, em alguns casos, a sua precipitação.

A poluição do solo tem merecido atenção especial nos últimos anos, por apresentar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do ambiente (GUILHERME, 1998). Entre as atividades que mais contribuem para a poluição do solo, destacam-se a mineração e a metalurgia, principalmente a de metais não ferrosos. Isso porque, ao promoverem a extração de alguns metais, produzem grandes quantidades de rejeitos, muitas vezes com elevados teores de Ni, Cr, Cu, Pb, Cd e Zn, que afetam severamente a vegetação (BAKER et al., 1994) e as atividades biológicas do solo, como respiração e decomposição, no local e em áreas adjacentes (VANGRONSVELD et al., 1997). Os riscos de contaminação do solo e de outras matrizes podem aumentar nas áreas agrícolas onde são adicionados resíduos orgânicos com maiores teores de metais que sejam utilizados sem que princípios técnicos de recomendação agrônômica e a legislação vigente sejam considerados.

Teores de Elementos-traço em Subprodutos Orgânicos Utilizados na Agricultura

O uso crescente de adubos orgânicos (de origem animal e lodo de esgoto) na agricultura e os riscos de poluição ambiental associados ao descarte inadequado de subprodutos em rios e locais públicos têm exigido da pesquisa maior atenção na busca por soluções que viabilizem o uso seguro desses materiais nas lavouras. A disposição em áreas agrícolas dos subprodutos gerados no campo, nas cidades e indústrias, de fato, é uma alternativa viável, tanto do ponto de vista ambiental, quanto do econômico, por assegurar uma maior reciclagem de nutrientes e de fertilizantes, cujas matérias-primas se tornarão escassas no futuro. São muitos os subprodutos orgânicos de origens urbana, industrial e agrícola que podem ser utilizados na agricultura, sendo exemplos: esterco bovino, esterco de galinha, esterco de suíno, torta de filtro, torta de mamona, adubos verdes, turfa, lodo de esgoto, composto etc. O uso eficiente de subprodutos orgânicos como fertilizantes na agricultura depende do conhecimento da composição química desses materiais, quando se visa à determinação correta da dose a ser aplicada e à avaliação do potencial desses materiais em suprir nutrientes e de contaminar o ambiente. De qualquer modo, com vantagens ou não, a recomendação agrônômica deve considerar todos os critérios técnicos pertinentes para definição de doses e a legislação vigente que regula o uso desses materiais nas lavouras. No caso do uso agrícola de lodo de esgoto, existem várias normas que regulam o uso desses materiais na agricultura, sendo uma delas a Resolução 375 (CONAMA, 2006). Essa norma define os níveis limites de metais pesados, patógenos e substâncias orgânicas, entre outros aspectos, para o uso agrícola seguro de lodo.

A análise da composição química de subprodutos, de fato, possibilita estimar os efeitos que a sua aplicação pode causar nas diversas propriedades do solo, avaliar a sua capacidade de suprir nutrientes e

os riscos de contaminação do solo. A etapa de caracterização de um subproduto orgânico, tendo por objetivo a verificação da potencialidade de seu uso agrícola, pressupõe considerar os seguintes aspectos: (a) matéria-prima empregada e suas características – quantidade, tipo e origem; (b) produtos acrescentados ao processo – quantidade, tipo e etapa; (c) regime de produção – contínuo, intermitente ou sazonal; (d) no caso de ser sólido – tipo e quantidade do subproduto, se líquido – regime de vazão do efluente; (e) aspectos do subproduto – estado físico e temperatura; e (f) pré-tratamentos (GLÓRIA, 1992), assim como a análise da acidez ou alcalinidade, a condutividade elétrica e a emanção de odores, a presença de organismos causadores de doenças e de compostos inorgânicos e orgânicos tóxicos.

Na caracterização dos subprodutos orgânicos, são empregados diversos métodos de análise, de modo que não é comum a padronização dos protocolos analíticos adotados nos diversos laboratórios do país. Em geral, são utilizadas marchas analíticas específicas para análise de solo e tecido foliar, por essa razão, verifica-se a necessidade de se estabelecer métodos padronizados, rápidos e de fácil operação e amplamente aceitos na caracterização de materiais orgânicos, cujas propriedades físicas, químicas e biológicas são bastante variáveis. Uma das etapas mais críticas da caracterização é a digestão das amostras. Nessa fase, são empregadas diferentes combinações de ácidos, em sistemas abertos ou fechados, quase sempre com índices variáveis de recuperação dos elementos químicos presentes nos subprodutos, o que se explica em razão da grande variação no grau de polimerização, natureza química e presença nos subprodutos orgânicos de moléculas mais resistentes à decomposição. Outro fato diz respeito à presença de elementos químicos voláteis nos subprodutos orgânicos, que são perdidos para o ar em sistemas abertos de digestão, do mesmo modo, a eficiência da digestão varia em função da mistura de ácidos utilizada, dado que a digestão completa das matrizes orgânicas e minerais só é obtida quando se utiliza o ácido fluorídrico, para as matrizes orgânicas

que também possuem em sua composição componentes minerais. No caso dos elementos-traço, além do teor total, há uma necessidade de se avaliar a biodisponibilidade desses elementos químicos para plantas e microrganismos.

O acúmulo de ETs no ambiente, em função de aplicações sucessivas de subproduto agrícolas, urbanos e agroindustriais, é um dos aspectos que causa preocupação, dado que o solo e as plantas podem ser contaminados, o que aumenta o risco de transferência de ETs para a cadeia alimentar. O teor total de um determinado elemento químico no solo é regulado pelo material de origem do solo e pelas cargas e tipos de subprodutos e insumos utilizados nas lavouras. Nem sempre o acréscimo em solos dos teores totais do ETs representa risco para a produção vegetal, mas o uso frequente de fontes potenciais de ETs, como lodo de esgoto e composto de lixo, constitui-se em maior risco de acúmulo de ETs em raízes, caule, folhas e produtos colhidos. Para que isso não ocorra, torna-se necessário monitorar os produtos agrícolas, os subprodutos aplicados, o solo a água e os organismos encontrados no solo.

Atualmente, a determinação dos teores totais de elementos-traço tornou-se menos morosa pela introdução do método desenvolvido pela EPA (1986), que emprega água oxigenada + ácido nítrico + ácido clorídrico, e pela substituição dos blocos digestores pelo forno de micro-ondas no processo de digestão. Com essas novas metodologias de determinação, a avaliação dos teores totais de elementos-traço tornou-se mais frequente na rotina dos laboratórios, principalmente nos Estados Unidos, onde esses teores são utilizados como referência para monitoramento ambiental, na avaliação das cargas de poluentes nos solos, especialmente nas situações em que os solos vêm recebendo aplicações constantes de resíduos urbanos e industriais (ABREU et al., 2001). Apesar dessas aplicações, os teores totais de ET não se configuram como indicativos precisos da fitodisponibilidade em solo dos ETs (PIRES et al., 2006).

Em relação à origem e aos processos de produção, há uma maior chance de os lodos oriundos de cidades com forte atividade industrial conterem maiores teores de ETs do que os lodos originários de cidades pouco populosas e, ou, com efluentes isentos de contaminantes industriais.

Em estações de compostagem, a separação e a triagem de materiais presentes nos lixos implicam na produção de compostos menos poluídos por elementos-traço. Se a coleta seletiva do lixo não é realizada, os teores de ETs no composto de lixo sofrem acréscimos, dado que o plástico contém Cd, fornecendo 67 % a 77 % do total de Cd no composto final; os metais ferrosos podem ser fontes de Cu e Pb, o papel contém Pb, o couro, Cr e a borracha é fonte de zinco (ROUSSEAU, 1988). Segundo Silva et al. (2002), em amostras de composto de lixo urbano, os teores de ETs não devem exceder, em mg kg^{-1} , os seguintes níveis (matéria seca): 500, 500, 1500, 300, 100, 5 e 2 para Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Cd e Hg, respectivamente. De acordo com esses autores, em termos de cargas máximas de ETs admitidas para aplicações em solo agrícola, em kg ha^{-1} , não devem ser excedidos os seguintes valores: 1,0, 15, 15, 115, 3,0 e 0,5 para Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Se, e 0,5.

De fato, os riscos de contaminação do solo e plantas são maiores para as áreas adubadas com lodo de esgoto e composto de lixo, mas não se podem descartar problemas em áreas agrícolas que são adubadas com outros subprodutos agrícolas, com esterco de suíno e aves. Existe, em alguns municípios brasileiros, grande número de propriedades voltadas à produção intensiva de carne de frango e de suínos, e de ovos. Nesses locais, as cargas de subprodutos produzidas nos criatórios são consideráveis, sendo quase sempre descartadas no ambiente sem os devidos cuidados necessários. Em termos de equivalência, cada suíno, gera, em média, uma carga de dejetos equivalente à produzida por cerca de 3,5 pessoas (LINDNER, 1999). Trata-se de produção intensiva e localizada de subprodutos que são aplicados em áreas que não comportam, em termos de extensão das propriedades no Estado de

Santa Catarina, mesmo com programas de adubação bem gerenciados, a carga de nutrientes (principalmente N) e ETs excretadas e dejetos animais e, muitas vezes, incorporadas ao solo (SEGANFREDO, 1999).

Em relação aos riscos de contaminação do solo e das plantas por ETs, há uma chance maior de enriquecimento do ambiente com elementos químicos adicionados em quantidade consideráveis em suplementos de rações, sendo exemplo o Zn e o Cu (LIMA et al., 1999), e outros elementos poluentes que podem estar presentes nos esterco de suínos (DIESEL et al., 2002). Apesar dos riscos ambientais, são escassos os estudos voltados à caracterização de esterco de aves e de suínos, tampouco se faz o monitoramento das áreas agrícolas adubadas com esses subprodutos, daí a necessidade da implementação de estudos que tenham esses propósitos como metas. Essas considerações são válidas, do mesmo modo, para áreas adubadas com outros esterco animais e para as lavouras orgânicas cujos programas de adubação priorizam a adição exclusiva de fontes orgânicas de nutrientes para as plantas, principalmente, se se considerar que a produção orgânica de alimentos expande a taxas anuais que, em muitos países, ultrapassam 20 %.

Elementos-traço em Fertilizantes e Corretivos

Neste trabalho, entende-se por fertilizantes todos os produtos de origem orgânica ou inorgânica que podem ser utilizados na agricultura como fonte de nutriente para as plantas, sendo o caso também dos diversos materiais calcáreos disponibilizados para uso no país.

Alguns insumos agrícolas ou subprodutos utilizados com a finalidade corretiva ou nutricional na agricultura representam também uma possível fonte de contaminação do ambiente por elementos-traço (CAMPOS et al., 2005). Embora menos importantes do ponto de vista quantitativo, esses insumos (fertilizantes inorgânicos, calcários, esterco e lodos de esgoto) podem se constituir em fontes de poluição

não-pontuais de solos e sistemas aquáticos (Tabela 1). McBride e Spiers (2001) relatam, entretanto, que um aumento significativo do teor de elementos-traço nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas. Esses autores enfatizam, ainda, que, quando comparado a fertilizantes inorgânicos e esterco bovinos, o uso de lodo de esgoto poderia resultar em adições muito maiores de elementos-traço ao solo (Tabela 2), embora deva ser enfatizado que não somente a concentração do elemento-traço no insumo, mas também a dose de insumo aplicada e o número de aplicações do resíduo devem ser levadas em consideração quando se pretende calcular a carga de elementos-traço que está sendo adicionada ao solo.

Entre os fertilizantes que adicionam ETs ao solo, destacam-se os fosfatados. Os fosfatos utilizados na agricultura, como os fosfatos naturais, parcialmente acidulados e os solúveis, são obtidos a partir das rochas fosfáticas e apresentam concentrações variadas de ETs, que depende da rocha usada (MCLAUGHLIN; SINGH, 1999). Os fertilizantes apresentam os ETs em sua composição como impureza, e, em muitos solos agrícolas, tais elementos podem se acumular em concentrações superiores ao dobro das encontradas em áreas com vegetação nativa, devido ao uso repetitivo e em excesso dos fertilizantes (GIMENO-GARCIA et al. 1996; MARCHIORI JR., 2003).

No Brasil, alguns trabalhos foram realizados com o objetivo de se determinar as concentrações de ETs em fertilizantes (Tabela 3). Os resultados obtidos são bastante variáveis. Para o Cd, os valores encontrados oscilam entre 0 e 77 mg kg⁻¹ (GONÇALVES; PESSOA, 2002; MARÇAL et al., 2003; CAMPOS et al., 2005; MALAVOLTA; MORAIS, 2006; BIZARRO et al., 2008). É importante enfatizar que, mesmo que os teores de ETs nos solos não alcancem valores alarmantes, esses elementos químicos podem permanecer em formas biodisponíveis e ou bioacessíveis por muitos anos (ALLOWAY, 1990).

Tabela 3. Teores de elementos-traço em fertilizantes brasileiros.

Elemento	Teor em Fertilizante					
	Fosfatado		Micronutriente		Demais	
	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.
	----- mg kg ⁻¹ -----					
Cd	0	77	0	563	0,4	146
Cr	0	1070	0	6000	0	102
Pb	0	239	0	26100	0	275

Fonte: Malavolta e Moraes (2006).

Avaliação de Elementos-traço em Fertilizantes, Corretivos e Produtos Agrícolas

Teores totais de elementos-traço

Os teores máximos permitidos de ETs em fertilizantes regulamentados pela legislação de diversas regiões mostram ampla variação nos valores estabelecidos (Tabelas 4 e 5).

Tabela 4. Teores máximos de elementos-traço tóxicos permitidos em fertilizantes fosfatados.

Instituição	País	Teor			
		As	Cd	Hg	Pb
		----- mg kg ⁻¹ -----			
OEDC ⁽¹⁾	Suíça	-	50	-	-
	Finlândia	-	50	-	-
	Suécia	-	100	-	-
	Noruega	-	100	-	-
	Dinamarca	-	110	-	-
	Bélgica	-	210	-	-
	Alemanha	-	210	-	-
	Áustria	-	275	-	-
AAPFCO ⁽²⁾	EUA	13	10*	61	1
EPA ⁽³⁾	Califórnia	2	4*	20	-
	Washington	13	165	61	1
	Austrália	-	300	-	5
	Japão	50	8	100	5

¹ Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico; ² Associação Americana de Controle Oficial de Fertilizantes; ³ Agência de Proteção Ambiental; * mg de ETs por 1 % de P₂O₅.

Fonte: Malavolta e Moraes, 2006.

Tabela 5. Teores máximos de elementos-traço admitidos no lodo de esgoto a ser utilizado na agricultura.

Elementos	As	Cd	Cr	Pb	Hg	Ni	Se	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----								
Dinamarca ⁽¹⁾	-	0,8	100	120	0,8	30	-	4000
Suíça ⁽²⁾	-	30	1000	1000	10	200	-	3000
Holanda ⁽³⁾	-	10	500	500	-	100	-	2000
França ⁽⁴⁾	-	20	1000	800	10	200	100	3000
Usepa, Cetesb ^(5,6)	75	85	3000	840	57	420	100	7500

Fonte: ¹ Grüttner (1997); ² Fernandes et al. (1993); ³ Silva (1995); ⁴ Nardin e Chabrier (1997); ⁵ USE-PA (1993); ⁶ CETESB (2001). (-) valor não determinado

A legislação brasileira que regulamenta a utilização dos fertilizantes na agricultura estabelece que, nos mesmos, seja indicada a garantia mínima dos nutrientes para as plantas (BRASIL, 2004). Assim, as análises químicas realizadas na inspeção dos fertilizantes inorgânicos não incluíam até o ano de 2006 a determinação de ETs potencialmente tóxicos, nem mencionavam os métodos para determinação ou estabelecimento de limites de tolerância de ETs em fertilizantes (BIZARRO, 2007).

O ministério da agricultura e abastecimento (MAPA) propôs limites máximos para alguns ETs tóxicos em fertilizantes (Tabelas 6 e 7). Na Instrução Normativa 27 de junho de 2006 (Brasil, 2006), que dispõe sobre os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados no Brasil, constam os limites estabelecidos referentes às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, elementos-traço tóxicos, pragas e ervas daninhas.

É importante ressaltar que a IN 24 contempla todos os tipos de fertilizantes.

Tabela 6. Limites máximos de elementos-traço admitidos em fertilizantes minerais que contenham: fósforo, micronutrientes ou ambos em mistura com os demais nutrientes.

Elemento traço	Valor admitido mg kg ⁻¹ por ponto % de P ₂ O ₅ e por ponto % da somatória de micronutriente		Valor máx. admitido mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante	
	Coluna A ⁽¹⁾	Coluna B ⁽²⁾	Coluna C ⁽³⁾	Coluna D ⁽⁴⁾
As	2	500	250	4000
Cd	4	15	57	450
Cr	40	500	-	-
Hg	0,05	10	-	-
Pb	20	750	1000	10000

¹ Aplicável a P2O5; ² Aplicável a somatório da garantia de micronutrientes; ³ Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes; ⁴ Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes.

Tabela 7. Máximos de elementos-traço admitidos para os fertilizantes mineral, orgânicos e condicionadores de solo, de acordo com o grupo.

Elemento traço	Valor máx. admitido na massa total de fertilizante		
	Grupo A ⁽¹⁾	Grupo B ⁽²⁾	Grupo C ⁽³⁾
	mg kg ⁻¹		
As	10	-	20
Cd	20	20	3
Cr	200	-	200
Hg	0,20	-	1
Ni	-	-	70
Pb	100	1000	150
Se	-	-	80

¹ Fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os que têm até 5 % de P2O5 e para os demais não especificados; ² corretivos de acidez, alcalinidade, sodicidade, silicatos e carbonatos de cálcio e magnésio e escória silicatada; ³ fertilizantes orgânicos.

Tanto para o registro como para a autorização para comercialização, os fertilizantes orgânicos deverão atender ao exposto na IN 27. Porém, para o uso eficiente de subprodutos orgânicos como fertilizantes na agricultura, o conhecimento da composição química desses materiais

é fundamental. Uma das etapas mais críticas da caracterização é a digestão das amostras. Nessa fase, são utilizados sistemas fechados e abertos de digestão, com o emprego de diferentes combinações de ácidos, quase sempre com índices variáveis de recuperação dos elementos químicos presentes nos resíduos, o que se explica por causa da grande variação no grau de polimerização, natureza química e presença nos resíduos orgânicos de moléculas mais e menos resistentes ao ataque químico.

Já a Instrução Normativa 24 de junho de 2007 (BRASIL, 2007) trata dos métodos reconhecidos para determinação de elementos tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. Esses métodos estão descritos na Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998) e na Divisão de Serviços de Agricultura e Ambiente – Divisão da AES, Flórida em Métodos para fertilizantes (<http://www.flaes.org/aes-fsflab/methodsanalysis>) e têm como princípio extrair totalmente os ETs das amostras. Entretanto, são requeridos estudos adicionais para avaliar se os métodos analíticos propostos pela legislação brasileira são eficientes na recuperação dos teores de ETs existentes nos fertilizantes e corretivos frente às amostras-padrão com teores conhecidos dos ETs. Desse modo, é extremamente importante avaliar os teores totais e também os teores biodisponíveis e bioacessíveis de ETs essenciais (Zn, Fe) e contaminantes (As, Cd, Pb, Cr, Hg) em fertilizantes (orgânicos e inorgânicos) e corretivos.

Extração de teores biodisponíveis de elementos-traço

Entende-se por biodisponibilidade de qualquer elemento a sua fração correspondente às concentrações extraídas das amostras (fertilizantes e corretivos) que poderão ser absorvidas por organismos vivos (HAMELINK et al., 1994).

Rodella e Alcarde (2001) reforçam que a legislação brasileira (capítulos I, II e III da Portaria nº 31, de 8 de junho de 1982), para fertilizantes, era considerada deficiente, pois estabelecia a determinação apenas dos teores totais de micronutrientes. Nessa determinação, o ataque enérgico com ácidos minerais fortes e calor possibilita a solubilização de fontes que dificilmente teriam alguma solubilização mais efetiva no solo. Atualmente, a legislação foi revista e a norma vigente (Instrução Normativa Nº 28, de 27 de julho de 2007) regulamenta que os fertilizantes contendo micronutrientes devem apresentar em sua composição os teores de micronutrientes metálicos solúveis em ácido cítrico e citrato neutro de amônio. Vale e Alcarde (1999) comentam que a metodologia japonesa apresenta procedimentos para a determinação de teores solúveis em água de Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Cr, Zn, Cd e Pb. Inclui também o método para extração de Mn em ácido cítrico 20 g L⁻¹ e relação 1:150 entre fertilizante e extrator (fração biodisponível). Os autores comentam, ainda, que, nos métodos de determinação de micronutrientes da *American Official Analytical Chemistry* (AOAC), são apresentados, além dos métodos para determinação do teor total dos micronutrientes nos fertilizantes, procedimentos para determinação de Fe e Zn solúveis em água e em EDTA a 2,5 %, e de Mn solúvel em água e em ácido, nesse caso, discriminando-se as formas de Mn²⁺ e Mn⁴⁺ (fração biodisponível). Já a legislação brasileira não especificava nenhum método para teores solúveis de micronutrientes e ainda não especifica para ETs.

O teor solúvel de micronutrientes e ETs poderia ser avaliado por meio das soluções de citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico (AC), uma vez que já são utilizadas para fertilizantes fosfatados (ALCARDE; PONCHIO, 1979). Esses autores demonstraram, com base nas constantes de estabilidade do ânion citrato, a habilidade que o CNA, no pH neutro, e que o AC, em condições de acidez, têm em formar

complexos com cátions presentes e passíveis de serem disponíveis, entre eles o Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e Zn. Isso indica a capacidade dos dois extratores em solubilizar os micronutrientes metálicos. Em contrapartida, são liberados para a solução, também, os ânions acompanhantes, como os fosfatos, sulfatos, molibdatos e boratos. Em pH 7 do CNA, predomina o citrato³⁻, o qual, na presença de cátions polivalentes, forma complexos mais estáveis (alto valor do logaritmo da constante de estabilidade, K_{est}). Porém, as constantes de estabilidade desse último grupo de complexos são muito inferiores às do primeiro grupo, inferindo-se que a ação complexante do primeiro grupo é mais intensa. A menor estabilidade dos quelatos do ácido cítrico resulta da dificuldade, em pH 2,3, de se desprotonar as três carboxilas de suas moléculas, condição necessária para liberar o oxigênio como grupo doador de elétrons ao metal do quelato. Nesse caso, o enlace metal-ligante ocorrerá no oxigênio da dupla ligação, o qual possui menos elétrons disponíveis para doação. No CNA, ao contrário, a neutralidade do meio favorece a dissociação dos íons amônio. Desse modo, já utilizadas para o fósforo, essas soluções extratoras apresentam potencial para a extração de cobre e manganês, além de outros micronutrientes.

Lopes e Carvalho (1988) citam que quelatos e agentes complexantes têm sido utilizados como extratores para a avaliação da disponibilidade de cátions micronutrientes em solos. Dessa forma, já utilizados em solos, os agentes quelantes, tal como o DTPA, poderiam, após convenientes adaptações, ser testados na avaliação dos teores solúveis de micronutrientes em fertilizantes. Sendo assim, é possível testar esta metodologia para extração de ETs uma vez que estes apresentam comportamento semelhante aos micronutrientes.

Extração de teores bioacessíveis de elementos-traço

O conceito de bioacessibilidade para elementos-traço e outros poluentes baseia-se na fisiologia do trato gastrointestinal e simula as

condições da digestão humana. No lugar da saliva, dos sucos gástrico e duodenal naturais, são utilizadas soluções artificiais que simulam o meio de cada um dos compartimentos digestivos. Além da composição das soluções, também são considerados a temperatura e o tempo de residência do solo nos órgãos do sistema digestivo para se estimar a bioacessibilidade (RUBY et al., 1993). Desse modo, a bioacessibilidade oral de uma substância é definida como a fração solúvel nas condições do trato gastrointestinal que está disponível para absorção (DATTA et al., 2007).

As soluções simuladoras do trato gastrointestinal, empregadas nos testes de bioacessibilidade, contêm enzimas, aminoácidos, sais orgânicos, inorgânicos e ácido clorídrico. Em geral, pepsina e pancreatina são as enzimas utilizadas. A pepsina é uma enzima ácida cuja função é metabolizar proteínas, e a pancreatina, secretada no duodeno, é uma mistura de enzimas capazes de metabolizar proteínas, gorduras e carboidratos complexos (GUYTON; HALL, 2006).

Os sais orgânicos são utilizados para simular a bile humana e, geralmente, são empregados compostos sintéticos derivados do ácido cólico, que funcionam como emulsificantes nas soluções duodenais. Além desses reagentes, outras condições do sistema digestivo humano, como temperatura, tempo de contato entre o sólido e o biofluido e pH do meio também são reproduzidas (BOSSO, 2007).

Com os testes de bioacessibilidade, pode-se determinar a quantidade máxima de contaminante solúvel e passível de ser absorvido via ingestão acidental de material contaminado. Esse tipo de teste reúne características para uma avaliação de risco rápida e confiável, sendo considerada uma boa alternativa, caso métodos *in vivo* não possam ser utilizados em avaliações de risco (BOSSO, 2007).

Vários estudos têm fornecido estimativas da quantidade de As no solo ingerido por crianças (BINDER et al., 1986; CALABRESE et al., 1989), assim, permitindo uma avaliação de risco mais precisa nas áreas contaminadas com o metaloide. A bioacessibilidade é o termo adotado para substituir a antiga convicção de que a concentração total de um elemento pode estimar a resposta biológica de organismos vivos, incluindo humanos (NCR, 2003). A taxa de absorção de um elemento tóxico é bastante variável, pois depende da dieta do indivíduo, do seu estado nutricional e, principalmente, da espécie química do elemento presente no material contaminado (BROWN et al., 1999). A absorção dos elementos-traço ocorre em menor quantidade no estômago e, em maior, no duodeno. O metal deve estar solúvel, na sua forma livre ou complexada, por aminoácidos, ácidos ou sais orgânicos, e pelos componentes da bile, e, dessa forma, ser transportado através da parede epitelial, onde pode ser absorvido e entrar na circulação sanguínea (OOMEN et al., 2003).

A bioacessibilidade de um contaminante está sendo cada vez mais usada como um indicador-chave de risco do contaminante para a saúde humana (ADRIANO et al., 2004). Há vários ensaios de bioacessibilidade descritos e discutidos na literatura e alguns foram validados por ensaios in vivo. Alguns métodos são empregados na determinação de teores bioacessíveis, os quais são mostrados na Tabela 8.

As soluções simuladoras do trato gastrointestinal mais promissoras empregadas nos testes de bioacessibilidade poderão ser também utilizadas nos testes de bioacessibilidade de ETs em fertilizantes e corretivos. Diante do exposto, adquirem elevada importância os estudos de bioacessibilidade de ETs em fertilizantes e corretivos. Estudos dessa natureza podem dar um indicativo de risco de contaminação aos habitantes, podendo, inclusive, nortear políticas públicas.

Tabela 8. Principais métodos de bioacessibilidade, tipo de experimento, constituintes das soluções simuladas, pH e tempo (T) de contato de cada simulação*.

Método	Solução simulada	pH	S/L ¹	T (h)
SBET	Gástrica – Glicina	1,5	1/100	1
PBET	Gástrica - Pepsina, ac. málico, acético, láctico e cítrico	2,5	1/100	1
	Intestinal - Pancreatina, sais de bile e NaHCO ₃	7,0		3
IVG	Gástrica - Pepsina e NaCl	1,8	1/150	1
	Intestinal - Pancreatina, extrato de bile e NaHCO ₃	5,5		1
USP	Gástrica - Pepsina e NaCl	1,2	1/100	2
MB and	Saliva - Mucina, uréia, Na ₂ HPO ₄ , CaCl ₂ , KCl, NaCl	5,5	1/160	5 s
SR	Gástrica - Pepsina e NaCl	1,5	1/2160	2
	Intestinal - NaHCO ₃	7,0	1/4770	4
DIN	Gástrica - Pepsina, mucina	2,0	1/15	2
	Intestinal - Tripsina, pancreatina e extrato de bile	7,5	1/50	6
SHIME	Gástrica - Pectina, Nutrilon plus, mucina, amido, cellobiose, glucose, proteose peptona e leite	5,2	1/2,5	3
	Intestinal - Pancreatina, bile bovina e NaHCO ₃	6,5	1/4	5
RIVM	Saliva - Mucina, amilase, uréia, ac. úrico, NaOH, NaCl, KCl, Na ₂ SO ₄ , NaSCN	6,5	1/15	5 min
	Gástrica - Pepsina, glucose, ac. glucorônico, glucoseamina, BSA, mucina	1,1	1,40	2
	Intestinal - Lipase, pancreatina, uréia, BSA e bile	5,5	1/100	2
TIM	Saliva - Não especificado	5,0	1/5	5 min
	Gástrica - Lipase, pepsina	2,0	1/30	1,5
	Intestinal - Pancreatina, extrato de bile, NaHCO ₃	7,2	1/50	6

¹Todos os testes são executados em temperatura controlada (37 °C), na proporção sólido:líquido (S/L) indicada. O último (TIM) é realizado em fluxo; SBET- Simple Extraction Bioaccessibility Test (OOMEN et al., 2002); PBET- Physiologically Based Extraction Test (RUBY et al., 1996); IVG - In vitro Gastrointestinal model (RODRIGUEZ et al., 1999); U.S.P - U.S. Pharmacopoeia gastric model (Hamel et al., 1998); MB and SR- Mass Balance and Soil Recapture (Hamel et al., 1999); DIN - Static gastrointestinal model (HACK; SELENKA, 1996); SHIME - Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystems of Infants (OOMEN et al., 2002); RIVM - In Vitro Digestion model (Oomen et al., 2002); TIM - Dynamic Gastrointestinal model (OOMEN et al., 2002).

*Fonte: Bosso, 2007

Elementos-traço e Qualidade de Produtos Alimentares

Embora a produção de alimentos tenha acompanhado o crescimento populacional, problemas de deficiência nutricional atingem quase metade da população mundial, especialmente mulheres grávidas, adolescentes e crianças. Conforme Moraes (2008), em extensa revisão sobre o assunto, isso se deve, em parte, ao melhoramento genético vegetal voltado para ganho em produtividade, sem a devida consideração pela melhoria da qualidade. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), as deficiências ocasionadas pela falta de Fe, I, Se, vitamina A e Zn são atualmente as que causam maior preocupação em relação à saúde humana, principalmente nos países em desenvolvimento. Conforme a OMS, mais de 2 bilhões de pessoas são anêmicas em decorrência da deficiência de Fe. Estima-se que um terço da população mundial vive em países considerados de alto risco em relação à deficiência de Zn, sendo sugerido que um quinto da população pode não estar ingerindo esse nutriente em quantidades suficientes. A principal razão para esses problemas é que a maioria das pessoas, especialmente nos países em desenvolvimento, consome dieta composta principalmente por alimentos de origem vegetal, e esses possuem teores geralmente baixos de Fe e Zn (em relação aos alimentos de origem animal). Além disso, a biodisponibilidade desses minerais nos alimentos vegetais é geralmente baixa. Assim, surge a necessidade de elaborar estratégias que possam promover aumentos significativos no conteúdo de micronutriente, e (ou) em sua biodisponibilidade.

Por outro lado, além da falta dos nutrientes (Fe e Zn), os contaminantes (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Se) são também um problema no que tange à segurança alimentar (toxidez). Os elementos, nutrientes ou contaminantes, uma vez absorvidos da solução do solo pelas plantas, podem ser translocados para partes comestíveis. Essa translocação não pode superar concentrações estabelecidas no "Codex alimentarius".

O Codex é um organismo internacional de gerenciamento de risco que desenvolve normas de segurança e qualidade alimentar. Essas normas são utilizadas pelos formuladores de políticas e reguladores dos países na construção de sistemas nacionais bem estruturados de controle para o abastecimento de alimentos com suficiente qualidade e segurança e a proteção da saúde dos consumidores nacionais. O envolvimento dos países no processo de definição das normas do Codex torna-se cada vez mais importante.

A Comissão do Codex Alimentarius (o “Codex”) foi criada em 1961/1963 pela FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) e a OMS para, em escala internacional, elaborar normas alimentares, diretrizes e recomendações para proteger a saúde dos consumidores e assegurar práticas equitativas no comércio de alimentos. Os padrões gerais para contaminantes e toxinas em alimentos estão referenciados no Codex alimentarius como “CODEX STAN 193”. Neste, consta que o Volume 1 do Codex Alimentarius define um contaminante como: “Qualquer substância acrescentada não intencionalmente ao alimento que está presente neste como resultado da produção (incluindo as operações efetuadas durante a colheita e o manejo e o trato sanitário animal), manufatura, processamento, preparação, tratamento, embalagem, transporte ou manuseio de tal alimento, ou como resultado de contaminação ambiental. O termo não inclui fragmentos de insetos, pêlos de roedores e outros materiais estranhos”. O estabelecimento de níveis máximos (MLs) nos produtos a serem analisados e para os quais esses níveis devem ser aplicados, necessitam ser claramente definidos. Em geral, são estabelecidos MLs sobre os produtos primários. Os MLs são expressos preferencialmente com base em seu peso fresco. Em alguns casos, no entanto, eles poderão ser expressos com base em seu peso seco. Para fins de contaminantes, a análise e, conseqüentemente, os limites máximos são feitos e estabelecidos a partir da parte comestível dos produtos colhidos (Tabela 9).

Tabela 9. Limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos e aditivos de alimentos indicados pela Anvisa¹ (Decreto n° 55871, Portaria n° 685) e Mercosul.

Produto	Elemento						
	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se
	----- mg kg ⁻¹ -----						
Gorduras Vegetais	0,1 ^{2,4}	-	-	-	-	-	-
Gorduras e emulsões refinadas	0,1 ²	-	-	-	-	0,1 ^{2,4}	-
Bebidas alcoólicas fermentadas	0,1 ^{2,4} 0,5 ³	0,50 ³	-	-	0,10 ³	-	-
Bebidas alcoólicas fermento-destilladas	0,1 ^{2,4} 0,2 ³	0,20 ³	-	-	3,0 ³	-	-
Cereais e produtos a base de cereais	1,0 ^{2,4}	-	-	-	-	0,50 ³	-
Leite	0,1 ^{2,4}	-	-	-	-	0,05 ^{2,3}	-
Produtos de cacau e derivados	1,0 ²	-	-	-	-	2,00 ³	-
Chá, mate, café e derivados	1,0 ^{2,4}	-	-	-	-	1,0 ^{3*}	-
Frutas, hortaliças e sementes oleaginosas in natura e industrializadas	-	-	-	-	-	0,2- 0,5 ³	-
Alimentos sólidos	-	-	-	-	-	-	0,3 ³
Alimentos líquidos	-	-	-	-	-	-	0,05 ³
Outros alimentos	1,0 ³	1,0 ³	-	-	5,0 ³	0,8 ³	-
Qualquer alimento	-	-	0,1 ³	-	-	-	-
PTWI**	0,015	0,007	-	0,005	-	0,025	-

¹ Valores baseados no Codex Alimentarius; ² Portaria n° 685, 25 de agosto de 1998; ³ Decreto n° 55871, março de 1965; ⁴ XXX Reunião ordinária do subgrupo de trabalho n° 3 "regulamentos técnicos e avaliação da conformidade"/comissão de alimentos/ ata 01/08 (O proponente do projeto foi indicado para ser membro desta comissão); * Industrializado; ** Provisional tolerable weekly intake - parâmetro utilizado para avaliar ETs com propriedades cumulativas ingeridos por alimentos. Seu valor representa a exposição humana semanal admissível a estes contaminantes associada ao consumo de alimentos, em µg/kg de massa corpórea.

O conceito de Segurança Alimentar está também inserido nesse contexto e implica, de acordo com a I Conferência Nacional de Segurança Alimentar, realizada em julho de 1994, no "acesso em

quantidade e qualidade de alimentos requeridos para a saudável reprodução do organismo humano e para uma existência digna”.

Existem três estratégias que podem ser utilizadas para melhorar o conteúdo nutricional de culturas e, conseqüentemente, da nutrição humana, sendo elas: (i) reduzir a concentração de antinutrientes, que inibem a biodisponibilidade de minerais e vitaminas; (ii) aumentar as concentrações de nutrientes e de compostos que promovam a biodisponibilidade; e (iii) aumentar a concentração de minerais e vitaminas (BOUIS et al., 2003). A terceira estratégia, através da biofortificação e uso de alimentos enriquecidos naturalmente durante a produção, é potencialmente muito atraente (HORTON et al., 2008). Decifrar os componentes moleculares e os processos fisiológicos que fundamentam a nutrição mineral de plantas – e seu posterior entendimento, visando ao aumento no conteúdo mineral de espécies agronomicamente importantes – tem sido o foco de estudo de vários pesquisadores (GRUSAK, 2002). A biofortificação visa complementar as intervenções em nutrição existentes e proporcionar uma maneira sustentável e de baixo custo para alcançar as populações com limitado acesso aos sistemas formais de mercado e saúde. Estratégias isoladas, ou em conjunto, podem ser usadas para a biofortificação, sendo exemplos: seleção de variedades que apresentam naturalmente maiores teores de minerais; vitaminas ou compostos promotores na parte comestível; manipulação genética por meio de transgenia e “práticas de manejo de adubação”.

Análise de Risco Envolvendo Elementos-traço em Fertilizantes e Corretivos Agrícolas e sua Relação com a Segurança Alimentar

Conforme abordado no item anterior, os padrões de qualidade de alimentos em nível mundial são ditados pelo Codex Alimentarius Commission, órgão criado em 1963 pela FAO e pela OMS para desenvolver normas alimentares, diretrizes e textos relacionados – tais como códigos de boas práticas –, no âmbito do Joint FAO / WHO

Food Standards Program. Os principais objetivos desse programa são proteger a saúde dos consumidores e assegurar práticas comerciais justas no comércio de alimentos, promoção e coordenação de todos os trabalhos realizados pelas normas alimentares internacionais, governamentais e não governamentais (www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp).

O uso da análise de risco para tratar da segurança alimentar no âmbito do Codex Alimentarius Commission derivou de recomendações advindas dos acordos envolvendo medidas sanitárias e fitossanitárias das negociações da Rodada Uruguai do GATT (1986-1994). A imposição dessas medidas visava proteger a saúde da população dos países envolvidos e significava, inclusive, a aplicação de restrições e barreiras comerciais. Alguns fatos relevantes envolvendo essa questão, mencionados no trabalho de Käferstein (2000), são apresentados abaixo:

- Conferência Conjunta FAO/WHO (Conference on Food Standards, Chemicals in Food and Food Trade - 1991), em acordo com a GATT: recomendou ao CODEX que incorporasse a avaliação de risco nas suas decisões.
- Codex - 19ª (1991) e 20ª (1993) sessões: concorda com a incorporação de princípios de avaliação de risco em seus procedimentos.
- Executive Committee (1994): recomenda à FAO e à OMS uma consultoria em Análise de Risco.
- WHO-HQ, Genebra, 13-17 de março de 1995: relatório do Joint FAO/WHO Expert Consultation sob o tema Application of Risk Analysis to Food Standard Issues (www.who.int/foodsafety/publications/micro/en/march1995.pdf).

A partir de 1995, o uso da Análise de Risco para tratar de segurança de alimentos passou a ser programa regular no âmbito da Organização Mundial de Saúde (www.who.int/foodsafety/micro/riskanalysis/en/).

Um exemplo de uso da análise de risco para tratar da segurança alimentar envolvendo elementos-traço na dieta pode ser visto no documento intitulado "COT Statement on Twelve Metals and Other Elements in the 2000 Total Diet Study", preparado por um comitê científico independente da Agência de Padrões Alimentares e do Departamento de Saúde do Reino Unido. No caso de crianças na faixa etária de 1,5 a 4,5 anos, esse estudo revelou, por exemplo, que a dieta contribuía com cerca de 13 % da ingestão diária aceitável de Pb ($3,6 \mu\text{g kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$) enquanto, no caso de Cd, esse percentual subia para ~ 56 % da ingestão diária aceitável ($1 \mu\text{g kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$; COT, 2003). Em trabalho similar, realizado previamente, foi verificado que a dieta contribuía com ~ 30 % da ingestão de Pb por crianças de 2 anos de idade, sendo o restante advindo de ingestão de poeira no ambiente doméstico, água e ar.

Nota-se que trabalhos dessa natureza são importantes para nortear ações de controle de tomadores de decisão no que diz respeito a limites aceitáveis de contaminantes – no caso em questão, os elementos-traço ou metais – em produtos agrícolas que compõem a dieta e mesmo nos insumos agropecuários usados na produção destes alimentos. No caso dos fertilizantes e corretivos agrícolas, são ainda incipientes estudos envolvendo essa questão.

Uma tentativa pioneira de utilizar a análise de risco para tratar da questão de elementos-traço em fertilizantes no Brasil foi feita a partir do trabalho de Guilherme e Marchi (2007). Essa publicação constituiu-se de uma tradução e adaptação do original intitulado Health Risk Evaluation of Select Metals in Inorganic Fertilizers Post Application preparado para o The Fertilizer Institute (TFI) (Weinberg Group Inc, 2000), ao qual foi acrescentado um estudo de caso envolvendo dados do Brasil. Trabalhos semelhantes haviam sido realizados anteriormente pela USEPA (1999) e pelo Departamento de Alimentos e Agricultura da Califórnia (CDFA, 1998).

O objetivo do estudo de Guilherme e Marchi (2007) foi demonstrar como o desenvolvimento de uma ferramenta de referência flexível baseada em risco poderia ser utilizada para se avaliar dados relativos à presença de elementos-traço em fertilizantes inorgânicos, no intuito de saber se a utilização desses produtos na agricultura representava ou não um risco à saúde humana. Entretanto, a base de dados utilizada no estudo não foi abrangente o suficiente para que se pudessem calcular valores de concentrações baseadas em risco (RBC) confiáveis para muitos metais. Há necessidade de se incrementar a base de dados principalmente com relação ao fator de absorção pela planta (PUF) e constante de partição (Kd). Com uma base de dados confiável, será possível definir valores de RBC que nortearão órgãos normativos na estipulação de valores de concentrações aceitáveis de ETs em fertilizantes e corretivos.

Conclusões

Nesta revisão são apresentados alguns fundamentos técnico-científicos relacionados aos elementos-traço e sua relação com a qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil. A legislação brasileira (IN nº27 do MAPA) é considerada segura, pois as concentrações baseadas em risco calculadas por esse procedimento superaram os valores estipulados por ela. Isso significa que as normas estipuladas na legislação são mais protetoras da saúde que as concentrações baseadas em risco. Entretanto, trabalhos usando essa metodologia para o cálculo de concentrações baseadas em risco, para as condições brasileiras, continuam sendo desenvolvidos e novos dados, que serão apresentados em congressos e reuniões específicas para a discussão desses assuntos, podem trazer sugestões que levem a mudanças e ao aperfeiçoamento da legislação.

Referências

- ABREU, C. A.; RAIJ, B. van; TANAKA, R. T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 1, p. 91-97, 1996.
- ABREU, C. A.; FERREIRA, M. E.; BORKERT, C. M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 123-150.
- ADRIANO, D. C.; WENZEL, W. W.; VANGRONSVELD, J.; BOLAN, N. S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, v. 122, p. 121-142, 2004.
- ALCARDE, J. C.; PONCHIO, C. O. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 3, n. 3, p. 173-178, set./dez. 1979.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soil. New York: John Wiley, 1990. 339 p.
- ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S. Gestão de biossólidos: situação e perspectivas. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSÓLIDOS DO MERCOSUL. 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p. 11-18.
- BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D.; HAJAR, A. S. M. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte /*Thlaspi caerulescens*/ J. & C. Presl (Brassicaceae). **New Phytologist**, v. 127, p. 61-68, 1994.
- BASTOS, A. R. R. ; CARVALHO, J. G.; FERREIRA, E. V. de O.; FARIA JUNIOR, L. A. Métodos de extração para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, v. 30, p. 1616-1622, 2007
- BASTOS, A. R. R.; CARVALHO, J. G. de ; LOPES, A. S.; ALCARDE, J. C. Métodos de extração para a quantificação de cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, p. 229-236, 2007.
- BENOIST, B.; McLEAN, E.; EGLI, I.; COGSWELL, M. Worldwide prevalence of anemia 1993-2005. World Health Organization, 40 p. 2008. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2008/9789241596657_eng.pdf>. Acesso em: 27 out. 2009.
- BERTON, R. S.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto em cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 187-192, maio/ago. 1989.
- BINDER, S.; SOKAL, D.; MAUGHAN, D. Estimating the amount of soil ingested by young children through tracer elements. **Archives of Environmental Health**, v. 41, p. 341-345, 1986.

BIZARRO, V. G.; MEURER, E.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, p. 247-250, 2008.

BIZARRO, V. G. **Teor e biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados**. 2007. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BOSSO, S. T. **Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização como fosfatos**. 2007. 139 f. Tese (Doutorado em Geociência) – Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

BOUIS, H. E.; CHASSY, B. M.; OCHANDA, J. O. Genetically modified food crops and their contribution to human nutrition and food quality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 191-209, 2003.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à Agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, Seção 1, p. 21, 5 de janeiro de 2004.

BRASIL. Instrução Normativa nº 24, de 20 de Junho de 2007. Reconhece os métodos constantes do anexo desta Instrução Normativa, conforme o art. 71 do anexo do Decreto nº 4954, de 14 de janeiro de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 21, Seção 1, p. 23, junho de 2007.

BRASIL. Instrução Normativa nº 27, de 05 de Junho de 2006. Dispõe fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, Seção 1, p.15, 09 de junho de 2006.

BROWN, G. E. Jr.; FOSTER, A. L.; OSTERGREN, E. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p. 3388-3395, 1999.

CALABRESE, E.; BARNES, R.; STANEK, E. J. How much soil do young children ingest: an epidemiologic study. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 10, p. 123-137, 1989.

CDFA. And the Heavy Metal Task Force. Development of risk-based concentrations for arsenic, cadmium, and lead in inorganic commercial fertilizers. Sacramento: Foster Wheeler Environmental Corporation, 1998.

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

CAMARGO, O. A. de; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. L. ; FURTINI NETO, A. E. ; GUILHERME, L. R. G. ; MARQUES, J. J. ; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 40, p. 361-367, 2005.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas do Estado de São Paulo. São Paulo, 2001. 232 p.

CHITOLINA, J. C.; SILVA, F. C. da; ABREU, M. F. de; PALMA, F. M. de S.; CARMO, J. B. do. **Decomposição da matéria orgânica de compostos de lixo urbano e posterior preparo de extratos nítrico-perclórico**. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2001. 12 p. (Embrapa Informática Agropecuária. Circular Técnica, 1).

CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.

COT statement on twelve metals and other elements in the 2000 total diet study. Committee on toxicity of chemicals in food, consumer products and the environment. 13 p. 2003. Disponível em: <<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/cotstatements2004metals.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2009.

DATTA, R.; MAKRIS, K. C.; SARKAR, D. Arsenic fractionation and bioaccessibility in two alkaline Texas soils incubated with sodium arsenate. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 52, p. 475-482, 2007.

DAVIES, D. J. A.; THORNTON, I.; WATT, J. M.; CULBARD, E. B.; HARVEY, P. G.; DELVES, H. T.; SHERLOCK, J. C.; SMART, G. A.; THOMAS, J. F. A.; QUINN, M. J. Lead intake and blood lead in two-year-old U. K. urban children. **Science of the Total Environment**, v. 90, p. 13-29, 1990.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. **Coletânea de tecnologias sobre dejetos de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves: Emater-RS, 2002. 31 p. (BIPERS, 14).

EPA. Acid digestion of sediment, sludge and soils. In: USEPA. (Ed.). **Test methods for evaluating soil waste SW-846**. Cincinnati: USEPA, 1986.

FERNANDES, F.; PIERRO, A. C.; YAMAMOTO, R. Y. Produção de fertilizantes por compostagem do lodo de esgoto gerado por estações de tratamento de esgotos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 28, n. 5, p. 567-574, 1993.

- GIMENO-GARCIA, E.; ABREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilisers and pesticide to rice farming soils. **Environmental Pollution**, London, v. 92, p. 19-25, 1996.
- GONÇALVES Jr, A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Argissolo Vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 3, p. 19-23, 2002.
- GLÓRIA, N. A. Uso agrônômico de resíduos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 195-212.
- GRUSAK, M. Enhancing mineral content in plant food products. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 21, n. 3S, p. 178S-183S, 2002.
- GRÜTTNER, H. D. In: MATTHEWS, P. (Ed). A global atlas of wastewater sludge and biosolids use and disposal. London: IAWQ, 1997. p. 43-46.
- GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. **Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação**. São Paulo: ANDA, 2007. v. 1. 154 p.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.
- GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação. 1. ed. São Paulo: ANDA, 2007. 154 p. Disponível em: <www.anda.org.br/publicacoes.aspx#lt>. Acesso em: 15 nov. 2008.
- GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E. A. (Ed.) **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. p. 209-228.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do solo**, Viçosa, v. 4, p. 345-390, 2005.
- GUYTON, A. C.; HALL, J. E. **Tratado de fisiologia médica**. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2006. 1264 p.
- HACK, A.; SELENKA, F. Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model. **Toxicology Letters**, v. 88, 1996, p. 199-210.
- HAMEL S. C. The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. **Journal Science Total Environmental**, p. 243-244, 1999.

HAMEL, S. C.; BUCKLEY, B.; LIOY, P. J. Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 358-362, 1998.

HAMELINK, J. L.; LANDRUM, P. F.; BERGMAN, H. L.; BENSON, W. H. **Bioavailability**: physical, chemical and biological interactions. Boca Raton: CRC Press, 1994. 234 p.

HORTON, S.; ALDERMAN, H.; RIVERA, J. A. **Hunger and malnutrition**. Copenhagen: Consensus, 2008. p. 32-33.

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

KÄFERSTEIN, F. K. **Risk analysis**: the new paradigm in food safety assurance. 2000. Disponível em: <www.foodrisk.org/downloads/JIFSAN_3_14_00.pps e em www.who.int/foodsafety/micro/riskanalysis/en/>. Acesso em: 15 nov. 2008.

LIGO, M. A. M.; TEDESCO, M. J.; SIMON, Z.; GIANELLO, C. Efeito do lodo ativado no sistema solo-planta-água-1º cultivo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 21., 1987, Campinas. **Resumos...** Campinas: SBCS, 1987. p. 112-113.

LIMA, G. J. M. M.; NONES, K. A influência da nutrição sobre o potencial poluente dos dejetos suínos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINÁRIOS ESPECIALISTAS EM SUÍNOS, 1999, Belo Horizonte, MG. **Anais...** Concórdia: EMBRAPA-CNPISA, p. 92-102, 1999.

LINDNER, E. A. **Diagnóstico da suinocultura e avicultura em Santa Catarina**. Florianópolis: FIESC-IEL, 1999. 1 CD-ROM.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil test zinc, iron manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 42, n. 3, p. 421-428, 1978.

MALAVOLTA, E.; MORAIS, M. F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, v.114, p.10-14, 2006. (Potafos. Encarte Técnico).

MARÇAL, W. S.; GOMES, G. P.; NASCIMENTO, M. R. L.; MORENO, A. M. Avaliação de fontes de fósforo para nutrição mineral de bovinos. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 70, p. 255-258, 2003.

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

McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.32, p.139-156, 2001.

McLAUGHLIN, M. J.; SINGH, B. R. **Cadmium in Soil and Plants**. Dordrecht: Kluwer, 1999. 269 p.

MORAES, M. F. Relação entre nutrição de plantas, qualidade de produtos agrícolas e saúde humana. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, v. 123, p. 21-23, 2008. (Potafos. Encarte Técnico).

NARDIN, G.; CHABRIER, J. P. Franche Compté region, city of Besançon. In: MATTHEWS, P. (Ed). **A global atlas of wastewater sludge and biosolids use and disposal**. London: IAWQ, p. 65-69, 1997.

NCR (National Research Council). **Bioavailability of contaminants in soils and sediments: processes, tools, and applications**. Committee on bioavailability of contaminants in soils and sediments. Washington, DC: National Academy Press, 2003. 240 p.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmiu, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2195-2207, 2008.

OOMEN, A. G.; HACK, A.; MINEKUS, M.; ZEIJDNER, E.; CORNELIS, S. C.; SCHOETERS, G.; VERSTRAETE, W.; VAN de WIELE, T.; WRAGG, J.; ROMPELBERG, C. J. M.; SIPS, A.; VAN WIJNEN, J. H. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 3326-3334, 2002.

OOMEN, A. G.; TOLLS, J.; SIPS, A. J.; GROTEN, J. P. In vitro intestinal lead uptake and transport in relation to speciation. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 44, p.116-124, 2003.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Application of risk analysis to food standards issues**, a Joint FAO/WHO Expert Consultation, Geneva, Switzerland, 13-17 March 1995. Disponível em: <<http://www.who.int/entity/foodsafety/publications/micro/en/march1995.pdf>>.

PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. A.; COSCIONE, A. R. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C. A.; RIBEIRO, W. C. (Ed.). **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006. p. 205-232.

POMBO, L. C. A.; TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. Descarte de lodo de curtume em solo podzólico vermelho-amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 23., 1989, Porto Alegre. **Resumos...** Porto Alegre: SBSC, 1989. p. 309.

RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A.; BETTIOL, W.; DYNIA, J. F. Efeito de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 583-594, 2006.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p. 555-576

RODRIGUEZ, R. R.; BASTA, N. T.; CASTEEL, S. W.; PACE, L. W. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 642-649, 1999.

ROUSSEAU, P. **Les métaux lourds dans les ordures enageres**: origines, formes, chimiques, teneures. Villeurbanne: LCPAE/ANRED/NAE, 1988. 123 p.

RUBY, M. V.; DAVIS, A.; LINK, T. E.; SCHOOF, R.; CHANEY, R. L.; FREEMAN, G. B.; BERGSTROM, P. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. **Environmental Science and Technology**. v. 27, 1993, n. 13, p. 2870-2877.

RUBY, M. V.; DAVIS, A.; SCHOOF, R.; EBERLE, S.; SELLSTONE, C. M. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 422-430, 1996.

SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 1999. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SEGANFREDO, M. A. Os dejetos de suínos são um fertilizante ou poluente do solo? **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v.16, n. 3, p.129-141, 1999.

SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; DYNIA, J. F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em Latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 353-364, 2006.

SILVA, F. C.; BERTON, R. S.; CHITOLINA, J. S.; BALLESTERO, S. D. **Recomendações técnicas para o uso agrícola do composto de lixo urbano no Estado de São Paulo**. Campinas: EMBRAPA-CNPq, 2002. 17 p. (EMBRAPA-CNPq. Circular Técnica, 3).

SILVA, F. C. **Uso agrônomo de lodo de esgoto**: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar. 1995.154 f. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade Federal de São Paulo, Piracicaba, 1995.

SIMON, Z.; TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. Long term land application of activated sludge from petrochemical wastewater treatment plant. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 24, n. 11, p. 19-31, 1992.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. p. 23-51.

USEPA. CFR – Part 503. Standards for the use and disposal of sewage sludge. **Federal Reg.**, Washington, DC, v. 58, p. 9387-9415, 1993.

USEPA. Estimating Risk from Contaminants Contained in Agricultural Fertilizers. Washington, DC.: Office of Solid Waste and Center for Environmental Analysis. 1999. Disponível em: <www.epa.gov/solidwaste/hazard/recycling/fertiliz/risk/report.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2008.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B**. 1998. Disponível: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em: 10 out. 2005.

VALADARES, J. M. A. S.; GAL, M.; MILGELGRIN, V.; PAGE, A. I. Some heavy metals in soils treated with sewage sludge, their effects on yield, and their uptake by plants. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, n. 1, p. 49-57, 1983.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, jul./set. 2002.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, abr./jun. 1999.

VANGRONSVELD, J.; MOCQUOT, B.; MENCH, M.; CLIJSTERS, H. Biomarqueurs du stress oxydant chez les végétaux. In: LAGADIC, L.; CAQUET, T.; AMIARD, J. C.; RAMADE, F. (Ed.). **Biomarqueurs en ecotoxicologie, aspects fondamentaux**. Paris: Masson, 1997. p. 165-178.

WEINBERG GROUP INC. **Health risk evaluation of select metals in inorganic fertilizers post application**. Washington, DC, 2000. 140 p. Disponível em: <www.aapfco.org/tfiRiskStd.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2008.

Trace Elements and its Relationship to the Quality of Fertilizers, Organic Residues and Limes in Brazil

Abstract

Trace Elements are generally present in inorganic fertilizers as by-products or contaminants. There are however some trace elements (e.g., Zn, Cu, Fe, and Mn) that are plant nutrients and are intentionally included in fertilizer formulations. It is acknowledged “a priori” that exposure to high levels of trace elements (nutrient or not) could pose a health risk to humans. Fertilizers, organic residues and limes are important to guarantee food production in enough amounts to supply population necessities. Nevertheless, how is the quality of these agricultural materials, when regarding to trace elements they may contain? Do they allow producing food of good quality? This document brings technical-scientific fundamentals which help to elucidate these questions. Risk Based Concentrations (RBCs) may be set to establish safe limits for trace elements in these materials. The methodology used to develop the RBCs is a back-calculation of health risks and is standard for a screening level risk evaluation. If the measured concentrations are below the RBC values, then there are negligible health risks. If the measured concentrations exceed the RBC values, then there may or may not be a health risk, and, a further, more in-depth evaluation is warranted.

Index terms: trace metals, heavy metals, food safety.