

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

THIAGO ASSIS RODRIGUES NOGUEIRA

**Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua transferência e
toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão**

Piracicaba

2012

THIAGO ASSIS RODRIGUES NOGUEIRA

Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão

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

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior

Coorientador: Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni

Piracicaba

2012

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Nogueira, Thiago Assis Rodrigues

Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão / Thiago Assis Rodrigues Nogueira; orientador Cassio Hamilton Abreu Junior. – – Piracicaba, 2012.

158 p.: il.

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

1. Nutrição de Plantas 2. Consumo de alimentos 3. Metais pesados 4. Poluição do solo 5. Alimentação humana I. Título.

CDU 614.778:631.453

Aos meus amados pais, Carlos dos Santos Nogueira e Maria José Assis Rodrigues, que me deram o exemplo do trabalho e da honestidade e, sobretudo, muito amor.

À minha querida avó Taita (in memoriam) que, embora a presença só consigo sentir no coração e no pensamento, sabe que nosso amor será para toda a eternidade. Sei que a senhora sempre guia e ilumina meu caminho. Amo-a sempre!

Aos tios Agostinho e Madalena e aos primos Breno e Gláucia, pelo incentivo aos estudos, apoio incondicional e, principalmente, por todo amor e carinho.

Aos Tios Carlão (in memoriam) e Taitinha, pelo amor, confiança e exemplo de luta e dedicação.

Aos tios Adriano e Aparecida e minha prima Môrhanha Stéphanny, por todo carinho e apoio nesta caminhada.

Ao tio Bráulio e família, por todo apoio durante esses anos de estudo e pesquisa.

Enfim, a toda minha família, pelo amor, confiança e apoio. Jamais alcançarei conquista maior do que vocês em minha vida.

OFEREÇO

Pelo amor, apoio, cumplicidade e por estar sempre presente em minha vida

À Ivana

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde e presença eterna ao meu lado.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), da Universidade de São Paulo, por meio do Programa de Pós-Graduação em Ciência, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior, pela confiança, orientação, apoio, incentivo e por toda sua amizade ao longo desses anos.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pelas orientações e sugestões que muito contribuíram neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eurípedes Malavolta (*in memoriam*), pelos ensinamentos e sugestões na elaboração do projeto de doutoramento enviado à FAPESP e pela oportunidade dada para ser, infelizmente, o último pós-graduando aceito sob sua orientação.

Aos professores Dr. Zhenli L. He e Dr. Steve P. McGrath, pela supervisão, amizade e pelas valiosas sugestões nos trabalhos realizados durante os estágios na University of Florida (USA) e no Rothamsted Research (UK).

Ao Prof. Dr. Marcos Omir Marques e ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo, da FCAV/Unesp, pelo apoio, incentivo e por toda amizade ao longo desses anos.

Ao meu orientador na graduação, Prof. Dr. Reginaldo Arruda Sampaio, por ter-me ensinado o caminho das pedras.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e importantes contribuições.

Em especial, quero agradecer aos professores Dr. Takashi Muraoka e Dr. Antonio E. Boaretto, ao amigo Prof. Dr. José Lavres Junior, às Biólogas Cleusa Pereira Cabral e Henriqueta Maria Gimenes Fernandes e à Sra. Suzi Manesco, pelo apoio, incentivo e por todos os excelentes momentos que compartilhamos ao longo do meu doutorado.

Aos professores, funcionários e colegas dos Laboratórios de Nutrição Mineral de Plantas (LNMP), Fertilidade do Solo e Química Analítica do CENA/USP, Laboratório de Química do Solo da ESALQ/USP, do Soil Science Department de Rothamsted Research e do Soil and Water Science Department da University of Florida (gostaria de mencionar o nome de todos, mais seria injusto caso eu me esquecesse de alguém), pelo apoio científico e na realização de diferentes etapas desta pesquisa.

Ao amigo Prof. Dr. Milton Ferreira de Moraes (UFPR), por sua colaboração na elaboração do projeto inicial, auxílio em diferentes etapas do meu doutorado e, principalmente, por ter contribuído para minha vinda para o CENA/USP.

Ao amigo Prof. Dr. Bruno Fernando Faria Pereira (UFAM), pelo apoio e incentivo.

À Profa. Dra. Adriana Pinheiro Martinelli, pela acessibilidade, atenção, apoio e incentivo ao longo do curso.

Ao Prof. Dr. Clístenes Williams Araujo do Nascimento da UFRPE, aos pesquisadores da Embrapa Meio Ambiente, Dra. Adriana Marlene Moreno Pires e Dr. Wagner Bettiol, e do Instituto Agrônomo de Campinas, Dra. Aline René Coscione, Dra. Cleide Aparecida de Abreu, Dr. Estevão Vicari Mellis, Dr. Heitor Cantarella, Dr. Otávio Antonio de Camargo e Dr. Ronaldo Severiano Berton, por todo incentivo e apoio em minha carreira científica.

Aos estagiários do LNMP, Camila e Saulo, em especial ao amigo André "Bruto", pela amizade, convívio e pelo inestimável apoio na condução desta pesquisa.

Ao pesquisador Dr. Felipe Alvarez Villanueva, pelo precioso auxílio nas atividades laboratoriais, em especial na determinação dos metais pelo ICP-MS.

Aos colegas de Pós-Graduação do CENA/USP, em especial ao grande amigo Flávio de Oliveira Leme (*hoje, eu acredito no sonho impossível*), por todos os momentos de convivência, aprendizado e companheirismo.

À Seção de Apoio Acadêmico e PG-CENA/USP, em especial à Alzira, Cláudia, Daiane, Fábio, Gilson, Neuda e Sônia Aparecida, pelo carinho, apoio e incentivo.

À Seção Técnica de Biblioteca do CENA/USP, especialmente à Marília Henyei, Adriana, Renata Fini, Raquel e Celso, pela indispensável colaboração na busca de artigos, cópias e revisão das normas da tese.

À Vera Lúcia e Adarlete Santiago, pela atenção e colaboração no envio/recebimento de cartas e processos.

À minha namorada Ivana e sua família, pelo amor, confiança e por todo carinho ao longo desses maravilhosos anos.

A todos os meus familiares, em especial aos tios Agostinho, Bráulio, Roberto e José Almino que, mesmo longe, foram incansáveis no estímulo e confiança depositada.

Aos familiares da Serra do Cipó, em especial à Antônia, Maria Fabíola e José Carlindo (*in memoriam*), pelo carinho e incentivo.

Ao amigo Daniel S. Alves e sua família, pelos longos anos de amizade.

Aos companheiros da Vigilância do CENA/USP: Ludmar, Rodrigo, Souza e tantos outros, pela atenção, muitos “cafezinhos” e prosas compartilhadas.

Ao Prof. Vitório Barato Neto, pela revisão gramatical, de acordo com as novas regras gramaticais da Academia Brasileira de Letras.

Ao Estado de São Paulo, particularmente às cidades de Jaboticabal e Piracicaba, nas quais tive o prazer de residir durante o curso de mestrado e doutorado e, com isso, aprender a admirar e respeitar. Como é sabido, tais cidades são consideradas polos regionais de desenvolvimento industrial e agrícola no Estado de São Paulo. Esse fato, aliado à riqueza cultural, povo acolhedor e excelência nas Universidades, contribuiu significativamente para o meu enriquecimento cultural e intelectual.

Não poderia deixar de agradecer ao meu Estado de coração, Minas Gerais, em especial à cidade de Montes Claros, por meio do Instituto de Ciências Agrárias da UFMG, local no qual ainda muito jovem tive a oportunidade de vivenciar os meus primeiros anos de iniciação científica durante o curso de Agronomia. E, não menos importante, pude conhecer pessoas maravilhosas que até hoje são especiais em minha vida.

Enfim, certo de que nenhuma conquista é obtida sozinha, quero deixar meus sinceros agradecimentos a todos que os participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

Obrigado por me ajudarem a tornar este sonho possível!!!

"Você tem que descobrir o que você ama. Isso é verdadeiro para o seu trabalho quanto para com as pessoas que você ama. Seu trabalho vai preencher uma parte grande da sua vida, e a única maneira de ficar realmente satisfeito é fazer o que você acredita ser um ótimo trabalho. E a única maneira de fazer um excelente trabalho é amar o que você faz..."

Parte do discurso de Steve Jobs (1955-2011) como paraninfo na Universidade de Stanford em 2005.

Homenagem à cidade de Piracicaba

*"Duvido alguém que não chore
Pela dor de uma saudade
Quero ver quem não chora
Quando ama de verdade
O rio de Piracicaba
Vai jogar água pra fora
Quando chegar a água
Dos olhos de alguém que chora..."*

Música: Rio de Lágrimas

Autoria: Tião Carreiro, Piraci e Lourival dos Santos

Piracicaba... sentirei saudades!!!

"Não adianta sonhar com sonho pequeno. É melhor sonhar grande, porque o tempo é o mesmo e o resultado muito melhor. Além disso, ame o que você faz e, devido a esse amor incondicional, acredite em sonhos impossíveis."

Parte do discurso do Neurocientista Miguel Nicolelis em aula inaugural do segundo semestre de 2009 na Universidade de Brasília.

RESUMO

NOGUEIRA, T.A.R. **Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão.** 2012. 158 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

O cádmio (Cd) é um elemento potencialmente tóxico para as plantas, animais e homens. O Cd é particularmente perigoso devido à sua mobilidade relativamente alta em solos e transferência para as plantas. Além disso, plantas que crescem em solos contaminados podem acumular Cd nos tecidos comestíveis em grandes quantidades sem qualquer sintoma visível de toxicidade. O Cd tem recebido atenção especial por sua associação com diversos problemas na saúde humana. Devido à crescente preocupação com a ingestão de Cd por alimentos, os riscos de sua entrada na cadeia alimentar precisam ser cuidadosamente considerados. Neste contexto, objetivou-se, com este estudo, avaliar a disponibilidade de Cd no solo, sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão, por meio de experimentos desenvolvidos em Latossolos com atributos contrastantes, contaminados com doses de Cd. Os experimentos foram desenvolvidos em casa de vegetação em Piracicaba–SP. Cultivaram-se plantas de alface, arroz e feijão em vasos de 3 dm³ preenchidos amostras de um Latossolo Vermelho Eutrófico e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico. Adotou-se o delineamento experimental em blocos ao acaso, em esquema fatorial 5x2, com três repetições. Os tratamentos corresponderam a: 0,0; 0,5; 1,3; 3,0 e 6,0 mg dm⁻³ de Cd, definidos com base nos valores orientadores de qualidade do solo para Cd estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, aplicados nos solos na forma de CdCl₂.H₂O. Os teores de Cd nos solos aumentaram linearmente em função das doses de Cd. Os extratores DTPA, Mehlich-1 e CaCl₂ foram eficientes na avaliação dos teores disponíveis de Cd nos solos. O Cd esteve mais associado a frações menos estáveis (trocável e matéria orgânica). O aumento das doses de Cd promoveu diminuição da produção de biomassa e o aumento nos teores e nas quantidades acumuladas desse elemento nas partes vegetais estudadas. Contudo, não foram observados outros sintomas de toxicidade nas plantas. Os teores e acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn, nas raízes, parte aérea, folhas e grãos, foram diferentemente influenciados pelas doses de Cd. A distribuição de Cd nas partes das plantas variou em função da cultura: alface = folhas > raiz > caule; arroz = raiz > parte aérea > grãos, e feijão = parte aérea > raiz > vagem > grãos. O teor de Cd nos grãos de feijão está abaixo do limite máximo estabelecido para o consumo humano conforme a legislação brasileira. Entretanto, a concentração de Cd nas folhas de alface e nos grãos de arroz ultrapassa tal limite quando o teor de Cd no solo está acima do valor de referência de qualidade proposto pela CETESB. O valor da ingestão diária de Cd pelo consumo de alface e feijão está dentro do valor provisório de ingestão diária tolerável (PTDI) sugerido pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura – FAO/WHO. No entanto, o valor da ingestão diária de Cd pelo consumo de arroz por adultos está acima do PTDI. Consequentemente, o consumo desse alimento poderá trazer riscos à saúde humana.

Palavras-chave: Extratores químicos. Ingestão diária. Metal pesado. Poluição do solo. Segurança alimentar.

ABSTRACT

NOGUEIRA, T.A.R. **Cadmium availability in Oxisols and its transfer and toxicity to lettuce, rice and bean crops**. 2012. 158 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

Cadmium (Cd) is potentially toxic element to plants, animals and humans. Cd is particularly dangerous due to its relatively high mobility in soils and transfer to plants. Moreover, plants growing in contaminated soils can accumulate Cd in edible tissues in large quantities without any visible signs. Cd has received considerable attention in view of its association with a number of human health problems. Due to increasing concern about the intake of Cd in foods, the risks of its potential entry in the food chain need to be carefully considered. The objective of this study was to evaluate the availability of Cd in soil, the uptake by plants and to estimate the daily intake of Cd from lettuce, rice and bean plants grown in Brazilian tropical soils. The experiment was carried out under greenhouse conditions in Piracicaba, state of São Paulo, Brazil. Lettuce, rice and bean plants were cultivated in pots filled with 3 dm³ of two Oxisols (Typic Hapludox and Rhodic Hapludox) using a randomized block design in a factorial scheme (5 x 2) with three replicates. The treatments consisted of: 0.0; 0.5; 1.3; 3.0 and 6.0 mg dm⁻³ rates of Cd (as CdCl₂), based on the guideline established by the Environmental Agency of the State of Sao Paulo – CETESB. Considering all the experiments it was found that the external loading of Cd linearly increased the concentration of Cd in both soils. DTPA, Mehlich-1 e CaCl₂ were effective in predicting soil Cd availability. The Cd distributions in both soils were strongly associated with exchangeable and organic matter fractions, which are characterized by instable chemical bonds. The application Cd rates decreased the plant biomass. However, the crops did not display any other symptoms of Cd toxicity or of deficiency in other nutrients which might be caused by the presence of Cd in the soil. Loadings of Cd to soil linearly or quadratically increased the concentration and accumulation of Cd in different parts of the plants. The concentration and accumulation of P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb and Zn in the root, shoot, leaves and grain were influenced differentially by Cd treatments. Cadmium distribution in different parts of the plants varied depending on the crop: lettuce = leaves > root > stem, rice = root > shoot > grains, and bean = shoot > root > pod > grain. Cadmium concentration in bean remained below the threshold for human consumption established by Brazilian legislation. However, lettuce and rice Cd concentration in edible parts exceeded the acceptable limit when the soil Cd concentration is above the quality reference value proposed by CETESB. Daily intakes of Cd from lettuce and bean plants grown in both Oxisols are within the provisional tolerable daily intake (PTDI) of Cd determined by the Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO/WHO. However, the daily intake of Cd from rice for adults is above the PTDI. Consequently, the consumption of this food can pose risks to human health.

Keywords: Chemical extractants. Daily intake. Heavy metal. Soil pollution. Food safety.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática das reações que controlam o teor de metais presentes na solução do solo. Adaptada de Mattigod et al. (1981) 30
- Figura 2 – Teores total (—) e semitotal (---) de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface (a), arroz (b) e feijão (c). ** – Significativo a 1 % de probabilidade 63
- Figura 3 – Teores disponíveis de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) extraídos por DTPA (a), Mehlich-1 (b) e CaCl_2 (c) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface. ** – Significativo a 1 % de probabilidade 65
- Figura 4 – Teores disponíveis de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) extraídos por DTPA (a), Mehlich-1 (b) e CaCl_2 (c) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de arroz. ** – Significativo a 1 % de probabilidade 66
- Figura 5 – Teores disponíveis de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) extraídos por DTPA (a), Mehlich-1 (b) e CaCl_2 (c) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de feijão. ** – Significativo a 1 % de probabilidade 67
- Figura 6 – Percentagem de Cd disponível no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) obtido pelos extratores por DTPA (■), Mehlich-1 (□) e CaCl_2 (▒) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface, arroz e feijão 71
- Figura 7 – Frações de Cd obtidas por meio de extração sequencial em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface. ** – Significativo a 1% de probabilidade. ^{NS} - Não significativo 72

Figura 8 – Distribuição de formas de Cd em relação à soma total desse metal em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface.....74

Figura 9 – Frações de Cd obtidas por meio de extração sequencial em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de arroz. ** e ^{NS} – Significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente ...75

Figura 10 – Distribuição de formas de Cd em relação à soma total desse metal em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de arroz76

Figura 11 – Frações de Cd obtidas por meio de extração sequencial em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de feijão. ** – Significativo a 1% de probabilidade77

Figura 12 – Distribuição de formas de Cd em relação à soma total desse metal em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de feijão.....78

Figura 13 – Matéria fresca do caule (a) e das folhas (b) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5 % de probabilidade e não significativo, respectivamente81

Figura 14 – Matéria seca da raiz (a), do caule (b) e das folhas (c) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** e * – Significativo a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente82

Figura 15 – Produção de matéria seca da raiz (a), parte aérea (b) e grãos (c) de plantas de arroz em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** e ^{NS} – Significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente .. 83

Figura 16 – Produção de matéria seca da raiz (a), parte aérea (b), vagem (c) e grãos (d) de plantas de feijão em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente ... 84

Figura 17 – Teor de Cd nas raízes (a), caule (b) e folhas (c = matéria seca; d = matéria fresca) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade..... 102

Figura 18 – Teor de Cd nas raízes (a), parte aérea (b) e grãos de plantas de arroz em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade 103

Figura 19 – Teor de Cd na raiz (a), parte aérea (b), vagem (c) e grãos (d) de plantas de feijão em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade 104

Figura 20 – Acúmulo de Cd nas raízes (a), caule (b) e folhas (c) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade 111

Figura 21 – Acúmulo de Cd nas raízes (a), parte aérea (b) e grãos (c) de plantas de arroz de terras altas em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade 112

Figura 22 – Acúmulo de Cd na raiz (a), parte aérea (b), vagem (c) e grãos (d) de plantas de feijão em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** e * - Significativo a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente	113
Figura 23 – Distribuição percentual de Cd em partes de plantas de alface cultivadas em Latossolos contaminados com Cd.....	116
Figura 24 – Distribuição percentual de Cd em partes de plantas de arroz de terras altas cultivadas em Latossolos contaminados com Cd	117
Figura 25 – Distribuição percentual de Cd em partes de plantas de feijão cultivadas em Latossolos contaminados com Cd.....	118
Figura 26 – Estimativa da ingestão diária de Cd em função do consumo de alface, dos valores orientadores da CETESB e dos solos estudados [LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (■); LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico (■)] em relação ao limite aceitável de ingestão diária de Cd (----) sugerido pela WHO (2010b), para uma criança de 32 kg e uma pessoa adulta de 70 kg	119
Figura 27 – Estimativa da ingestão diária de Cd em função do consumo de arroz, dos valores orientadores da CETESB e dos solos estudados [LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (■); LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico (■)] em relação ao limite aceitável de ingestão diária de Cd (----) sugerido pela WHO (2010b), para uma criança de 32 kg e uma pessoa adulta de 70 kg	120
Figura 28 – Estimativa da ingestão diária de Cd em função do consumo de feijão, dos valores orientadores da CETESB e dos solos estudados [LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (■); LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico (■)] em relação ao limite aceitável de ingestão diária de Cd (----) sugerido pela WHO (2010b), para uma criança de 32 kg e uma pessoa adulta de 70 kg.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teores médios naturais de alguns metais pesados nos principais tipos de rochas e na solução do solo	27
Tabela 2 – Teores de alguns metais pesados em fertilizantes minerais e corretivos	28
Tabela 3 – Concentrações de metais pesados em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura	28
Tabela 4 – Teores de metais pesados adicionados em solos agrícolas da Dinamarca por diferentes produtos e deposição atmosférica	29
Tabela 5 – Valores orientadores de alguns metais pesados em solos do Estado de São Paulo	44
Tabela 6 – Atributos químicos ⁽¹⁾ e físicos ⁽²⁾ das amostras dos solos utilizados nos experimentos	47
Tabela 7 – Teores de óxidos e índice Ki e Kr das amostras dos solos utilizados nos experimentos	48
Tabela 8 – Procedimento detalhado da extração sequencial ⁽¹⁾ das formas de Cd no solo	57
Tabela 9 – Teores de Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em materiais de referência certificados ⁽¹⁾ de amostras de material vegetal (SRM 1515, 1547 e 1568a, após a extração com HNO ₃ + HClO ₄ ⁽²⁾ , de amostras de solo (SRM 2710 e 2709a), após digestão com HNO ₃ + HCl ⁽³⁾ , com quantificação por ICP-MS	60
Tabela 10 – Teores de P, Ca, Mg e K em materiais de referência certificados em amostras de material vegetal, teores desses elementos determinados após a extração com HNO ₃ + HClO ₄ ⁽¹⁾ , quantificação por ICP-MS	61
Tabela 11 – Teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg ⁻¹) em partes de plantas de alface em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado.....	91

Tabela 12 – Acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (μg por planta) em partes de plantas de alface em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado	92
Tabela 13 – Teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (mg kg^{-1}) em partes de plantas de arroz em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado	93
Tabela 14 – Acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (μg por planta) em partes de plantas de arroz em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado	94
Tabela 15 – Teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg^{-1}) em partes de plantas de feijão em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado	95
Tabela 16 – Acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (μg por planta) em de partes plantas de feijão em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado	96
Tabela 17 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre os teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg^{-1}) em partes de plantas de alface e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado	97
Tabela 18 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre as quantidades acumuladas de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (μg por planta) em partes de plantas de alface e as doses de Cd aplicadas (mg dm^{-3}) em cada solo estudado	97
Tabela 19 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre os teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (mg kg^{-1}) em partes de plantas de arroz de terras altas e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado	98
Tabela 20 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre as quantidades acumuladas de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (μg por planta) em partes de plantas de arroz de terras altas e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado	99
Tabela 21 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre os teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg^{-1}) em	

partes de plantas de feijão e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado..... 100

Tabela 22 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre as quantidades acumuladas de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (μg por planta) em partes de plantas de feijão e as doses de Cd aplicadas (mg dm^{-3}) em cada solo estudado 101

Tabela 23 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre as frações de Cd, os teores de Cd extraíveis, total e semitotal, nas amostras de solo (mg dm^{-3}), e as quantidades acumuladas (μg por planta) desse elemento em partes de plantas de alface cultivadas em solos contaminados com Cd 126

Tabela 24 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre as frações de Cd, os teores de Cd extraíveis, total e semitotal, nas amostras de solo (mg dm^{-3}), e as quantidades acumuladas (μg por planta) desse elemento em partes de plantas de arroz cultivadas em solos contaminados com Cd 126

Tabela 25 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre as frações de Cd, os teores de Cd extraíveis, total e semitotal, nas amostras de solo (mg dm^{-3}), e as quantidades acumuladas (μg por planta) desse elemento em partes de plantas de feijão cultivadas em solos contaminados com Cd 126

Tabela 26 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre os acúmulos de Cd e os acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn, em partes de plantas de alface cultivadas em solos contaminados com Cd 127

Tabela 27 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre os acúmulos de Cd e os acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn, em partes de plantas de arroz cultivadas em solos contaminados com Cd 128

Tabela 28 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre os acúmulos de Cd e os acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn, em partes de plantas de feijão cultivadas em solos contaminados com Cd..... 128

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
1 INTRODUÇÃO	19
2 HIPÓTESES	21
3 OBJETIVOS	21
3.1 Objetivo geral	21
3.2 Objetivos específicos	21
4 REVISÃO DE LITERATURA	23
4.1 O papel do solo na qualidade do ambiente e na segurança alimentar	23
4.2 Metais pesados	25
4.2.1 Definição	25
4.2.2 Origem dos metais no solo	26
4.2.3 Dinâmica dos metais pesados no solo	29
4.2.4 Avaliação da disponibilidade de metais pesados no solo.....	31
4.3 Cádmio	33
4.3.1 Preocupação ambiental e fontes antrópicas.....	33
4.3.2 Disponibilidade no solo.....	34
4.3.3 Efeitos tóxicos na saúde humana.....	36
4.3.4 Toxicidade e mecanismos de tolerância em espécies vegetais	37
4.3.5 Exposição, ingestão humana e legislação.....	40
5 MATERIAL E MÉTODOS	46
5.1 Local dos experimentos, plantas e solos.....	46
5.1.1 Caracterização química e física das amostras de solo	47
5.2 Instalação e desenvolvimento dos experimentos	50
5.3 Amostragem, preparo e análise química das plantas.....	51
5.4 Estimativa da ingestão diária de cádmio	53
5.5 Amostragem, preparo e análise química das amostras de terra	53
5.5.1 Teor total de cádmio.....	53
5.5.2 Teor semitotal de cádmio	54

5.5.3 Teores fitodisponíveis de cádmio.....	55
5.5.3.1 Extratores químicos	55
5.5.3.2 Extração sequencial.....	55
5.6 Controle da qualidade analítica	56
5.7 Delineamento experimental e análises estatísticas	58
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1 Taxas de recuperação de nutrientes e metais pesados em amostras NIST	59
6.2 Efeitos dos tratamentos no teor de Cd nos Latossolos.....	61
6.2.1 Teor total e semitotal de Cd nas amostras de solo	61
6.2.2 Teor disponível de Cd.....	64
6.2.3 Extração sequencial.....	72
6.3 Efeitos dos tratamentos nas plantas de alface, arroz e feijão	80
6.3.1 Produção de matéria seca e/ou fresca e nutrição das culturas	80
6.3.2 Teor e limite máximo de Cd nas partes comestíveis.....	101
6.3.3 Acúmulo e estimativa de ingestão diária de Cd	110
6.4 Correlações	125
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	130
8 CONCLUSÕES	133
REFERÊNCIAS	134
APÊNDICE	157

1 INTRODUÇÃO

Como consequência do aumento da população mundial, poderá haver escassez de alimentos e problemas na economia. Para suprir essa demanda, o ser humano deve implementar uma economia ecologicamente viável e ambientalmente sustentável. Atualmente, essa população já ultrapassa os sete bilhões de pessoas. É inegável que se trata de um contingente bastante numeroso que necessita de habitação, alimento, água, entre muitas outras coisas.

Os aumentos atuais e futuros na produção de alimentos são devidos ao uso de tecnologias de cultivo baseadas no uso de fertilizantes minerais e/ou orgânicos, defensivos, irrigação e outros, que, por vezes, são adotados de forma indiscriminada, podendo causar sérios riscos ecológicos mediante a transferência de poluentes para o ambiente. Dentre esses poluentes, destacam-se os metais pesados, principalmente em virtude do potencial de contaminação dos solos e transferência ao homem pela absorção e transporte desses elementos nas plantas, causando, com isso, riscos à segurança alimentar.

O cádmio (Cd) é um metal pesado que, além de ser considerado um dos metais mais tóxicos para as plantas, animais e homens, tem apresentado as taxas mais expressivas de aumento de concentração no ambiente, nas últimas décadas, razão pela qual existem considerações especiais nos manuais das agências de proteção ambiental a seu respeito. As principais preocupações em relação à adição de Cd nos solos são: entrada na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos.

O Cd está fortemente associado com problemas na saúde humana. Este fato pode ser explicado devido ao elevado potencial de mobilidade que apresenta no solo e nas plantas em relação aos demais metais. Após ser absorvido pelas raízes e transportado para partes comestíveis das plantas, o Cd pode causar sérios riscos de contaminação na cadeia alimentar. A exposição ao Cd nos humanos ocorre geralmente por meio de duas fontes principais: a primeira é por via oral (por água e ingestão de alimentos contaminados), e a segunda por inalação. Os fumantes são os mais expostos ao Cd porque os cigarros contêm elevada concentração desse elemento.

Em relação à toxicidade de Cd em seres humanos, o excesso desse elemento provoca, principalmente, lesões renais, esqueléticas e pulmonares. O Cd é também classificado como um carcinogênico humano.

Embora pesquisadores tenham demonstrado o elevado potencial fitotóxico do Cd em algumas culturas, o acúmulo de Cd pode ocorrer sem que haja manifestação de sintomas de toxicidade e prejuízo na produção das culturas, porém, poderá interferir na qualidade dos alimentos.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, o consumo de vegetais e cereais tem contribuído com a maior parte da ingestão humana de Cd. Pesquisadores de diversos países vêm realizando estudos no sentido de quantificar a ingestão de Cd por alimentos em função do consumo humano. Todavia, no Brasil, ainda são poucos os trabalhos que abordam os problemas relacionados com a ingestão diária de Cd por produtos agrícolas. Ressalta-se a importância desses estudos, a fim de evitar possíveis entradas desse elemento na cadeia alimentar, além de servir como diretriz para a regulamentação de limites máximos permissíveis por legislações de alimentos.

Em relação ao uso dos solos, há grande preocupação com as áreas contaminadas com Cd. O principal aspecto refere-se à falta de detalhamento e reavaliação dos atuais valores orientadores de qualidade dos solos. Dessa forma, atualmente, para se avaliar a extensão da contaminação de uma área, é comum comparar os teores de Cd encontrados em um solo com aqueles obtidos em condições naturais (com mínima perturbação antrópica). Todavia, no Brasil, as agências de proteção ambiental utilizam valores de Cd encontrados em referências bibliográficas internacionais que, por terem sido gerados a partir de condições distintas das da região tropical, podem levar a incorretas estimativas de riscos ambientais.

Diante deste cenário, para evitar a entrada de Cd na cadeia alimentar, torna-se fundamental reavaliar e monitorar os limites desse elemento em solos e alimentos, evitando, assim, possíveis contaminações ambientais e riscos à saúde humana.

2 HIPÓTESES

(a) Os extratores químicos utilizados são eficientes para simular a absorção de Cd pelas culturas, porém diferem-se quanto à capacidade de extração de Cd;

(b) A disponibilidade de Cd é menor em solos com maior teor de argila, matéria orgânica, CTC e óxidos de Fe, Al e Mn;

(c) As culturas de alface, arroz e feijão comportam-se de maneira distinta em relação à absorção e distribuição de Cd, e na tolerância à toxicidade desse elemento;

(d) O aumento do acúmulo de Cd pelas culturas reduz a absorção de outros elementos;

(e) O valor de prevenção de Cd no solo, estabelecido pela CETESB, e o limite máximo de Cd, em alimentos preconizado pela ANVISA, são pouco restritivos e levam em consideração valores únicos de Cd para diferentes tipos de solo e produtos alimentícios, permitindo, com isso, a entrada desse elemento na cadeia alimentar.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a disponibilidade de Cd no solo, sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão, por meio de experimentos desenvolvidos em Latossolos com atributos químicos e físicos contrastantes, contaminados intencionalmente com doses de Cd.

3.2 Objetivos específicos

(a) Determinar o teor total e semitotal de Cd nas amostras de terra coletadas antes do cultivo das plantas de alface, arroz e feijão;

(b) Determinar os teores disponíveis de Cd nas amostras de terra coletadas antes do cultivo das plantas, por meio dos extratores químicos CaCl_2 , DTPA e Mehlich-1;

(c) Avaliar as formas de Cd nas amostras de terra coletadas antes do cultivo das plantas, por meio de extração sequencial, com as seguintes frações: solúvel em água, trocável (BaCl_2), ligado à matéria orgânica (NaClO a pH 8,5), ligado a óxidos e argilas (oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico a pH 3,0) e residual (diferença entre o teor total de Cd e a soma das demais frações);

(d) Avaliar a produção de matéria seca e/ou fresca nas partes (raiz, parte aérea, vagem e/ou folhas e grãos) das plantas de alface, arroz e feijão;

(e) Determinar os teores e os acúmulos de Cd nas partes analisadas das plantas;

(f) Calcular a ingestão diária de Cd para estimar os riscos à saúde humana;

(g) Avaliar os efeitos das doses de Cd na absorção de P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn nas partes vegetais analisadas;

(h) Correlacionar os teores de Cd no solo obtidos pelos métodos químicos estudados e o acúmulo desse elemento nas partes das plantas;

(i) Correlacionar a quantidade de Cd acumulada nas diferentes partes vegetais analisadas com os acúmulos de P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn nestes mesmos tecidos.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 O papel do solo na qualidade do ambiente e na segurança alimentar

Conforme estimativas da Organização das Nações Unidas (ONU), em outubro de 2011, a população mundial chegou à marca de sete bilhões de habitantes. Em 2050, este número deve ultrapassar dez bilhões. Conseqüentemente, constata-se a necessidade do aumento na produção mundial de alimentos.

Produzir alimentos em quantidade suficiente e com qualidade para atender ao crescimento populacional mundial sempre foi um dos maiores desafios da humanidade. Afinal, estamos falando de segurança alimentar. Essa questão configura-se de especial interesse, principalmente para as próximas décadas, dado o crescente aumento do poder aquisitivo da população de países emergentes, sem contar a carência generalizada de alimento em grandes partes das nações subdesenvolvidas (LOPES, 2011).

A população mundial tem crescido a uma taxa histórica de 1,8% desde 1950. Paralelamente, a produção de cereais manteve o mesmo ritmo do crescimento populacional, aumentou de 275 kg por pessoa nos anos 50 a 370 kg nos anos 80. A demanda global por alimentos pode facilmente duplicar no período de 1990-2030, com um aumento de duas vezes e meia a três nos países mais pobres (DAILY et al., 1998). Segundo estudos e estimativas da Organização Mundial para a Alimentação e Agricultura (FAO), a produção mundial de alimentos, que era de 2 bilhões de toneladas em 1990, quando a população mundial era de 5,2 bilhões de habitantes, deverá passar para 4 bilhões de toneladas no ano de 2025, quando a população mundial deverá ser de 8,3 bilhões de habitantes (LOPES et al., 2010).

E o solo, qual o seu papel diante deste cenário? Do ponto de vista agrônômico, o solo é definido como um material mineral e/ou orgânico, não consolidado na superfície da terra, servindo como meio natural para crescimento e desenvolvimento das plantas. Sua formação é influenciada por fatores genéticos e ambientais do material de origem, pelo clima (incluindo efeitos de umidade e temperatura) e pela ação de macrorganismos e de microrganismos, além da topografia, resultando em diferentes tipos de solos, com propriedades e características físicas, químicas, mineralógicas, biológicas e morfológicas peculiares (CURI et al., 1993).

Em escala global, o uso do solo para fins agrícolas tem sido uma prática bem-sucedida. A agricultura moderna vem satisfazendo uma demanda crescente de alimentos durante a última metade do século XX. O rendimento de grãos básicos, como trigo e arroz, aumentou enormemente, diminuindo, em parte, a fome crônica existente. Esse impulso na produção de alimentos deveu-se, principalmente, a avanços científicos e a inovações tecnológicas, incluindo o desenvolvimento de novas variedades de plantas, o uso de fertilizantes e agrotóxicos, e o crescimento de grandes infraestruturas de irrigação (GLIESSMAN, 2005).

Entretanto, para manter a corrente produção per capita de 300 kg ano⁻¹ de cereais, haverá necessidade de dobrar o consumo anual global de fertilizantes até 2030, para aproximadamente 260 milhões de toneladas (AYOUB, 1999). As perspectivas de aumento da produção agropecuária brasileira para 2018/2019, em comparação com as produções observadas em 2007/2008, indicam a necessidade de considerável aumento da demanda de fertilizantes minerais. Tem-se que a expectativa de que o consumo de N, P₂O₅ e K₂O em 2020 aumente em cerca de 1,6 vezes em relação ao consumo de 2009 (LOPES et al., 2010). O uso de práticas adequadas de manejo das culturas, as técnicas de melhoramento vegetal e a adubação contribuíram para uma economia de 80 milhões de hectares (LOPES; GUILHERME, 2007), sendo a prática da adubação responsável por 25 a 50% dessa área.

Por outro lado, a prática de adubar o solo, visando a elevar a produtividade das culturas, pode conduzir ao manejo inadequado do solo, provocando danos irreparáveis e ocasionando sua contaminação e/ou poluição⁽¹⁾. Exemplo disso trata-se do manejo não apropriado de defensivos, de fertilizantes, de água de irrigação de baixa qualidade e a disposição indiscriminada de materiais como os lodos de esgoto industriais e urbanos, águas residuárias e resíduos de indústria de beneficiamento químico, que podem provocar o acúmulo de substâncias que sejam tóxicas às plantas e, ao entrar na cadeia alimentar, tornam-se perigosas aos animais e ao homem. Em virtude dessas relações e de sua importância no ecossistema, o solo ocupa papel de destaque no controle da qualidade ambiental e na segurança alimentar. Se esse controle será de boa ou de má qualidade, dependerá muito da

⁽¹⁾ Utiliza-se o termo "contaminação" quando ocorre o aumento das concentrações do contaminante em relação às concentrações naturais, enquanto se utiliza o termo "poluição", quando esses aumentos de concentração prejudicam o ambiente (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

maneira como serão entendidas e manejadas as reservas edáficas (CAMARGO et al., 2006).

Devido à poluição ocasionar o decréscimo da funcionalidade do solo, é imprescindível que os solos sejam tratados cuidadosamente de modo a aumentar a sua sustentabilidade para as futuras gerações (SOARES, 2004).

O solo é um componente muito específico da biosfera, agindo não apenas como depósito de contaminantes, mas também como tampão natural, controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota. O papel mais importante do solo está em sua produtividade, que é essencial para a sobrevivência dos seres humanos. Portanto, a manutenção das funções ecológica e agrícola do solo é responsabilidade da humanidade (ABREU JUNIOR et al., 2009). Um dos fatores que podem causar riscos à segurança alimentar e limitar o uso do solo para fins produtivos é a presença de metais pesados.

4.2 Metais pesados

4.2.1 Definição

Metais são definidos como sendo os elementos químicos dotados de alta condutividade térmica e elétrica, apresentando ainda brilho característico (CANTO, 1996). Na Química, o termo metal é utilizado com base no tipo de distribuição eletrônica, ou a configuração eletrônica, dos elementos químicos. Essa configuração eletrônica indica a predisposição de um elemento em participar de um mesmo tipo de ligação química, o que significa que eles apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes (ESCOSTEGUY, 2004).

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais, que possuem número atômico maior que 20 ou massa específica maior que 5 g cm^{-3} (MALAVOLTA, 2006). Essa definição tem sido considerada inadequada, pois inclui elementos não metálicos, como, por exemplo, o arsênio ou o flúor (DUFFUS, 2002). Entretanto, ainda está sendo muito utilizada em trabalhos acadêmicos.

Conforme Kiehl (2004), há autores que adotam a densidade $4,5 \text{ g cm}^{-3}$ como limite entre metais leves e pesados. Entretanto, segundo este mesmo autor, tanto metais leves como pesados têm representantes capazes de gerar toxicidade. De

acordo com Duffus (2002), essas definições de "metais pesados" baseadas na densidade atômica têm sido modificadas por vários autores. Além disso, o fato de um elemento ser classificado como metal pesado, não significa que seja, necessariamente, tóxico em qualquer concentração, pois alguns deles, como Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, são nutrientes de planta e de seres humanos.

Appenroth (2010) descreve que o termo "metal pesado", definido principalmente pela massa específica dos metais e toxicidade das substâncias, não é aceitável e é inconsistente no uso. Porém, por ser amplamente utilizado, é praticamente impossível eliminá-lo. Além disso, as plantas não têm habilidade para sentir as propriedades físicas dos metais, como, por exemplo, a densidade. Dessa forma, este mesmo autor sugere que seja criada uma nova definição para o termo baseado em três subgrupos que foram detalhadamente descritos em seu trabalho. Estes subgrupos formariam os grupos de metais pesados para serem utilizados na área de "ciência das plantas".

Outras denominações, tais como "metais tóxicos", também são usadas, embora esta não seja apropriada, uma vez que todos os elementos podem causar toxicidade quando presentes em excesso. Por outro lado, alguns desses metais são essenciais e benéficos, quando em concentrações adequadas, para o crescimento das plantas, animais ou ambos, embora, quando em altas concentrações, exerçam efeitos tóxicos (ALLOWAY, 1995). O termo "elementos potencialmente tóxicos" também tem sido utilizado por alguns pesquisadores (ABREU JUNIOR et al., 2009; ABREU JUNIOR; NOGUEIRA, 2010; DUVAL et al., 20011).

Os termos, "*elementos traço*" ou "*metal-traço*", são usados como sinônimos, embora, à luz da Química Analítica Quantitativa, também sejam inadequados, uma vez que o qualitativo "traço" designa concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela mais avançada técnica instrumental disponível (SOARES, 2004). Nesta tese, optou-se por utilizar o termo "*metal pesado*" ou o próprio nome do analito.

4.2.2 Origem dos metais no solo

Quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser classificados como: (i) *litogênicos* – metais oriundos de fontes geológicas (material de origem); (ii) *pedogênicos* – metais advindos de fontes litogênicas, mas modificados devido aos

processos de formação do solo, e (iii) *antropogênicos* – metais depositados sobre e/ou dentro dos solos resultantes de atividades exercidas pelo homem (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Em solos que não sofreram perturbação antrópica, a fonte principal de adição de metais ao solo é o material de origem, cuja contribuição depende dos fatores que regulam os processos pedogenéticos. Com isso, quanto mais intemperizado o solo, menor será a influência do material de origem sobre os teores de metais (ZHANG et al., 2002).

Os níveis naturais (“*background levels*”) de metais no solo dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu e, principalmente, dos constituintes minerais do material de origem (Tabela 1).

Tabela 1 – Teores médios naturais de alguns metais pesados nos principais tipos de rochas e na solução do solo

Elemento	Crosta terrestre	Rochas ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo
		Ultramáficas	Máficas	Graníticas	Carbonatos	Arenitos	Folhelhos	
		mg kg ⁻¹						mmol L ⁻¹
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22	0,04
Cr	100	2980	200	4	11	35	90	0,01
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	0,005
Zn	75	58	100	52	20	30	120	0,08
Ba	500	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptada de Wolt (1994), Alloway (1995) e Pais e Benton Jones Jr. (1997)

Em geral, as concentrações são muito baixas e encontram-se em formas não prontamente disponíveis para as plantas e os organismos vivos (RESENDE et al., 1997). Na solução da maioria dos solos, a concentração de metais é muito baixa, da ordem de 1 a 1.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, em alguns casos, abaixo de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nestas condições, o elemento tende a ser retido no solo por adsorção, principalmente na forma não trocável (McBRIDE, 1989).

Embora a presença desses metais seja generalizada nos solos em condições naturais, as atividades humanas acabam, de alguma forma, adicionando ao solo materiais que contêm esses elementos, os quais podem atingir concentrações muito elevadas, que comprometem a qualidade do ecossistema. Fontes antropogênicas, incluindo emissões industriais, efluentes, lodo de esgoto, fertilizantes, condicionadores de solo e pesticidas, podem contribuir para o aumento da

concentração de metais nos solos (ADRIANO, 2001; CAMARGO et al., 2001; SILVEIRA, 2002). Nas Tabelas 2, 3 e 4, podem-se verificar exemplos das concentrações médias existentes em algumas das fontes antropogênicas citadas anteriormente.

Partículas cósmicas depositadas (Tabela 4) na Terra também são mencionadas como fonte de metais (MELO; MELO; MELO, 2004; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Tabela 2 – Teores de alguns metais pesados em fertilizantes minerais e corretivos

Produto	Cd	Cr	Pb
Sulfato de amônio	0,8	-	4,1
Superfosfato triplo	1,7	-	-
Termofosfato magnésiano	5	9	67
Fosfato Carolina do Norte	47	-	-
Fosfato de Arad	17	-	-
Cloreto de potássio	0,4	-	10
Formulações NPK	3 – 15	0,4 – 1,6	38 – 275
Calcários	2,3 – 3,2	0,1 – 0,6	23 – 28
Pó de aciaria	130	6.000	24.000
Pó de forno de aciaria elétrica	118	-	26.100
Pó de forno elétrico	104	-	13.088
Fritas	0 - 272	-	0 - 25200

Fonte: Malavolta et al. (2006)

Tabela 3 – Concentrações de metais pesados em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura

Elemento	Lodo de esgoto	Fertilizante		Calcário	Esterco	Pesticida
		Fosfatado	Nitrogenado			
mg kg ⁻¹						
Bário	150-4.000	200	-	120-250	270	-
Cádmio	2-1.500	0,1-170	0,05	0,04-0,1	0,3-0,8	-
Crômio	20-40.600	66-245	3-19	10-15	5,2-55	-
Chumbo	50-3.000	7-225	2-1.450	20-1.250	6,6-3.500	60
Níquel	16-5.300	7-38	7-38	10-20	7,8-30	-
Zinco	700-49.000	50-1.450	1-42	10-450	15-250	1,3-25

Fonte: Kabata-Pendias e Pendias (2001)

Tabela 4 – Teores de metais pesados adicionados em solos agrícolas da Dinamarca por diferentes produtos e deposição atmosférica

Fonte	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Lodo de esgoto	2	65	50	96	1900
Fertilizante (P ₂ O ₅)	0,25	3,3	0,61	0,26	4,3
Esterco	1,9	11	21	3,8	820
Composto ⁽¹⁾	3,8	98	150	350	1200
Calagem	0,6	<1	4	<3	13
Irrigação	0,04	0,6	3,3	1	21
Emissão de tratores	0,009	0,009	2,7	0,13	0,11
Deposição atmosférica	0,15	10	7	12	4

Fonte: Kabata-Pendias e Mukherjee (2007). ⁽¹⁾Resíduo sólido municipal

A maior parte dos resíduos urbanos, tais como os compostos ou formas brutas de lixo, lodo de esgoto e águas residuárias, são ricos em metais pesados e encontram seu destino final em aterros sanitários ou diretamente no solo. O risco de contaminação devido ao potencial movimento destes elementos nos solos deve ser considerado quando esses resíduos são aplicados, e o entendimento do comportamento desses metais no ambiente é fundamental para prever as possíveis consequências dessa prática no ecossistema. Assim, com a utilização desses materiais, pode-se potencializar o acúmulo de metais pesados, possibilitando a contaminação do solo e possível transferência para as plantas.

4.2.3 Dinâmica dos metais pesados no solo

A dinâmica dos metais pesados no solo é governada por uma série de reações químicas que ajudam a determinar os riscos ambientais a eles associados (Figura 1).

O conhecimento das reações que regem o comportamento dos metais pesados no solo é essencial para avaliar os impactos que estes podem provocar no ambiente. As principais reações químicas são: adsorção na superfície das argilas; complexação com ácidos húmicos, fúlvicos, ligantes orgânicos e inorgânicos; precipitação com carbonatos, hidróxidos, óxidos, sulfetos; oxidação e redução. O equilíbrio químico destas reações influencia a partição de metais na fase líquida e sólida do solo e é responsável pela mobilidade e biodisponibilidade dos metais no sistema (SILVEIRA, 2002).

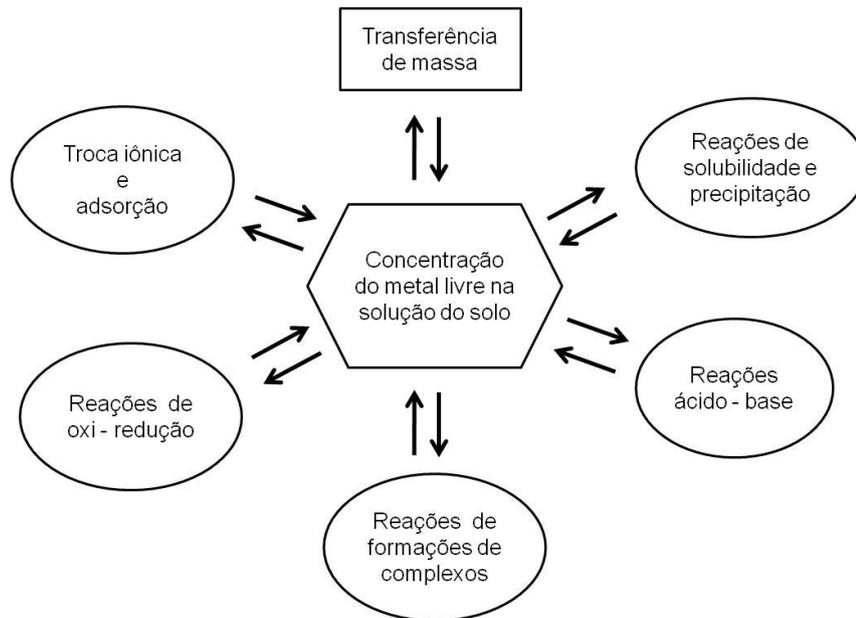


Figura 1 – Representação esquemática das reações que controlam o teor de metais presentes na solução do solo. Adaptada de Mattigod et al. (1981)

O comportamento dos metais no solo é complicado por interagirem, resultando em novos compostos ou por serem encontrados em variadas formas. Assim, por exemplo, na fase sólida do solo, encontram-se metais no complexo de troca, em locais de adsorção específica, adsorvidos ou ocluídos nos sesquióxidos, fixados nos minerais de argila, imobilizados (como componente de resíduos orgânicos), incorporados nos microrganismos ou como quelados em matéria orgânica humificada, precipitados ou coprecipitados com óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, na constituição dos minerais primários e das rochas. Na fase líquida (solução do solo), encontram-se na forma iônica, na forma de complexos ligados a materiais orgânicos ou minerais e em solução ou precipitados (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A formação de complexos metálicos com compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, diminui a disponibilidade e toxicidade de metais pesados para as plantas e reduz sua mobilidade no solo (PIGOZZO, 2003). Além disso, a capacidade de retenção de metais pesados do solo é dinâmica e pode ser alterada pelo manejo, sendo que os principais fatores responsáveis pelo aumento da capacidade de retenção do solo, são o aumento da matéria orgânica e o aumento do pH. A textura do solo também é fator importante no controle da disponibilidade de metais às plantas (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

A mobilidade de diferentes metais pode ser aproximadamente expressa pela razão da quantidade dissolvida pela quantidade ligada de cada metal em relação ao pH. De acordo com esta interpretação e com o conceito de hidrólise de íons metálicos, a mobilidade dos metais pesados em solos ácidos decresce na seguinte ordem: $\text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ (SINGH; STEINNES, 1994).

4.2.4 Avaliação da disponibilidade de metais pesados no solo

A absorção dos metais pesados pelas plantas ocorre a partir da solução do solo, permitindo inferir que o teor total do elemento no solo não pode ser empregado como um indicativo da disponibilidade. Para isso, vêm sendo avaliados diversos extratores químicos, cuja eficiência é atribuída de acordo com o grau de correlação entre quantidades extraídas do solo e quantidades absorvidas pelas plantas (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007). A aplicação dos procedimentos de extração a solos poluídos ou naturalmente contaminados está focada principalmente na disponibilidade potencial e na mobilidade do poluente (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Métodos de extração simples, que usam sais neutros (CaCl_2), extratores ácidos (Mehlich-1; Mehlich-3) e agentes quelantes ou complexantes (DTPA; EDTA), têm sido muito utilizados para determinar a disponibilidade de metais nos solos (CARIDAD-CANCELA et al., 2005; CUNHA et al., 2008; GUERRA, 2011). Todavia, existem grandes dificuldades para a definição de um extrator multielementar que inclua vários metais pesados e que, ao mesmo tempo, seja eficiente para diagnosticar sua disponibilidade às várias espécies vegetais cultivadas em vários tipos de solos (OLIVEIRA; MATIAZZO, 2001).

Métodos de extração sequencial de metais pesados também têm sido utilizados para avaliar as formas disponíveis desses elementos em sedimentos e/ou solos (TESSIER et al., 1979; SHUMAN, 1985; MILLER et al., 1986; MANN; RITCHIE, 1993; ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005; SILVEIRA et al., 2006; COSTA et al., 2007; SILVA; VITTI, 2008). Essas técnicas variam no número das frações extraídas, bem como na ordem e tipo de extrator utilizado. Os procedimentos de fracionamento não são, ainda, padronizados, e cada pesquisador utiliza seu próprio esquema ou modificações de outros (SHUMAN, 1985). As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, a dinâmica dos metais e as transformações

entre as diferentes formas químicas em solos poluídos ou agricultáveis (MILLER et al., 1986).

Um esquema largamente utilizado por pesquisadores é o procedimento desenvolvido por Tessier et al. (1979), no qual os metais são avaliados nas fases trocável (MgCl_2 a pH 7,0), ligados a carbonatos (NaOAc/HOAc a pH 5,0), ligados aos óxidos de Fe e de Mn ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ em 250 g L^{-1} de ácido acético a pH 2,0), ligados à matéria orgânica ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ a pH 2,0 e, em seguida, NH_4OAc) e residual (HF/HClO_4). Mann e Ritchie (1993) empregaram o seguinte método de extração fracionada para Cd, em amostras de solos: solúvel (KCl); trocável (BaCl_2); ligados à matéria orgânica (NaClO a pH 8,5); ligados aos óxidos e argila (oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico a pH 3,0); e residual ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ e HCl 6 mol L^{-1}). Considerando as características de solos desenvolvidos sob clima tropical, tal método apresenta as seguintes vantagens: substituição do extrator MgCl_2 e eliminação da forma ligada ao carbonato. O BaCl_2 , usado em uma concentração menor, $0,1$ em vez de 1 mol L^{-1} , diminui os riscos de precipitação dos metais com o ânion cloreto; inversão da ordem de extração das formas ligadas aos óxidos e à matéria orgânica, conforme proposto por Miller et al. (1986), e substituição do extrator H_2O_2 por NaClO , segundo Shuman (1985). O NaClO , comparativamente a H_2O_2 , é mais eficiente na oxidação da matéria orgânica (GIBBS, 1973) e não ataca os óxidos de Mn (MILLER et al., 1986).

Os metais pesados podem expressar seu potencial poluente diretamente sobre os organismos do solo, pela disponibilidade às plantas, pela contaminação de águas superficiais, via erosão do solo, e das águas subsuperficiais, por sua movimentação vertical e descendente no perfil do substrato (LOGAN; CHANEY, 1983; LEVINE et al., 1989). Além disso, o aumento da disponibilidade e da absorção pelas plantas pode comprometer o ambiente, mediante sua introdução na cadeia alimentar, inclusive com possibilidade de contaminação humana e animal, quando aplicado em doses elevadas e sem critérios que assegurem baixo impacto ambiental (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005; GOMES et al., 2006).

4.3 Cádmi

4.3.1 Preocupação ambiental e fontes antrópicas

Os elementos que mais preocupam quanto à poluição ambiental são: arsênio⁽²⁾ (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), crômio (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn), devido ao uso intenso, toxicidade e distribuição desses metais (TILLER, 1989). Dentre esses, o Cd é considerado o principal contaminante ambiental (CHEN; KAO, 1995). Isso está relacionado à sua relativa mobilidade no solo e nas espécies vegetais (McLAUGHLIN; SINGH, 1999; HASAN et al., 2009; MONTEIRO et al., 2009), bem como pela sua elevada toxicidade às plantas, aos animais e ao homem (PEREIRA et al., 2011).

Além disso, o Cd é particularmente perigoso porque as plantas que crescem em solos contaminados podem absorver e acumular Cd em tecidos comestíveis, em grandes quantidades, sem qualquer sinal visível, assim, introduzindo o metal na dieta humana (McBRIDE, 2003). Portanto, conhecer o destino desse metal no solo e sua transferência para as culturas é essencial para a avaliação do impacto negativo provocado.

O Cd existe na crosta terrestre em baixas concentrações, com teor médio variando de 0,1 a 0,2 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Entretanto, é o elemento que tem apresentado as mais expressivas taxas de aumento no ambiente, nas duas últimas décadas (SPOSITO, 2008). Isto pode estar relacionado à intensificação do inadequado destino de produtos no ambiente, pela indústria e pela população, as quais pouco primaram pelo uso racional dos recursos naturais, uma vez que a ocorrência do Cd está na exploração e no beneficiamento de outros metais como Zn e Pb (BOON; SOLTANPOUR, 1992; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001); na produção de tintas, pilhas e baterias (ADRIANO, 2001); nos combustíveis e lubrificantes (OLSEN, 1972); nos fungicidas (LAGERWERFF, 1972); nos resíduos industriais e urbanos (ALLOWAY, 1995); nos corretivos (AMARAL SOBRINHO et al., 1992) e nos fertilizantes (McLAUGHLIN et al., 1996), principalmente os fosfatados (KIRKHAM, 2006; BIZARRO; MEURER; TATSCH, 2008). Estima-se que mais de 90% do Cd presente no ambiente são provenientes dessas fontes antrópicas (PAN

⁽²⁾ O arsênio não é realmente um metal, mas um metaloide ou semimetal, já que suas propriedades são intermediárias entre a dos metais e a dos não metais (TILLER, 1989).

et al., 2010). Estes produtos, se manejados ou dispostos inadequadamente, podem provocar danos ao ambiente, incluindo-se a microbiota do solo, plantas, animais e homem.

Em relação aos demais metais pesados, o Cd é considerado o elemento mais perigoso, devido ao seu comportamento químico no solo e à habilidade das plantas e dos animais em acumulá-lo (KIRKHAM, 2006), razão pela qual, usualmente, existem considerações especiais nos manuais das agências de proteção ambiental a seu respeito (CETESB, 2001; 2005; CONAMA, 2009).

4.3.2 Disponibilidade no solo

A disponibilidade do Cd depende de sua concentração na solução do solo, a qual, por sua vez, depende da liberação deste elemento adsorvido pelos coloides. A adsorção de Cd nos coloides do solo, em ordem de importância, é influenciada principalmente pelo: pH da solução do solo; capacidade de troca de cátions; teor de matéria orgânica; teor de argila; potencial redox e presença de outros metais no sistema solo (ALLOWAY, 1995; ALLEONI et al., 2005; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; SPOSITO, 2008). No solo, a maior parte do Cd (55-90%) apresenta-se livre em solução como Cd^{2+} (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Independentemente do tipo de solo ou fonte de contaminação, a maior parte do Cd encontra-se altamente disponível nos solos (STERCKEMAN et al., 2009), razão pela qual o Cd é considerado um elemento que apresenta relativa mobilidade no perfil dos solos, em comparação com outros metais (KIM; KIM, 2001).

No solo, o Cd é fortemente associado ao Zn em sua geoquímica, embora tenha maior afinidade com o S, apresentando, inclusive, maior mobilidade que o Zn quando em ambientes ácidos. O fator determinante do teor de Cd no solo, em condições naturais, é a composição química das rochas de origem. Durante os processos de intemperização das rochas, o Cd segue prontamente para a solução do solo e, embora ocorra na forma de cátion Cd^{2+} , também podem ser formados vários complexos iônicos como $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$ e $Cd(OH)_4^{2-}$, complexos orgânicos e quelados (MELO, 2002). Contudo, o estado de valência mais preocupante do Cd no ambiente natural é o 2^+ , e os principais fatores que controlam a mobilidade do íon Cd^{2+} são o pH e o potencial de oxidação. Sob condições de forte oxidação, o Cd integra a composição de minerais (CdO e

CdCO₃), sendo prontamente acumulado na forma de fosfato (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

A granulometria do solo é um fator importante no controle da disponibilidade de Cd às plantas. Conforme Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009), as partículas mais finas têm concentrações mais elevadas de metal pesado, graças à maior área superficial específica e à maior quantidade de cargas negativas na superfície. Ainda segundo estes mesmos autores, o aumento do teor de metais com a diminuição do diâmetro das frações do solo indica que o comportamento dos metais é governado por processos de adsorção. Assim, os minerais silicatados da fração argila, a matéria orgânica e os óxidos de Fe e de Al retêm (adsorvem) mais os metais (QIAN et al., 1996). Entretanto, pesquisas desenvolvidas com solos brasileiros contrastantes (especialmente quanto à textura) evidenciaram resultados opostos a essas informações.

Com o intuito de avaliar os efeitos da aplicação de doses de Cd (2; 4; 8 e 16 mg kg⁻¹) em cinco espécies vegetais (alface, coentro, espinafre, rúcula e salsa), Guerra (2011) selecionou amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média-arenosa e um Neossolo Quartzarênico textura arenosa, verificando que a quantidade de Cd disponível, extraída por Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA, ácidos orgânicos e valor L, não diferiu em relação aos solos estudados.

Melo et al. (2011), estudando os efeitos da aplicação de doses de Cd (0,65; 1,3; 2,6; 5,2 e 10,4 mg kg⁻¹) na disponibilidade desse elemento em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico textura argilosa, com teores relativamente elevados de óxidos de Fe e de Al e de um Neossolo Quartzarênico, verificaram que os teores de Cd extraídos por DTPA foram semelhantes entre os solos estudados e que a maior parte do Cd aplicado aos solos se encontrava disponível. Cabe ressaltar que estas duas pesquisas foram realizadas em vaso, nas quais as doses de Cd foram aplicadas por meio de reagentes químicos de elevada solubilidade (cloreto e nitrato de cádmio), o que pode explicar o fato de não ter sido constatado diferença na disponibilidade do Cd nos solos.

A preocupação com o Cd dá-se pelo seu potencial fitotóxico e nocividade aos seres vivos, pois devido a suas características químicas, tem grande potencial de mobilidade no solo e pode difundir-se nos diversos níveis da cadeia alimentar, causando sérios riscos à saúde humana (CHANG et al., 1997; PIERANGELI et al., 2007; HASAN et al., 2009).

4.3.3 Efeitos tóxicos na saúde humana

Estudos sobre os efeitos tóxicos do Cd na saúde humana foram muito estimulados a partir da década de 1970 (McLAUGHLIN; SINGH, 1999). Este fato está relacionado com a principal catástrofe envolvendo a exposição de seres humanos ao Cd, resultando em uma doença conhecida como "itai-itai". Essa doença ocorreu no Japão e foi provocada pela ingestão de arroz e água potável contaminados com Cd advindo de rejeitos de mineração. O principal sintoma observado era dor intensa nos ossos (resultado da desmineralização óssea, osteoporose, provocada pela substituição do cálcio nos ossos), daí o nome "itai-itai" que, em japonês, quer dizer "dói-dói" (PAN et al., 2010).

O excesso de Cd provoca, principalmente, lesões renais, esqueléticas e pulmonares (FAVANO, 1998). Porém, outros efeitos negativos também foram evidenciados no fígado, nos vasos sanguíneos, nos sistemas reprodutivo, imunológico, nervoso, endócrino e cardiovascular, além de potenciais tipos de câncer de pâncreas, pulmão, próstata e rim (McLAUGHLIN; PARKER; CLARKE, 1999; SCHWARTZ; REIS, 2000; WAISBERG et al., 2003; MALAVOLTA, 2006; BENBRAHIM-TALLAA et al., 2007; WHO, 2010a).

Assim, verifica-se que as patologias geradas pelo Cd nos seres humanos são bem variadas e dependem da forma de exposição desse elemento. Neste sentido, o cigarro tem sido relatado como uma importante fonte de exposição ao Cd (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Isso se deve ao fato de as plantas de tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) acumularem naturalmente concentrações relativamente elevadas de Cd em suas folhas ($1-3 \text{ mg kg}^{-1}$) (RYAN; PAHREN; LUCAS, 1982). A carga corporal de Cd no organismo de indivíduos fumantes é o dobro daquela dos não fumantes, sendo que a média diária de exposição de fumantes ao Cd oscila entre 1 e 3 μg (McELROY et al., 2006; NAVARRO SILVERA; ROHAN, 2007). Entretanto, o consumo de alimentos contaminados tem sido mencionado como a principal via de entrada de Cd na dieta humana de não fumantes, contribuindo com aproximadamente 90% dessa exposição (YAHNG; LEE, 2009).

Plantas que crescem em solos contaminados por Cd não podem prevenir a absorção, mas somente restringi-la, acumulando, assim, este metal em seus tecidos (PETERSON; GIRLING, 1981). Além disso, a quantidade e a distribuição de Cd nas plantas cultivadas em solo contaminado dependem da espécie cultivada

(TSADILAS et al., 2005). Entretanto, ocorre enorme variação na absorção e na acumulação não apenas entre espécies, mas também entre cultivares, como demonstrado por Ishikawa et al. (2005) nas culturas de arroz e soja, por Liu et al. (2005; 2007) e Moraes (2009) em arroz e por Silva (2011) em feijão. Assim, a seleção de plantas que acumulam menos Cd na parte comestível é uma das medidas mitigadoras da entrada desse elemento na cadeia alimentar (YU et al., 2006; GRANT et al., 2008).

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2010a) também listou diversas medidas para reduzir a exposição ocupacional e ambiental ao Cd, como: (i) proibir o fumo em locais públicos; (ii) reduzir tanto quanto for possível as entradas de Cd no sistema solo-planta-água-atmosfera, particularmente em águas superficiais a partir de mineração e fundição, incineração de resíduos, aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas e utilização de adubos fosfatados contendo Cd; (iii) desenvolver técnicas para a disposição segura de resíduos e efluentes contendo Cd; (iv) promover medidas eficazes para aumentar a reciclagem de Cd e para restringir usos não recicláveis; (v) melhorar as condições de trabalho na indústria de fundição e divulgação de informações sobre o uso adequado de fertilizantes (que, por vezes, contêm elevados níveis de Cd); e (vi) aumentar a conscientização global sobre a importância de minimizar descargas de resíduos de Cd.

4.3.4 Toxicidade e mecanismos de tolerância em espécies vegetais

O Cd é muito conhecido pelo seu elevado potencial de toxicidade às plantas (GUSSARSON et al., 1996; YANG et al., 1996). Malavolta (2006) descreve que valores de Cd entre 10 e 95 mg kg⁻¹ são considerados tóxicos para algumas culturas. Este autor apresenta níveis (mg kg⁻¹) tóxicos de Cd nas folhas de algumas culturas, como: alface (10-95); feijão (5); milho (25-150); soja (4-6); tomate (25-90), e trigo (18-43). Em revisão mais recente, concentrações de 5 a 10 µg g⁻¹ de Cd (matéria seca) nas folhas foram consideradas tóxicas para a maioria das espécies vegetais (LUX et al., 2011).

A sintomatologia visual da toxicidade de Cd caracteriza-se por apresentar folhas encarquilhadas e enroladas com margens pardas, clorose, pecíolos e nervuras avermelhadas, raízes pardas e curtas, murchamento e redução de

crescimento das plantas (MALAVOLTA, 2006; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; GUIMARÃES et al., 2008).

Um dos sintomas típicos visíveis da toxicidade ao Cd é a clorose foliar (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Silva (2011) atribuiu a redução da concentração de clorofila como o principal fator responsável pelo surgimento de clorose em cultivares de feijão. Diminuição nos conteúdos de clorofila é relatada como efeito tóxico do Cd sobre as plantas (KÜPPER et al., 2007). Esse elemento altera as taxas de absorção líquida de CO₂, a transpiração, a eficiência do uso de água e a condutância estomática (PEREIRA, 2006). Assim, os efeitos deletérios do Cd sobre a clorofila e sobre o desenvolvimento do cloroplasto influenciam negativamente o processo fotossintético (PRASAD, 1995). Outras espécies, como: soja (OLIVEIRA; OLIVA; CAMBRAIA, 1994), arroz (CHIEN et al., 2001), milho e girassol (PRITSA; FOTIADIS; LOLAS, 2008), também apresentaram redução na concentração de clorofila decorrente dos efeitos tóxicos desse metal.

Outras possíveis causas da clorose foliar em plantas submetidas ao excesso de Cd são: competição do Cd com o ferro por sítios de absorção na membrana plasmática (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007) ou com magnésio (KURDZIEL; PRASAD; STRZALKA, 2004), podendo, neste caso, afetar potencialmente a estabilidade das clorofilas; pode provocar a deficiência de fósforo ou reduzir o transporte de manganês (GODBOLD; HUTTERMAN, 1985). A presença de Cd pode afetar, também, a absorção, o transporte e o uso de cálcio e potássio (DAS; SAMANTARAY; ROUT, 1997), bem como de cobre, cloro, selênio e zinco (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Diversos autores evidenciaram que os níveis tóxicos de Cd podem também: alterar as funções dos estômatos, transporte de elétrons, Ciclo de Calvin e provocar desordens na estrutura dos grana e na síntese de clorofila (BARCELÓ et al., 1988; SHAW et al., 2004); afetar a fosforilação oxidativa nas mitocôndrias (KESSELER; BRAND, 1995); reduzir a taxa de fotossíntese e provocar alterações tanto enzimáticas quanto metabólicas (FORNAZIER et al., 2002; PRASAD, 2008; MONTEIRO et al., 2009); inibir a divisão celular e alterar os cromossomos (DAS; SAMANTARAY; ROUT, 1997); ligar-se a grupos sulfidril (SH) de enzimas e proteínas por ligações dissulfeto, inibindo suas atividades (LAGRIFFOUL et al., 1998). Pode ainda, reduzir e comprometer a germinação de sementes em função da redução das α e β amilases que comprometem a respiração (CHUGH; SAWHNEY,

1996), resultando na inibição do crescimento do eixo embrionário e da radícula (SHAW et al., 2004). Guimarães et al. (2008) descreveram, detalhadamente, essas e outras alterações ocorridas nas plantas em função da toxicidade do Cd.

Efeitos negativos do Cd em microrganismos do solo também têm sido reportados na literatura (SINGH; McLAUGHLIN, 1999; VIG et al., 2003; CHOI, 2009).

A toxicidade de Cd tem provocado redução da produção de matéria seca (raiz, parte aérea, folhas e/ou grãos) de plantas de alface (MALGORZATA; ASP, 2001; CORRÊA et al., 2006; KUKIER et al., 2010; PEREIRA et al., 2011), feijão (NASCIMENTO; PEREIRA, 1997; CARVALHO, 2006; PEREIRA, 2006; SILVA, 2011), arroz (PEREIRA et al., 2011) e de outras culturas. Porém, genótipos distintos respondem diferentemente quanto à diminuição da produção de biomassa. E as condições de crescimento das plantas e as propriedades químicas e físicas do solo também são fatores que influenciam na maior ou menor toxicidade de Cd às culturas (LI et al., 2005; CARVALHO, 2006; MELO, 2011).

As espécies vegetais podem apresentar diferentes mecanismos de tolerância em resposta ao excesso de Cd e outros metais, incluindo a redução do transporte através da membrana, exclusão, formação de peptídios ricos em grupos tiólicos (fitoquelatinas e metalotioneínas), quelação por ácidos orgânicos e aminoácidos, e compartimentalização do metal em estruturas subcelulares. Todos esses processos foram muito bem descritos por alguns autores (SANTOS; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2006; GUIMARÃES et al., 2008; MENDOZA-CÓZATL et al., 2011).

Outro mecanismo de defesa desenvolvido pelas plantas para tolerância à exposição ao Cd e outros metais é a produção de um sistema oxidante de defesa, que inclui componentes de baixa massa molecular, como glutatona, ascorbato, carotenoides e α -tocoferol e um sistema de enzimas antioxidantes capazes de remover, neutralizar ou limpar radicais livres e que inclui a superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e glutatona redutase (GR), entre outros (SCANDALIOS, 1993; GRATÃO et al., 2005).

Assim, o estudo da atividade enzimática serve como um critério de avaliação da fitotoxicidade de metais pesados em plantas (SCANDALIOS, 1993). Uma vez sabendo-se a via preferencial de desintoxicação destes metais em plantas, pode-se, eventualmente, traçar estratégias de estudo e melhoramento genético, como, por exemplo, a manipulação de enzimas que possam condicionar tanto sensibilidade como tolerância a metais em diferentes cultivares. Em todos esses casos, o

parâmetro bioquímico a ser analisado poderia ser relativo aos níveis de atividade de enzimas antioxidantes, como CAT, SOD e GR, além de outras, como as enzimas do metabolismo do nitrogênio, a glutamina sintase e o glutamato sintetase (GRATÃO, 2003).

4.3.5 Exposição, ingestão humana e legislação

A exposição dos humanos ao Cd ocorre geralmente por meio de duas fontes principais: a primeira é por via oral (por água e ingestão de alimentos contaminados), e a segunda por inalação (ROMAN et al., 2002; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Assim, os fumantes são os mais expostos ao Cd via inalação devido aos elevados teores desse elemento no cigarro (STEPHENS; CALDER, 2005; TSADILAS et al., 2005), o que deveria ser seriamente considerado pelas empresas de tabaco (LUGON-MOULIN et al., 2004). Por outro lado, a exposição humana ao Cd via ingestão alimentar é uma preocupação crescente também (KIRKHAM, 2006), pois os cereais e outros vegetais, normalmente, são responsáveis por cerca de 50-70% da ingestão de Cd, variando de acordo com a taxa de consumo, a qual, em crianças, está tipicamente na faixa de 2 a 25 µg por dia e, em adultos, de 10 a 50 µg por dia (WAGNER, 1993; FAVANO, 1998).

Pesquisas que abordam a questão da ingestão diária de Cd em função do consumo de alimentos vêm sendo desenvolvidas em diversas partes do mundo (SAPUNAR-POSTRUZNIK et al., 1996; LLOBET et al., 2003; MUÑOZ et al., 2005; LEE et al., 2006; RUBIO et al., 2006; ZAZOLI et al., 2006; GARCÍA-RICO; LEYVA-PEREZ; JARA-MARINI, 2007; NIKIC et al., 2009). Esses trabalhos devem ser continuamente executados para ajudar a evitar possíveis entradas desse contaminante na cadeia alimentar. Outro papel dessas pesquisas diz respeito à comercialização de produtos agrícolas, evitando possível barreira/rejeição internacional devido aos elevados teores de Cd nestes alimentos (VÖGELI-LANGE; WAGNER, 1996; AL-SALEH; SHINWARI, 2001). Pode-se ainda servir como diretriz em estratégias de seleção de cultivares com características para baixa acumulação de metais pesados (ARAO; AE, 2003; STOLT; HULTIN, 2006; GRANT et al., 2008), juntamente com a adoção de legislações reguladoras de limites máximos permissíveis em produtos agrícolas.

No Brasil, tais estudos ainda são incipientes, especialmente para o Cd. Santos, Lauria e Silveira (2004), avaliando o consumo diário de Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, U e Zn em vegetais (verduras, frutas e cereais), produtos derivados (farinha de mandioca, farinha de trigo, farinha de milho e massas) e produtos de origem animal (carne, peixe e leite), mais consumidos por habitantes adultos da cidade do Rio de Janeiro, concluíram que a ingestão desses elementos variou entre 2,7% (Cd) e 30% (U) do valor provisório de ingestão diária tolerável (PTDI) estipulado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2004), indicando que o consumo desses produtos, até o momento, não proporcionava nenhum risco à saúde da população estudada.

Todavia, é importante mencionar que este estudo levou em consideração o PTDI de Cd igual a $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea (WHO, 2004). Porém, em função da meia-vida biológica do Cd no organismo, a Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) propôs novo valor provisório de ingestão mensal máxima tolerável (PTMI) de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea, que corresponde a um PTDI de $0,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea (WHO, 2010b). Dessa forma, fica evidente a necessidade de novas pesquisas que busquem validar os valores máximos de ingestão de metais pesados.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, ainda em vigor, estabelece o valor de 1 mg kg^{-1} , como a concentração máxima de Cd permitida em alimentos (ANVISA, 1965). Sendo que, se forem consumidos na forma crua, como vegetais e hortaliças, o resultado deve ser expresso em matéria fresca. No caso de outros alimentos, como o arroz e o feijão, consumidos após o cozimento, o resultado deve ser expresso em matéria seca.

Em 27 de outubro de 2010, a Diretoria Colegiada da ANVISA realizou uma consulta pública (Nº 101) para propor novos limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos (ANVISA, 2010). Caso vigorem os novos limites máximos de Cd e outros contaminantes, eles serão divididos por categoria de alimento. Para as hortaliças de folhas e ervas aromáticas frescas, ex.: alface, rúcula, mostarda, couve, etc.; legumes (sementes secas das leguminosas), exceto soja, ex.: feijões, lentilhas, ervilhas, grão-de-bico, etc., e arroz e seus derivados, exceto óleo, os limites serão 0,2; 0,1 e 0,4 mg kg^{-1} , respectivamente. Esses limites são os mesmos

adotados pelo Codex Alimentarius Commission (CODEX, 2004), exceto para os legumes ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd).

Com objetivo de reduzir os riscos de contaminação do solo e a transferência de metais pesados para a cadeia alimentar pelo uso de fertilizantes, corretivos e resíduos industriais, o Ministério da Agricultura estabeleceu a Instrução Normativa SDA nº 27, de 05 de junho de 2006, que definiu os limites máximos de metais pesados admitidos em fertilizantes minerais que contenham: P, micronutrientes isolados e em mistura com os demais nutrientes (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

No caso da contaminação do solo por Cd, outra estratégia é a adoção de legislações para regular a disposição, o uso e o manejo de resíduos na agricultura e valores orientadores de metais pesados em solos. Os países que tratam com seriedade a proteção dos recursos naturais estão buscando uma alternativa entre o uso de critérios numéricos (valores orientadores) e a avaliação de risco caso a caso. No Brasil, especialmente no Estado de São Paulo, já há algum tempo os pesquisadores, os ambientalistas e os órgãos responsáveis pelo controle ambiental (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB) vêm preocupando-se em definir uma legislação própria, com parâmetros e condições locais, que permitam orientar e/ou prevenir explorações inadequadas dos recursos naturais (solos e águas subterrâneas) (SOARES, 2004).

A contaminação de recursos naturais é registrada quando as concentrações dos elementos de interesse ambiental atingem um nível acima do limite estabelecido, denominado *valor orientador de qualidade*, que indica a existência de um potencial efeito deletério sobre a saúde humana. Internacionalmente, apesar de não existir uniformidade quanto à nomenclatura utilizada (*trigger, threshold, guiding values, intervention, precaution, reference values, background, baseline, etc.*), os valores orientadores representam a base da política de proteção de solos e de águas subterrâneas (CETESB, 2001).

Como resultado do desenvolvimento de uma respeitada política ambiental para a proteção do solo e das águas subterrâneas, a Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção e a publicar, em 1983, a primeira lista de valores de intervenção genéricos para padrões de qualidade do solo (VROM – Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda, 1994).

Tendo em vista a total deficiência de resultados de pesquisa para as condições brasileiras, e após avaliação e comparação entre várias legislações para solos e águas subterrâneas e entre metodologias para derivação de listas genéricas, elegeu-se a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores do Estado de São Paulo (CETESB, 1997).

As justificativas para a adoção da metodologia holandesa, como base para o estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, foram as seguintes: (i) os valores genéricos holandeses são amplamente divulgados e aceitos, e muitos países se referem à lista holandesa para suprir a falta de valores orientadores; (ii) a Holanda apresenta uma metodologia revisada, consolidada e baseada em critérios científicos, usando modelagem matemática de avaliação de risco à saúde humana, permitindo alterações nos valores das variáveis básicas do modelo, facilitando assim a adaptação às condições do Estado de São Paulo e a introdução de diferentes cenários (CETESB, 2001).

Os valores orientadores foram estabelecidos para serem utilizados como instrumento ágil e de fácil aplicação no suporte às decisões para ações de prevenção e controle da poluição dos solos. Desta forma, para as condições do Estado de São Paulo, a CETESB (2005) propôs os seguintes níveis de valores orientadores (Tabela 5), sendo:

Valor de Referência de Qualidade - VRQ, é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção - VP, é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação,

devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder ao monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção - VI, é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se do procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{Máx}, Residencial e Industrial. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Tabela 5 – Valores orientadores de alguns metais pesados em solos do Estado de São Paulo

Elemento	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção
			Agrícola APM _{Máx} ⁽¹⁾
		mg kg ⁻¹	
Arsênio	3,5	15	35
Bário	75	150	300
Cádmio	<0,5	1,3	3
Chumbo	17	72	180
Cobre	35	60	200
Cromo	40	75	150
Mercúrio	0,05	0,5	12,0
Níquel	13	30	70
Selênio	0,25	5	⁽²⁾
Zinco	60	300	450

Fonte: CETESB (2005). ⁽¹⁾Área de Proteção Máxima. ⁽²⁾Valor não estabelecido. Os teores dos metais foram obtidos pelos métodos 3050 e 3051 descritos em USEPA (1996), portanto não são teores totais

Recentemente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a resolução nº 420, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009). Nessa resolução, foram estabelecidos os valores orientadores, sendo que os valores de referência de qualidade deverão ser definidos pelos Estados, e os valores de prevenção e de investigação, para metais pesados, são iguais aos valores adotados pela CETESB no Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

Por fim, é importante mencionar que, até o momento, poucas foram as pesquisas realizadas com o objetivo de validar os valores orientadores adotados pelas agências de proteção ambiental brasileiras. Conforme mencionado anteriormente, tais valores foram gerados a partir de condições distintas das da região tropical, podendo levar a incorretas estimativas de risco. Além disso, apesar da vasta quantidade de pesquisa internacional sobre os efeitos do Cd no sistema solo-planta, nota-se que a literatura nacional, para este elemento, ainda é restrita, o que é preocupante diante do potencial poluidor do Cd no ambiente.

Neste contexto, objetivou-se com a presente pesquisa avaliar, por meio de um "*Worst scenario*"⁽³⁾, a disponibilidade de Cd no solo, sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão, em experimentos desenvolvidos em Latossolos com atributos contrastantes, contaminados intencionalmente com doses de Cd. A proposta final é demonstrar a necessidade da obtenção de valores de Cd mais seguros, tanto nos solos, quanto nos alimentos consumidos pela população brasileira, além de evidenciar que apenas um único valor de Cd, estabelecido como limite máximo em solos e em produtos agrícolas, pode resultar em riscos ambientais e na segurança alimentar.

⁽³⁾ Na presente pesquisa utilizou-se o termo "*Worst scenario*" para denominar o cenário mais desfavorável para plantas de diferentes espécies que se desenvolveram sob condições de elevadas concentrações de Cd, aplicadas por meio de reagente químico altamente solúvel, proporcionando uma condição não tão real do que se espera em condições de campo, mais que demonstra os efeitos negativos (toxicidade às plantas e elevada absorção do metal) em uma situação extrema, chamada de "pior cenário".

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Local dos experimentos, plantas e solos

O presente estudo compreendeu três experimentos realizados simultaneamente em vasos (Apêndice A), sob condições de casa de vegetação, no setor de Nutrição Mineral de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo (CENA/USP), em Piracicaba-SP, no período de julho de 2008 a junho de 2009.

As espécies vegetais estudadas foram: alface (*Lactuca sativa* L.), arrozeiro (*Oryza sativa* L.) e feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.). As plantas de arroz e feijão foram escolhidas por terem a maior prevalência na dieta dos brasileiros, sendo os dois alimentos de maiores médias de consumo diário *per capita* (182,9 g de feijão por dia e 160,3 g de arroz por dia) (IBGE, 2011). Já a alface, além de ser outro alimento bastante consumido pela população brasileira, em média 36 g por dia (IBGE, 2011), é considerada uma planta acumuladora de Cd e outros metais (McBRIDE, 2003; MALAVOLTA, 2006).

Cada unidade experimental foi constituída por um vaso de polietileno preenchido com 3 dm³ de amostras de um Latossolo Vermelho Eutrófico típico (LVe), textura argilosa, com teores relativamente elevados de óxidos de Fe e de Al, ou de amostra de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (LVAd), textura franco-argilo-arenosa (EMBRAPA, 2006). Esses solos foram escolhidos devido à ocorrência em extensas áreas no Estado de São Paulo e por apresentarem variação nos teores de argila, que é um atributo do solo importante nos modelos de derivação de valores orientadores (CETESB, 2001).

Amostra da camada superficial (0-0,2 m) do LVe foi coletada no município de Rio das Pedras, SP, e do LVAd, em Nova Odessa, SP. A amostra do LVe foi coletada em área de dez anos de cultivo de plantas de citros, ou seja, com constante fertilização mineral. Já a amostra do LVAd foi coletada em área com mínima perturbação antrópica, próximo a fragmentos de mata.

5.1.1 Caracterização química e física das amostras de solo

Depois de secas ao ar, as amostras de solo foram passadas em peneira de 4 mm de abertura de malha. Posteriormente, subamostras denominadas de terra fina seca ao ar (TFSA) foram passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, homogeneizadas, amostradas e caracterizadas (Tabelas 6 e 7).

Tabela 6 – Atributos químicos⁽¹⁾ e físicos⁽²⁾ das amostras dos solos utilizados nos experimentos

Atributos	Unidade	LVe	LVAd
pH _(CaCl2)	-	5,7 ± 0,1	4,1 ± 0,2
Matéria orgânica	g dm ⁻³	51 ± 0,45	26 ± 1,02
Fósforo	mg dm ⁻³	103 ± 1,67	5 ± 0,78
Potássio	mmol _c dm ⁻³	10,3 ± 0,33	0,7 ± 0,05
Cálcio	mmol _c dm ⁻³	62 ± 0,45	6 ± 0,09
Magnésio	mmol _c dm ⁻³	18 ± 0,19	4 ± 0,05
Alumínio	mmol _c dm ⁻³	2 ± 0,02	7 ± 0,07
H+Al	mmol _c dm ⁻³	25 ± 1,03	42 ± 0,96
SB	mmol _c dm ⁻³	90,3 ± 2	10,7 ± 1
CTC	mmol _c dm ⁻³	115,3 ± 8	52,7 ± 3
V	%	78 ± 5	20 ± 2
M	%	2 ± 0,01	40 ± 0,03
Boro	mg dm ⁻³	0,65 ± 0,02	0,11 ± 0,00
Cobre (DTPA)	mg dm ⁻³	2,2 ± 0,03	0,5 ± 0,01
Ferro (DTPA)	mg dm ⁻³	32 ± 1,73	71 ± 2,85
Manganês (DTPA)	mg dm ⁻³	47,2 ± 3,23	3,7 ± 0,88
Zinco (DTPA)	mg dm ⁻³	9,5 ± 0,45	0,7 ± 0,09
Cádmio (DTPA)	mg dm ⁻³	<0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Cádmio (Total) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	0,49 ± 0,02	0,16 ± 0,01
Distribuição granulométrica			
Areia (> 0,05 mm)	g kg ⁻¹	405 ± 7	635 ± 0
Silte (> 0,002 e < 0,05 mm)	g kg ⁻¹	145 ± 9	165 ± 8
Argila (< 0,002 mm)	g kg ⁻¹	450 ± 5	200 ± 11
Textura	-	Argilosa	Franco-argilo-arenosa

Média (n = 3) ± o desvio-padrão. ⁽¹⁾Raij et al. (2001). ⁽²⁾Gee e Or (2002). ⁽³⁾Digestão total da amostra em H₂O₂-HNO₃-HF-HClO₄ (AMACHER, 1996). LVe = Latossolo Vermelho Eutrófico típico. LVAd = Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico

Tabela 7 – Teores de óxidos e índice Ki e Kr das amostras dos solos utilizados nos experimentos

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Ki	Kr
	g kg ⁻¹						
LVe	69	125	129	19,0	0,9	0,94	0,57
LVAAd	42	77	28	4,4	0,2	0,93	0,75

Ki = 1,7 x [SiO₂/Al₂O₃]. Kr = 1,7 x [SiO₂/(Al₂O₃ + 0,64 x %Fe₂O₃)]. LVe = Latossolo Vermelho Eutrófico típico. LVAAd = Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico

Os atributos químicos dos solos foram obtidos conforme os protocolos analíticos descritos em Raij et al. (2001) e Amacher (1996). Os valores de pH foram determinados potenciométricamente em suspensões de TFSA em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ na proporção solo-solução de 1:2,5. A matéria orgânica foi determinada após oxidação com K₂Cr₂O₇ em presença de H₂SO₄ e titulação do excesso de dicromato com a solução de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O 0,4 mol L⁻¹. O fósforo (P), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o potássio (K) foram extraídos pela resina trocadora de íons. O alumínio (Al) foi extraído por solução de KCl 1 mol L⁻¹. O P foi determinado por colorimetria, Ca, Mg e Al em espectrofotometria de absorção atômica (Modelo: Perkin-Elmer, AAS-700, Norwalk, CT, USA) e o K por fotometria de chama. A acidez potencial (H + Al) foi estimada pelo método do pH SMP. Com esses resultados, foram calculadas a capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0, a saturação por alumínio (m %) e a saturação por bases (V %). O B foi extraído com água quente, usando aquecimento com forno de micro-ondas e determinado em espectrofotômetro. O teor total de Cd foi obtido após digestão total da amostra em H₂O₂-HF-HNO₃-HClO₄, os teores disponíveis de Cu, Cd, Fe, Mn e Zn foram extraídos usando a solução DTPA em pH 7,3, e todos os extratos foram quantificados por espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS, Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Tokyo, Japan).

As frações areia, silte e argila foram obtidas pelo método do densímetro (GEE; OR, 2002). Uma vez conhecidas as proporções relativas das frações areia, silte e argila, procedeu-se à classificação textural dos solos. Para tanto, utilizou-se de diagramas de repartição de classes texturais de acordo com os triângulos de textura propostos na classificação norte-americana (USDA) e modificada pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SANTOS et al., 2005).

Foram determinados os teores (g kg⁻¹) de Fe, Al, Si, Mn e Ti e expressos sob a forma de óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e MnO). A partir desses valores foram

calculadas as relações moleculares $K_i = 1,7 \times \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ e $K_r = 1,7 \times \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,64 \text{Fe}_2\text{O}_3)$. Esses índices fornecem informações a respeito do grau de intemperização dos solos e da composição mineralógica. Para tanto, seguiu-se o método descrito pela EMBRAPA (1997). Pesou-se 1 g de terra e transferiu-se para Erlenmeyer de 500 mL, com posterior adição de H_2SO_4 concentrado e fervura sob refluxo, durante 30 min, seguida de resfriamento. Após adição de ± 50 mL de H_2O destilada, o material foi submetido à filtragem lenta, em papel de filtro faixa azul, para balão volumétrico de 250 mL, acompanhada de lavagem do papel até completar o volume.

No extrato resultante do ataque sulfúrico após as devidas diluições, foram determinados os teores de Al (complexometria com EDTA 0,05 M e titulação com ZnSO_4 0,005 M usando ditizona como indicador), Ti (colorimetria com filtro azul), Fe e Mn (espectrofotometria de absorção atômica). Como o meio ácido mantém a sílica insolubilizada, o resíduo remanescente no papel de filtro precisou passar por ataque alcalino para a determinação do teor de SiO_2 . Furou-se o papel de filtro e com jatos de água destilada recolheu-se o resíduo em Erlenmeyer. Em seguida adicionaram-se ± 100 mL de H_2O destilada e 4 mL de NaOH a 30%, para a solubilização do silicato dos minerais de argila e formação do silicato de sódio (solúvel). Pipetaram-se 25 mL do extrato alcalino, que foram transferidos para tubo de ensaio. Em seguida, adicionaram-se 5 mL de H_2SO_4 e 10 mL HNO_3 , ambos concentrados. O objetivo foi acidificar o meio e precipitar a sílica, que foi solubilizada pelo NaOH. O ácido nítrico foi utilizado para eliminar a matéria orgânica presente. Colocou-se em bloco digestor, aumentando a temperatura gradualmente até 250°C para evaporar o excesso de ácido. Retirou-se do bloco quando o material atingiu aspecto gelatinoso e deixou-se esfriar. Adicionaram-se ± 50 mL de H_2O destilada e agitou-se com agitador magnético durante 20-25 segundos até dissolução do gel. Filtrou-se em papel de filtro faixa branca e lavou-se com H_2O destilada, até não apresentar reações de sulfatos com solução de cloreto de bário a 5% (precipitado branco – BaSO_4). O papel de filtro com o resíduo foi colocado em cadinho de porcelana e queimado em mufla a $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ durante uma hora. O teor de SiO_2 foi estimado por gravimetria.

5.2 Instalação e desenvolvimento dos experimentos

Com base na análise química dos solos (Tabela 6), constatou-se a necessidade de elevar o índice de saturação por bases apenas para o LVAd. Para isto, foram empregadas misturas de CaCO_3 p.a. e de MgCO_3 p.a., mantendo a relação Ca:Mg de 3:1, visando a elevar o índice de saturação por bases a 80; 50 e 70%, para alface, arroz e feijão, respectivamente (TRANI et al., 1997; CANTARELLA; FURLANI, 1997; AMBROSANO et al., 1997). Após aplicação do material corretivo, as amostras de terra foram homogeneizadas, acondicionadas em sacos plásticos e permaneceram incubadas por 30 dias com teor de umidade mantida acerca de 60% da sua capacidade de retenção de água por meio de pesagens, com correção da massa pela adição de água deionizada.

Após o período de incubação do material corretivo, subamostras de terra foram coletadas, secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e encaminhadas ao laboratório para determinação dos valores de pH. Assim, o $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ do LVAd foi elevado de $4,1 \pm 0,2$ para $4,7 \pm 0,1$ ($V = 50\%$), $5,2 \pm 0,1$ ($V = 70\%$) e $5,4 \pm 0,2$ ($V = 80\%$).

Posteriormente, procedeu-se à aplicação dos tratamentos que corresponderam a quatro doses de Cd ($0,5$; $1,3$; $3,0$ e $6,0 \text{ mg dm}^{-3}$), aplicadas na forma de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a., e uma testemunha-controle (com fertilização mineral e sem a adição do metal). As doses de Cd foram definidas com base nos valores orientadores de qualidade do solo para Cd, estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005). As doses de $0,5$; $1,3$ e $3,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cd corresponderam, respectivamente, aos valores de referência de qualidade, prevenção e intervenção. Após a adição das doses de Cd, as amostras de terra foram homogeneizadas e acondicionadas em sacos plásticos por 60 dias (período de incubação), com teor de umidade mantida acerca de 60% da sua capacidade de retenção de água por meio de pesagens semanais, com correção do peso pela adição de água deionizada.

Realizou-se a adubação de base (MALAVOLTA, 1980), aplicando-se por meio de solução (50 mL por vaso) 200 mg dm^{-3} de P; 90 mg dm^{-3} de N ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ p.a.); 50 mg dm^{-3} de K (K_2SO_4 p.a.); 1 mg dm^{-3} de B (H_3BO_3 p.a.); 5 mg dm^{-3} de Cl (KCl p.a.); $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ de Co ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ p.a.); 1 mg dm^{-3} de Cu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ p.a.); 5 mg dm^{-3} de Mn ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a.); $0,15 \text{ mg dm}^{-3}$ de Mo (MoO_3 p.a.), e 3 mg dm^{-3} de

Zn ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.) para o LVAd. Para o LVe, houve aplicação somente de N (90 mg dm^{-3}) na forma de NH_4NO_3 p.a.. As amostras permaneceram incubadas por quinze dias, com teor de umidade mantida acerca de 60% da capacidade de retenção de água por meio de pesagens diárias, com correção da massa pela adição de água deionizada.

Após dez dias da adubação de base, foram coletados, por vaso, aproximadamente 150 g de amostras de terra. Essas amostras, após secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, foram devidamente acondicionadas em sacos de polietileno, identificados, e armazenadas em câmara seca até o momento das análises.

Posteriormente, foi realizado o transplântio das mudas de alface, cultivar Elisa da Sakata, e a semeadura do cultivar de arroz de terras altas BRSMG Conai e do cultivar de feijão-Pérola. Para a alface, foram transplantadas duas plantas por vaso. No cultivo do arroz e do feijoeiro, foram semeadas 10 sementes por vaso e depois realizou-se o desbaste, deixando-se três plantas de arroz e de feijão por vaso. Foram feitas duas adubações de cobertura, como segue: para as plantas de alface aplicaram-se 25 mg dm^{-3} de N (NH_4NO_3 p.a.), 25 mg dm^{-3} de K (K_2SO_4 p.a.) e 25 mg dm^{-3} de S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ p.a.). Para as plantas de arroz e feijão, aplicaram-se 30 mg dm^{-3} de N (NH_4NO_3 p.a.), 50 mg dm^{-3} de K (K_2SO_4 p.a.) e 25 mg dm^{-3} de S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ p.a.). Após as adubações de cobertura, as plantas foram monitoradas diariamente até o momento das colheitas.

5.3 Amostragem, preparo e análise química das plantas

Quando atingiram o ponto de comercialização, as plantas de alface foram cortadas rente ao solo e pesadas para se obter a massa da matéria fresca. Já as plantas de arroz e feijão foram colhidas ao final do ciclo. As plantas foram separadas em raízes, caules, folhas, vagens e grãos. Os grãos de arroz e de feijão foram colocados em sacos de papel perfurados e secos, em estufa com circulação forçada de ar, mantida a 40°C por 72 h. As demais partes das plantas foram lavadas, em sequência, com solução de água + detergente (1 mL L^{-1}), água corrente, água destilada e água deionizada. Após a lavagem, o material vegetal foi acondicionado em sacos de papel e colocado em estufa para secagem. Após seco, todo o material foi pesado, para obtenção da massa da matéria seca, moído em moinho tipo Willey,

dotado de peneira de 40 mesh, homogeneizado e, posteriormente, acondicionado em sacos de polietileno, devidamente identificados, e armazenado em câmara seca até o momento das análises.

As amostras vegetais foram submetidas à digestão por via úmida, com ácido nítrico (HNO_3) e ácido perclórico (HClO_4), na proporção de 2:1 (v/v). Massas de 0,5 g do material vegetal seco foram pesadas em uma balança digital (BEL engineering - precisão: 0,0001g). As amostras foram colocadas em tubo digestor, acrescidas de 6,0 mL da mistura ácida e tampadas com filme de PVC, permanecendo à temperatura ambiente por um período mínimo de 24 h. Após esse período, as amostras foram transferidas para um bloco digestor, equipado com um condensador de refluxo, iniciando-se o processo a 50°C , e lentamente aumentando a temperatura até atingir a marca de 160°C , permanecendo neste patamar até o volume ser reduzido à metade e cessar o desprendimento do vapor castanho de NO_2 . Em seguida, a temperatura foi aumentada gradativamente até 210°C e mantida até cessar o desprendimento do vapor branco de HClO_4 e iniciar o clareamento e a redução do volume do extrato (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Após esfriar, os extratos foram transferidos para tubos estéreis tipo Falcon, e o volume foi completado a 50 mL com água ultrapura (água tipo 1: resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ e carbono orgânico $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$)⁽⁴⁾. Todas as análises foram feitas em triplicata. Os teores de P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn e Cd, nas partes vegetais, foram determinados por espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS, Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Tokyo, Japan).

Com base nos teores de P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn e Cd e na produção de matéria seca, foram calculadas as quantidades acumuladas de P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn e Cd nas plantas (raízes, caules, vagens, folhas e grãos), pela seguinte fórmula: $A = T \times MS$, em que: A é a quantidade acumulada em microgramas por parte da planta; T é o teor do elemento na parte da planta considerada, em mg kg^{-1} ; e MS é a massa da matéria seca da parte da planta considerada, em gramas.

⁽⁴⁾ Água tipo 1: água recomendada para aplicações críticas em laboratório, tais como preparação de brancos e diluições em ICP-MS, cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

5.4 Estimativa da ingestão diária de cádmio

Para avaliar o risco à saúde humana pela ingestão de Cd por alimentos, calculou-se a ingestão diária de Cd, multiplicando-se o teor desse elemento determinado nas partes comestíveis de cada vegetal, por taxas de consumo diário de alface (criança = 7; 14; 21; 28 e 34 g; adulto = 35; 50; 100; 150 e 200 g, matéria fresca) e de arroz e feijão (criança = 20; 40; 60; 80 e 99 g; adulto = 100; 200; 300; 400 e 500 g, peso úmido), estipuladas com base em valores obtidos pelo IBGE (2011). Para isto, levaram-se em consideração as doses de Cd (valor de referência, prevenção e intervenção) e os solos estudados. A taxa de consumo diário para crianças (0-9 anos de idade) foi considerada em 1/3 da dos adultos (item 5.1.) (GUERRA, 2011).

Os valores de ingestão diária de Cd, obtidos em cada vegetal, foram comparados com a ingestão diária aceitável de Cd ($0,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea por dia) estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2010b). Neste estudo, foi considerado como sendo a massa corpórea de 70 kg para um indivíduo adulto (WHO, 1993), e 32 kg para crianças de até 9 anos de idade (IBGE, 2010).

5.5 Amostragem, preparo e análise química das amostras de terra

As amostras de terra, coletadas nos vasos antes do transplântio das plantas de alface e semeadura do arroz e feijão, foram secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, acondicionadas em sacos de polietileno, identificados, e armazenadas em câmara seca até o momento das análises. Nestas amostras, foram determinados os teores de Cd totais, semitotais e fitodisponíveis.

5.5.1 Teor total de cádmio

A digestão total das amostras de terra foi realizada pelo método via úmida, por meio da mistura dos ácidos fluorídrico (HF), nítrico (HNO_3), perclórico (HClO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), capaz de colocar em solução o Cd que esteja associado a todas as fases ou frações geoquímicas, ou seja, as frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residuais, conforme protocolo analítico descrito por Amacher (1996).

Foi pesado 1,0 g de TFSA e transferido para cadinhos de teflon. Em seguida, adicionaram-se 10 mL de H₂O₂ (30%), e as amostras foram levadas ao banho de areia e aquecidas a 90°C até o volume do extrato ficar bastante reduzido (quase a secura). Após esfriar, repetiu-se o tratamento com H₂O₂ até que a matéria orgânica fosse destruída. Posteriormente, foram adicionados 10 mL de HF, aquecendo-se novamente as amostras até próximo à secura. Após esfriar, repetiu-se o tratamento com HF mais uma vez. Adicionaram-se às amostras 15 mL de HNO₃ concentrado e 5 mL de HClO₄ (70%). A temperatura foi elevada gradativamente até 210 °C e mantida até cessar o desprendimento do vapor branco de HClO₄ e iniciar o clareamento e a redução do volume do extrato. Por fim, foram adicionados 10 mL de HCl (1:10), e o extrato foi aquecido a 70°C por 1 h. Após o término da digestão, os cadinhos foram deixados para esfriar, e os extratos, transferidos para tubos estéreis tipo Falcon e o volume foi completado a 50 mL com HCl 0,1 mol L⁻¹. Os teores totais de Cd foram determinados por ICP-MS.

5.5.2 Teor semitotal de cádmio

Para a determinação dos teores semitotais de Cd nas amostras de terra, utilizou-se o método proposto pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) 3051A, descrito em USEPA (2007). Para isto, foi pesado 0,5 g de TFSA e transferido para frascos de digestão, adicionando-se 4,5 mL de HNO₃ concentrado (reagente purificado), 0,75 mL de HCl concentrado (reagente purificado) e 4,25 mL de água ultrapura, deixando em repouso por cerca de 15 min. Em seguida, os frascos de digestão foram fechados e conectados aos tubos de Teflon® PTFE do forno de micro-ondas (TC plus labstation, Milestone, Sorisole, Italy) e mantidos por 10 min a 175°C. Após o término da programação, os frascos foram resfriados, procedeu-se à abertura sob exaustão, e a solução foi transferida para tubos estéreis tipo Falcon, e o volume foi completado a 50 mL com água ultrapura. Nos extratos obtidos dos processos de digestão, determinaram-se os teores semitotais de Cd por ICP-MS.

5.5.3 Teores fitodisponíveis de cádmio

5.5.3.1 Extratores químicos

Nas amostras de terra coletadas antes do cultivo das plantas, foram determinados os teores disponíveis de Cd por meio dos extratores químicos DTPA em pH 7,3 (LINDSAY; NORVELL, 1978), Mehlich-1 (EMBRAPA, 1997) e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (HOUBA et al., 2000).

– DTPA em pH 7,3:

Dez cm^3 de TFSA + 20 mL da solução extratora de DTPA (DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ + TEA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foram agitados por 2 h.

– Mehlich-1:

Dez cm^3 de TFSA + 100 mL da solução extratora ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$ HCl + $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4) foram agitados por 5 min.

– $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$:

Dez gramas de TFSA + 100 mL da solução extratora ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foram agitados por 2 h. Após esse período, cada amostra foi centrifugada a 3.000 rpm por 10 min.

Exceto para o extrator $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CaCl_2 , a suspensão de cada amostra foi filtrada em papel de filtro Whatman n° 42. A quantificação do teor de Cd disponível nas amostras de terra foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, Ultima; JY Horiba Group., Edison, NJ).

5.5.3.2 Extração sequencial

As formas de Cd (Tabela 8) no solo foram determinadas por meio de extração sequencial, conforme metodologia descrita por Mann e Ritchie (1993), com as

seguintes frações: solúvel em água, trocável (BaCl_2), ligado à matéria orgânica (NaClO a pH 8,5), ligado a óxidos e argila (oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico a pH 3,0) e residual (diferença entre o teor total de Cd e a soma das demais frações). A quantificação do Cd foi realizada por ICP-OES.

5.6 Controle da qualidade analítica

Anteriormente aos procedimentos analíticos de preparo de amostra (digestão), realizou-se a descontaminação de toda a vidraria; itens como béqueres, balões volumétricos, frascos de polietileno para coleta de amostras, dentre outros, foram lavados em água corrente, colocados por 12 h em solução de detergente neutro a 5%, enxaguados com água ultrapura (água tipo 1: resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ e carbono orgânico $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$) e, em seguida, mais 12 h em solução de HNO_3 a 10%. Após esta última etapa, foram enxaguados com água ultrapura e secos em estufa ($\pm 50^\circ\text{C}$), evitando-se exposição à poeira. As soluções de lavagem eram armazenadas em bacias plásticas com volume de aproximadamente 10 L. Além disso, no processo de digestão das amostras, todos os reagentes utilizados eram ultrapuros ou de elevada pureza.

Para se avaliar a confiabilidade (precisão e exatidão) do método analítico empregado, foram utilizadas cinco amostras de materiais de referência certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), sendo os materiais analisados (SRM, Standard Reference Material): SRM 1515 (Apple Leaves), SRM 1547 (Peach Leaves), SRM 1568a (Rice Flour), SRM 2710 (Montana Soil) e SRM 2709a (San Joaquin). As taxas de recuperação das amostras certificadas, aceitas para este trabalho, estiveram entre 80 e 120%.

Os teores de P, Ca, Mg, K, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, determinados após extração com $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997) para as amostras SRM 1515, 1547 e 1568a e por meio de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (USEPA, 2007) para as amostras SRM 2710 e 2709a, quantificados por ICP-MS, foram comparados com os valores certificados pelo NIST, utilizando a seguinte fórmula: $\text{TR} = \text{VD}/\text{VC} \times 100$, em que: TR é a taxa de recuperação, em %; VD é o valor determinado, em g kg^{-1} ou mg kg^{-1} ; e VC é o valor certificado, em g kg^{-1} ou mg kg^{-1} .

Tabela 8 – Procedimento detalhado da extração sequencial⁽¹⁾ das formas de Cd no solo

Extração sequencial	Formas de Cd	Extrator	Relação solo:solução	Procedimento
1	Solúvel	0,005 mol L ⁻¹ KCl	1:5	Agitar durante 30 minutos, centrifugar, filtrar e diluir para 10 mL com 0,05 mol L ⁻¹ HNO ₃ . Lavar o resíduo duas vezes com 5 mL de água deionizada.
2	Trocável	0,1 mol L ⁻¹ BaCl ₂	1:10	Agitar o resíduo (1) por 1 h, centrifugar e filtrar. Lavar o resíduo duas vezes com 5 mL de água deionizada.
3	Ligado à matéria orgânica	0,7 mol L ⁻¹ NaOCl (pH ≈ 8,5)	1:2	Colocar o resíduo (2) em banho-maria a 90°C durante 15 minutos, centrifugar e transferir para balão de 10 mL. Repetir o procedimento mais duas vezes, agitando no meio. Combinar os três extratos. Completar o volume com 0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e filtrar. Lavar o resíduo duas vezes com 5 mL de água deionizada.
4	Ligado aos óxidos/argilas	0,2 mol L ⁻¹ ((NH ₄) ₂ C ₂ O ₄) 0,2 mol L ⁻¹ C ₂ O ₄ H ₂ 0,1 mol L ⁻¹ ácido ascórbico (pH ≈ 3)	1:40	Agitar o resíduo (3) no escuro por 4 h, centrifugar e filtrar.
5	Residual	-	-	Teor total de Cd (obtido por digestão completa das amostras) menos a soma das extrações de 1 a 4.

⁽¹⁾ Mann e Ritchie (1993). Análises realizadas no Department of Soil and Water Science, Indian River Research and Education Center, University of Florida, Florida, USA

5.7 Delineamento experimental e análises estatísticas

O delineamento experimental para cada experimento foi em blocos casualizados, e os tratamentos foram originados de esquema fatorial (5 x 2), sendo cinco doses de Cd (fator A) e dois solos (fator B), com três repetições, totalizando 30 unidades experimentais, para cada cultura.

A análise estatística foi realizada utilizando o programa SAS – System for Windows 9.2 (SAS Institute Inc., 2004). As figuras foram feitas utilizando o programa SigmaPlot® versão 10 (SYSTAT SOFTWARE Inc., 2006).

Aos resultados obtidos, foram realizadas análises de variância, seguindo-se do desdobramento da interação para estudar os efeitos de cada um dos fatores, fixando os níveis do outro fator. Para complementar a análise de variância e obter conclusões mais específicas sobre o efeito das doses de Cd em cada solo, foi realizado o estudo de regressão. Buscou-se identificar um modelo matemático que pudesse ser usado para descrever as relações entre as variáveis dependentes (produção de matéria seca, teor e acúmulo de Cd nas plantas, etc.) em função das doses de Cd e dos teores totais, semitotais e disponíveis desse elemento nos solos. As equações foram avaliadas pelo coeficiente de determinação (R^2), que indicou o grau de aproximação do modelo às médias. O nível de significância adotado para a entrada das variáveis no modelo foi 10%. Para cada modelo de regressão, foram avaliados os níveis de significância, considerando as probabilidades de 1%, 5% e não significativo, sendo representados, respectivamente, por **, * e ^{NS}.

Também foram analisados os coeficientes de correlação (r) de Pearson, por meio da elaboração da matriz de correlação simples entre os teores de Cd nos solos, o acúmulo de Cd nas diferentes partes vegetais e a produção de matéria seca das plantas de alface, arroz e feijão.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Taxas de recuperação de nutrientes e metais pesados em amostras NIST

Com o intuito de avaliar a precisão e a exatidão das metodologias aplicadas, foram analisadas cinco amostras (SRM 1515; 1547; 1568a; 2710 e 2709a) de materiais de referência certificado pelo NIST, cujas taxas de recuperação de P, Ca, Mg, K, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn para a solubilização parcial das amostras variaram de 68 a 109% (Tabelas 9 e 10). Tais valores encontram-se, em geral, dentro da faixa esperada (80 a 120%) para a maioria dos elementos. Taxas de recuperação ligeiramente inferiores a 80% foram obtidas apenas para Cu (74%); Fe (68%) e Ni (71%); e Mn (78%) e Mg (75%), respectivamente, para as amostras dos materiais de referência certificado SRM1515, SRM1547 e SRM1568a. Portanto, os resultados de recuperação dos analitos nas amostras certificadas, quando comparados com os valores lixiviados (Tabelas 9 e 10), atestam a qualidade das análises.

Os materiais do NIST vêm acompanhados de um certificado que apresenta os teores de referência, as incertezas para um nível de confiança estabelecido e as unidades nas quais são expressos. Além disso, têm seus teores certificados, determinados com base em métodos de determinação do teor total, seja por utilização de digestões contendo ácido fluorídrico (HF) para a decomposição dos silicatos do solo, seja mediante a utilização de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios X (NIST, 2002). Dessa forma, conforme relatado por Biondi et al. (2011), as determinações dos analitos com base em digestões semitotais, por exemplo, com utilização de HNO₃ e HCl (método 3051A), não devem ser comparadas à dos teores certificados totais. Ainda segundo esses autores, o próprio NIST recomenda a comparação de métodos que não utilizam HF (USEPA 3050B, 3051 e suas atualizações) com as recuperações baseadas em concentrações lixiviadas (*leachable concentrations*).

Tabela 9 – Teores de Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em materiais de referência certificados⁽¹⁾ de amostras de material vegetal (SRM 1515, 1547 e 1568a, após a extração com HNO₃ + HClO₄⁽²⁾, de amostras de solo (SRM 2710 e 2709a), após digestão com HNO₃ + HCl⁽³⁾, com quantificação por ICP-MS

Teor	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
mg kg ⁻¹								
SRM 1515 (Apple Leaves)								
Cert.	49±2	0,013±0,0	5,64±0,24	83±5	54±3	0,91±0,12	0,47±0,02	12,5±0,3
Deter.	50,73±2	0,013±0,0	4,20±0,22	68,15±4	45,52±3	0,91±0,11	0,42±0,02	12,4±0,5
Rec.	103	100	74	82	84	100	89	99
SRM 1547 (Peach Leaves)								
Cert.	124±4	0,026±0,0	3,7±0,4	218±14	98±3	0,69±0,09	0,87±0,03	17,9±0,4
Deter.	128,88±2	0,026±0,0	2,97±0,05	149,48±14	81,48±2	0,49±0,01	0,71±0,01	17,08±0,1
Rec.	104	99	80	68	83	71	82	95
SRM 1568a (Rice Flour)								
Cert.	- ⁽⁴⁾	0,022±0,0	2,4±0,3	7,4±0,9	20,0±1,6	-	<0,010	19,4±0,5
Deter.	-	0,023±0,0	2,14±0,07	6,99±2,58	15,6±1,87	-	0,008	20,11±1,29
Rec.	-	105	89	94	78	-	-	103
SRM 2710 (Montana Soil)								
Cert.	360±300-400	20±13-26	2700±2400-3400	27000±22000-32000	7700±6200-9000	10,1±8,8-15	5100±4300-7000	5900±5200-6900
Deter.	343±4,61	18±0,28	2501±105,10	25657±1042,90	7699±71,47	9,1±0,13	5054±157,30	6251±217,40
Rec.	95	91	92	95	100	90	99	106
SRM 2709a (San Joaquin)								
Cert.	380±350-400	0,4±0,3-0,6	27±24-28	24000±22000-26000	420±380-450	66±59-71	9,2±8,1-11	79±69-87
Deter.	404±9,05	0,4±0,09	22,14±0,68	20627±761,73	357±1,40	59±0,55	10,05±0,34	73±1,78
Rec.	106	99	82	86	85	90	109	93

Média ($n = 3$) ± o desvio-padrão. Cert. = Teor certificado. Deter. = Teor determinado. Rec. = Taxa de recuperação (%). SRM = Standard Reference Material.
⁽¹⁾Teor lixiviado. ⁽²⁾Malavolta, Vitti e Oliveira (1997). ⁽³⁾Método USEPA 3051A (USEPA, 2007). ⁽⁴⁾Não determinado pelo NIST.

Tabela 10 – Teores de P, Ca, Mg e K em materiais de referência certificados em amostras de material vegetal, teores desses elementos determinados após a extração com HNO₃ + HClO₄⁽¹⁾, quantificação por ICP-MS

Teor	P	Ca	Mg	K
	g kg ⁻¹			
	SRM 1515 (Apple Leaves)			
Certificado	1,59±0,11	15,26±0,15	2,71±0,8	16,1±0,2
Determinado	1,51±0,06	15,02±0,60	2,42±0,11	17,5±1,97
Recuperado (%)	95	98	89	109
	SRM 1547 (Peach Leaves)			
Certificado	1,37±0,07	15,60±0,20	4,32±0,08	24,30±0,30
Determinado	1,26±0,02	14,83±0,28	3,60±0,06	24,34±0,50
Recuperado (%)	92	95	83	100
	SRM 1568a (Rice Flour)			
Certificado	1,53±0,08	0,12±0,01	0,56±0,02	1,28±0,01
Determinado	1,35±0,18	0,13±0,01	0,42±0,04	1,24±0,01
Recuperado (%)	88	108	75	97

Média ($n = 3$) ± o desvio padrão. SRM = Standard Reference Material. ⁽¹⁾Malavolta, Vitti e Oliveira (1997)

6.2 Efeitos dos tratamentos no teor de Cd nos Latossolos

6.2.1 Teor total e semitotal de Cd nas amostras de solo

A quantidade total de um determinado elemento no solo representa a capacidade potencial do solo de fornecê-lo à planta (SILVA et al., 2006). Assim, os teores considerados totais e semitotais foram avaliados e estão apresentados na Figura 2.

Os teores totais e semitotais de Cd apresentaram interação entre os solos estudados e as doses de Cd (Figura 2). Houve incremento com efeito linear positivo das doses de Cd nos teores totais e semitotais de Cd obtidos no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd). Além disso, tanto para os teores totais quanto para os teores semitotais, independentemente da cultura, pôde-se notar maior quantidade de Cd no LVe (Figuras 2a, 2b e 2c). Esse fato, deve estar relacionado à contribuição do valor natural de Cd presente no LVe (Tabela 6).

Os teores totais de Cd obtidos em ambos os solos estudados foram superiores aos teores semitotais (Figura 2). Tal resultado já era esperado, pois sabe-se que o método USEPA-3051A (USEPA, 2007), utilizado para determinar os teores semitotais, extrai todos os metais presentes na fração residual do solo, exceto

aqueles que ocorrem nos silicatos. Desse modo, a percentagem de extração varia de 60-100%, dependendo do metal (KELLER; VÉDY, 1994). Dessa forma, quando se deseja determinar os teores totais de Cd e outros metais no solo, é necessário ter em mente a metodologia a ser utilizada. A determinação dos teores totais de metais pesados é realizada por meio da digestão de amostras de solo em ácido fluorídrico (HF), juntamente com outros ácidos fortes; contudo, o uso de HF na rotina de laboratórios é pouco recomendado, por se tratar de reagente corrosivo, de difícil manuseio e altamente tóxico ao homem (SILVA et al., 2006; ABREU JUNIOR et al., 2009).

Por esses motivos, existe a preferência pelo uso de ácidos fortes como HNO_3 ou mistura de ácidos, tais como ácidos nítrico e perclórico ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 - 5:1$) ou água-régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} - 3:1$). Todavia, apesar de não determinarem o teor total do metal nas amostras de solo, todas estas misturas de ácidos são interessantes na avaliação do acúmulo de metais pesados no solo, pois não promovem a dissolução completa das mesmas, podendo, com isso, parte dos elementos estarem ligados a frações insolúveis, como, por exemplo, nos silicatos, (ABREU et al., 1996; ABREU JUNIOR et al., 2009).

Após introdução dos métodos 3050B e 3051A, desenvolvidos pela USEPA, a determinação dos teores de metais pesados tornou-se menos morosa (ABREU et al., 2001). Com essas novas metodologias de determinação, a avaliação dos teores de metais pesados tornou-se mais frequente na rotina dos laboratórios em que estes teores são utilizados como referência para o monitoramento ambiental, na avaliação das cargas poluentes nos solos (CETESB, 2005; CONAMA, 2009).

Entretanto, algumas metodologias, apesar de denominarem o valor obtido como teor total, na verdade, não refletem a determinação (Revoredo, 2005). Assim, a metodologia USEPA, na qual a amostra de solo é tratada sem adição do HF, na realidade, não determina o conteúdo total do metal pesado. Porém, mesmo com os protocolos da USEPA disponíveis na Internet, vários autores continuam denominando os teores obtidos por estes métodos como total. Dessa forma, deve ficar claro que, para que o teor total seja obtido, é preciso conseguir a dissolução total da amostra, o que somente se consegue por uma complementação da digestão com HF a quente.

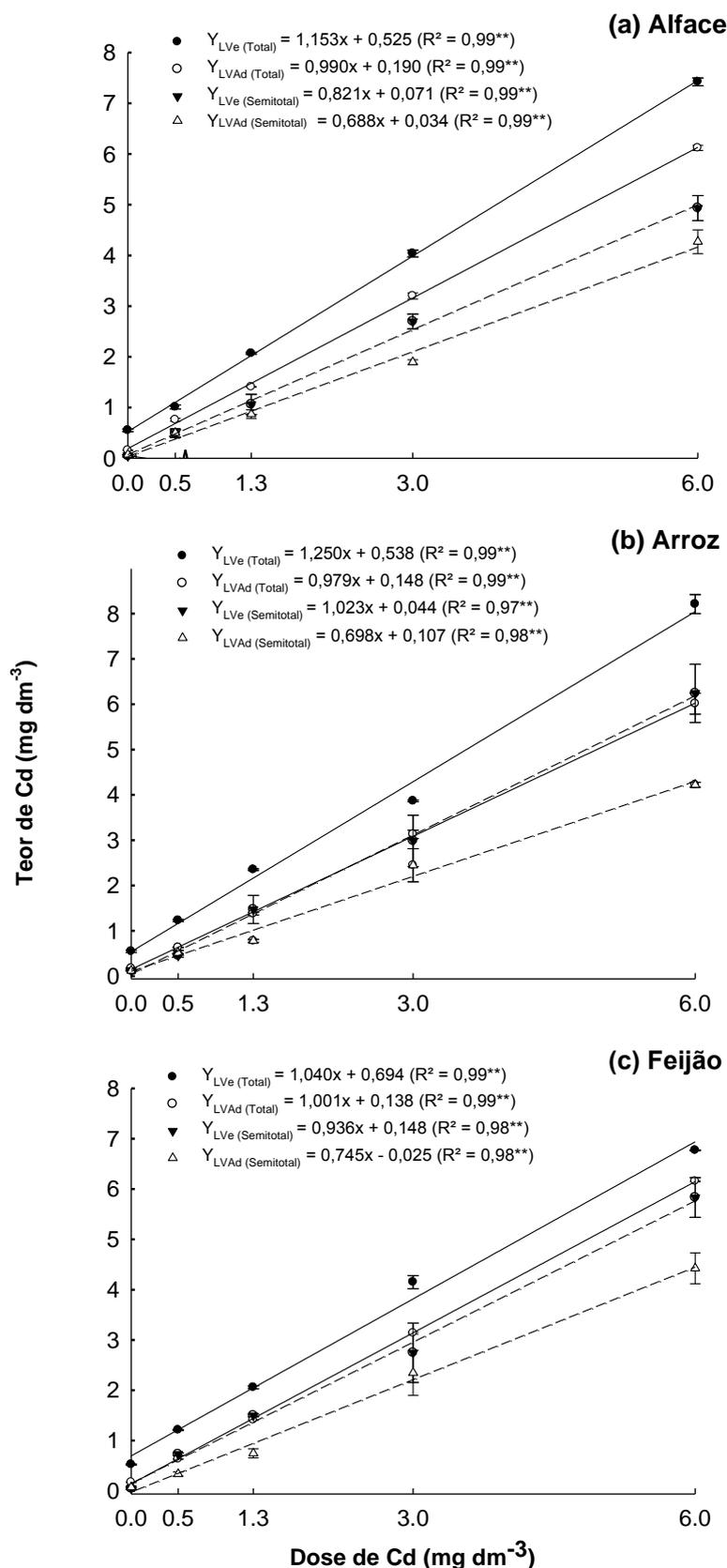


Figura 2 – Teores total (—) e semitotal (---) de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface (a), arroz (b) e feijão (c). ** – Significativo a 1 % de probabilidade

6.2.2 Teor disponível de Cd

A interação dos solos e das doses de Cd foi significativa para os teores de Cd disponíveis nos solos avaliados pelos extratores DTPA, Mehlich-1 e CaCl_2 (Figuras 3, 4 e 5).

Nas amostras de terra retiradas antes do cultivo das plantas de alface, arroz e feijão, verificou-se que o aumento das doses de Cd promoveu incremento nos teores de Cd disponível, seguindo um modelo linear crescente para os três extratores utilizados (Figuras 3, 4 e 5). Pereira (2006) também observou que, com o aumento das doses de Cd aplicadas (1; 2; 4; 8 e 16 mg dm^{-3}) aos três Latossolos Vermelho-Amarelo, com textura argilosa (LVA_{TG}), média (LVA_{JP}) e arenosa (LVA_{TM}), aumentaram as quantidades de Cd disponível para as culturas de alface e de feijão. Avaliando doses de Cd (1,3; 3,0 e $6,0 \text{ mg kg}^{-1}$) em um Latossolo Vermelho-Amarelo no cultivo de plantas de alface e arroz, Pereira et al. (2011) também evidenciaram aumento no teor de Cd disponível no solo (Mehlich-3, Mehlich-1 e DTPA) em função das doses de Cd.

Com base nos atributos químicos (matéria orgânica e CTC) e físicos (teor de argila e óxidos de Fe, Al e Mn) do LVe (Tabelas 6 e 7) em relação a estes mesmos parâmetros no LVAd, imaginava-se menor disponibilidade de Cd no LVe. Entretanto, notou-se variação entre as quantidades extraídas de Cd em função dos experimentos desenvolvidos.

Assim, para as amostras coletadas antes do cultivo das plantas de alface, os teores de Cd extraídos por DTPA foram superiores no LVe, sendo o inverso verificado para os teores de Cd recuperados pelo extrator Mehlich-1 e CaCl_2 no LVAd (Figuras 3a, 3b e 3c).

Os teores de Cd recuperados nas amostras dos Latossolos, no experimento com arroz, foram superiores aos teores recuperados nas amostras dos solos do experimento com alface. E os teores de Cd apresentaram maior disponibilidade no LVe, tanto para o DTPA quanto para o Mehlich-1 (Figuras 4a e 4b). Porém, assim como no experimento com alface, observaram-se no LVAd maiores teores de Cd recuperados pelo extrator CaCl_2 (Figura 4c). No experimento com a cultura do feijão, foi verificado maior teor de Cd disponível no LVAd, tanto para o DTPA quanto para o Mehlich-1 (Figuras 5a e 5b), sendo o inverso verificado para os teores de Cd recuperados pelo extrator CaCl_2 no LVe (Figura 5c).

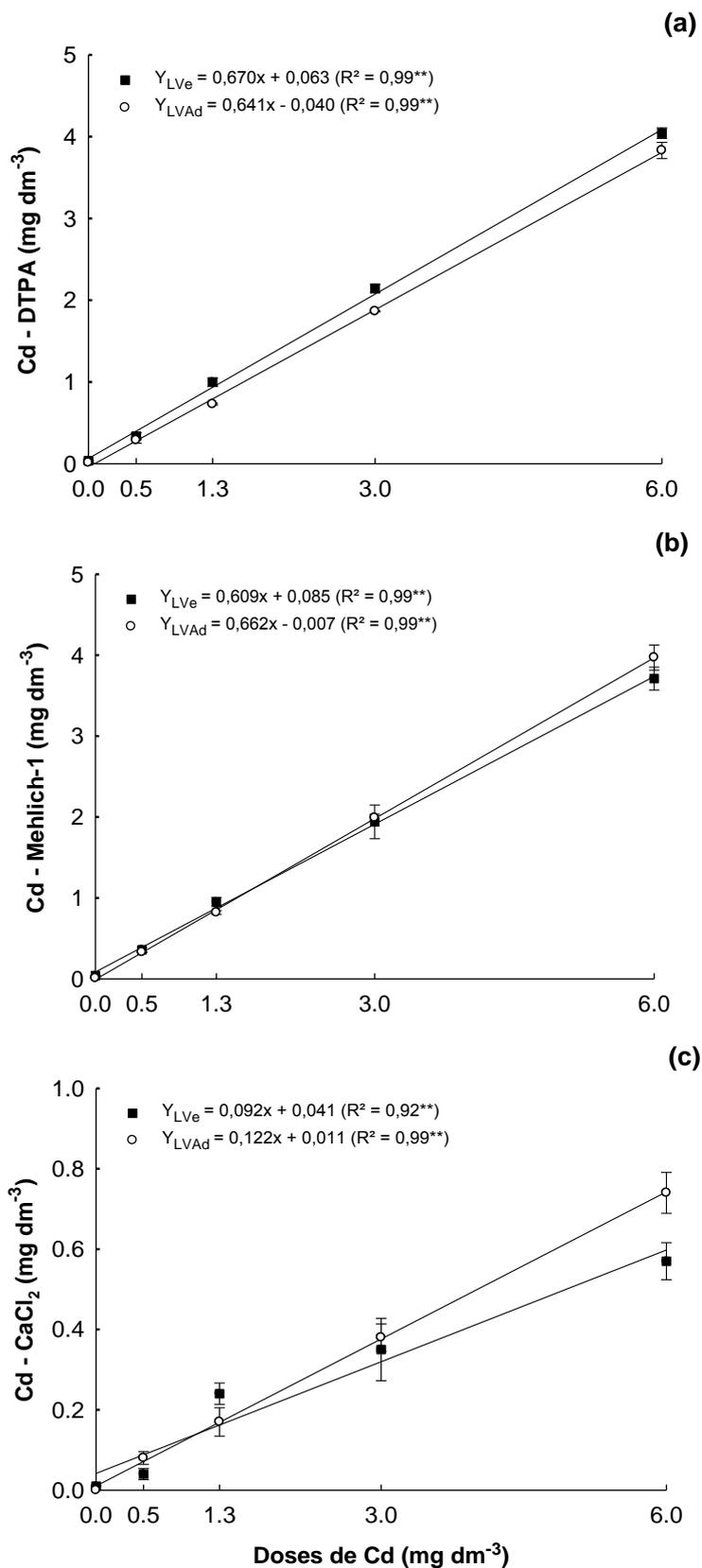


Figura 3 – Teores disponíveis de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVE) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) extraídos por DTPA (a), Mehlich-1 (b) e CaCl_2 (c) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface. ** – Significativo a 1 % de probabilidade

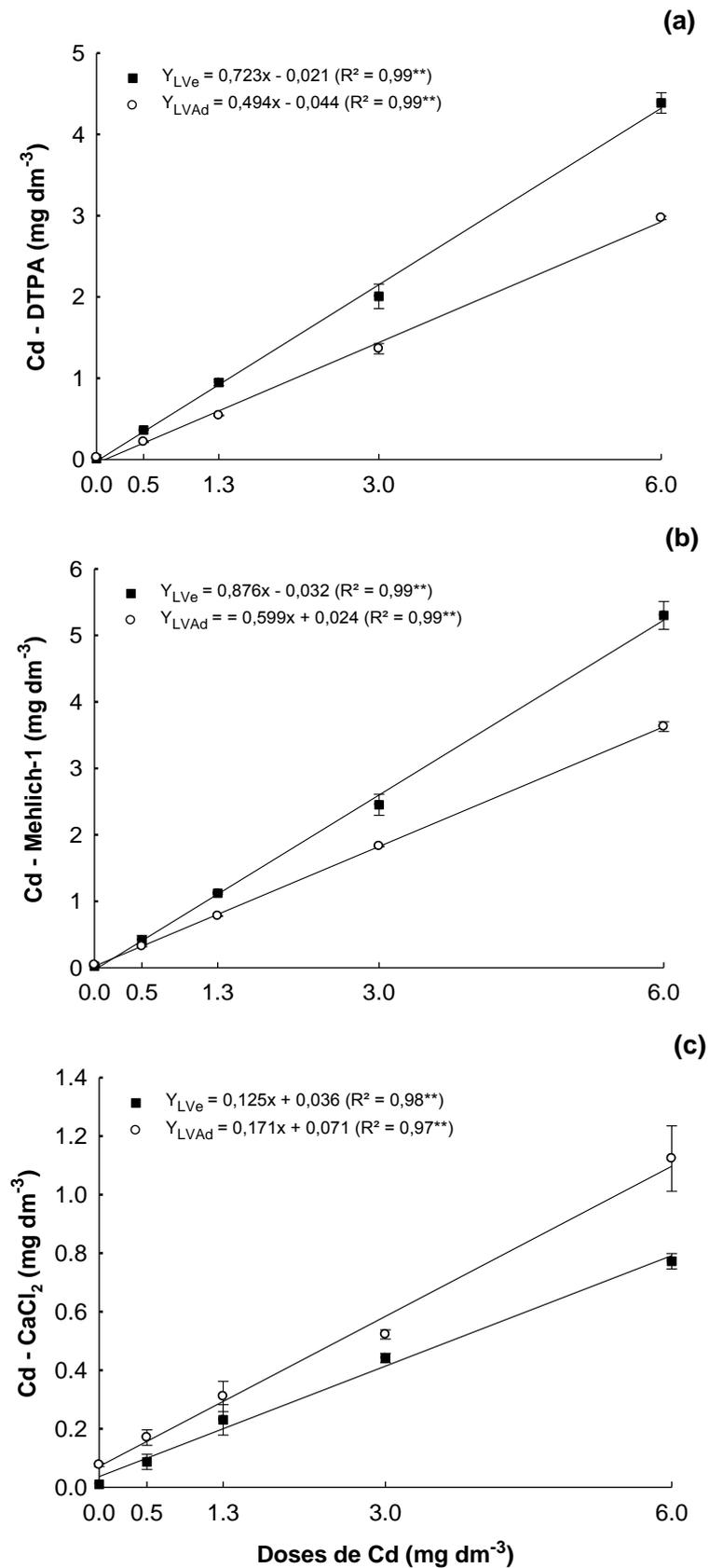


Figura 4 – Teores disponíveis de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVE) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) extraídos por DTPA (a), Mehlich-1 (b) e CaCl_2 (c) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de arroz. ** – Significativo a 1 % de probabilidade

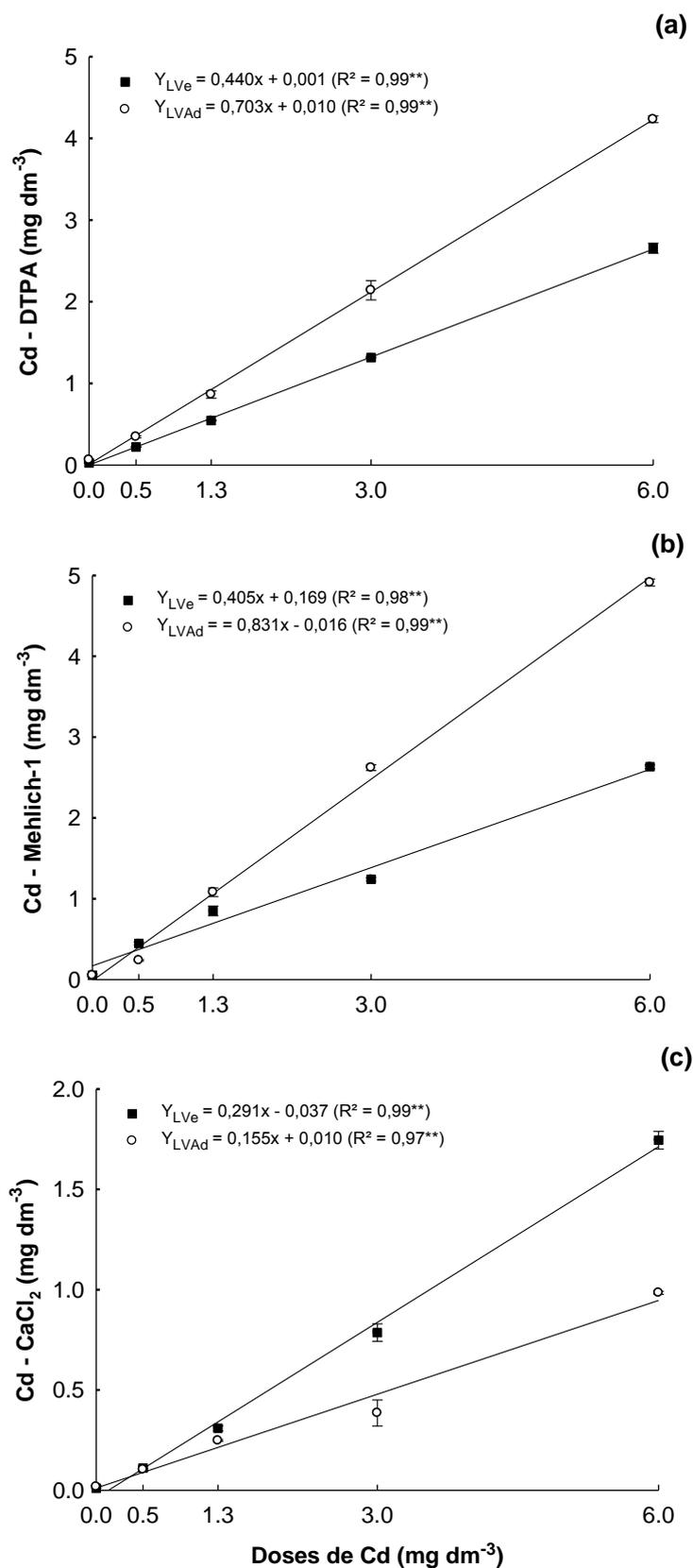


Figura 5 – Teores disponíveis de Cd no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVE) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) extraídos por DTPA (a), Mehlich-1 (b) e CaCl₂ (c) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de feijão. ** – Significativo a 1 % de probabilidade

A textura do solo é um fator importante no controle da disponibilidade de Cd às plantas (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Assim, os minerais silicatados da fração argila, a matéria orgânica e os óxidos de Fe, Al e Mn retêm mais os metais (QIAN et al., 1996). Dessa forma, assim como observado nesta pesquisa, outros estudos desenvolvidos com solos brasileiros contrastantes (especialmente quanto à textura) evidenciaram resultados diferentes na relação textura vs. disponibilidade de Cd.

Carvalho (2006), avaliando os efeitos da contaminação com Cd, Pb, Cu e Zn em um Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d) e em um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVA_h), verificou que os teores de Cd extraídos por DTPA (amostras de terra coletadas antes do cultivo de plantas de feijão) foram maiores no LVA_h, solo mais arenoso. Conforme esse mesmo autor, a maior extração do Cd no LVA_h pode ser atribuída ao fato, muito comum em Latossolos, de o Cd ser adsorvido fracamente pela matéria orgânica, argilominerais e óxidos de Fe, Al e Mn em pH inferior a 6,0.

Guerra (2011), estudando os efeitos da aplicação de doses de Cd (2; 4; 8 e 16 mg kg⁻¹) em um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média-arenosa e um Neossolo Quartzarênico textura arenosa, no cultivo de cinco espécies vegetais (alface, coentro, espinafre, rúcula e salsa), verificou que as quantidades de Cd disponível nas amostras de terra, coletadas antes do cultivo das culturas, extraídas por Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA, ácidos orgânicos e valor L, não diferiram em relação aos solos estudados.

Da mesma forma, Melo et al. (2011), estudando os efeitos da aplicação de doses de Cd (0,65; 1,3; 2,6; 5,2 e 10,4 mg kg⁻¹) na disponibilidade desse elemento em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico textura argilosa, com teores relativamente elevados de óxidos de Fe e de Al e um Neossolo Quartzarênico, também verificaram que os teores de Cd extraídos por DTPA foram semelhantes e que a maior parte do Cd aplicado aos solos se encontrava disponível.

Exceto para os teores de Cd obtidos pelo extrator CaCl₂ (Figuras 3c, 4c e 5c), pôde-se verificar que a maior parte do Cd adicionado se encontrava disponível. Isto evidencia que não houve adsorção acentuada do Cd nos dois Latossolos. Este fato está relacionado, também, à adição do cloreto de cádmio (CdCl₂), sólido higroscópico altamente solúvel em água, que contribuiu com os elevados teores de Cd disponível no solo. Isso pode tornar-se uma crítica aos resultados obtidos. Entretanto, dificilmente seria possível estudar os efeitos do Cd nas espécies vegetais

sem uma contaminação individual do elemento no solo. Todavia, fontes menos solúveis também devem ser consideradas em estudos como este.

Outro fator importante é o tempo de incubação do Cd nos solos. Sabe-se que o metal proveniente de uma fonte solúvel necessita de considerável quantidade de tempo para que se ligue às partículas do solo (MANCEAU; CALAS, 1986; BRUEMMER; GERTH; TILLER, 1988).

Além disso, a disponibilidade do Cd no solo é altamente dependente do pH do solo, matéria orgânica e da concentração total de Cd (JANSSEN et al., 1997; SAUVÉ; HENDERSHOT; ALLEN, 2000). Na maioria dos solos, 99% do Cd está associado aos coloides orgânicos e inorgânicos do solo; assim, grande parte pode ser transferido para a solução do solo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Existe um consenso geral de que o Cd existe predominantemente livre na solução do solo como Cd^{2+} (JOPONY; YOUNG, 1994; TEMMINGHOFF; VAN DER ZEE; DE HAAN, 1995; ELZINGA; VAN GRINSVEN; SWARTJES, 1999; PEREIRA et al., 2011). Isto justifica a possível ocorrência da condição simulada neste experimento em que a maior parte do Cd se encontra disponível.

O Cd possui elevada disponibilidade nos solos, por dois motivos: i) a adsorção de Cd é baixa, como por exemplo na goethita, um dos principais minerais encontrados em Latossolos (CAMARGO et al., 2008), onde a ordem relativa de adsorção é: $Cu > Pb > Zn > Co > Cd$. Já para os óxidos de Fe, também abundantes em Latossolos, a ordem de adsorção é: $Pb > Cu > Zn > Cd$; ii) em condições ácidas ($pH < 6$), uma fração muito pequena continua adsorvida aos óxidos, hidróxidos e matéria orgânica (McLEAN; BLEDSOE, 1992), e a maior parte encontra-se em solução na forma livre Cd^{2+} . As menores quantidades de Cd adsorvidos em Latossolo e Nitossolos foram obtidas em amostras de solo com $pH_{CaCl_2} < 5,5$ (DIAS et al., 2001). Os solos brasileiros são predominantemente ácidos (cerca de 70%) (QUAGGIO, 2000); portanto, nestes solos, o Cd tende a apresentar elevada disponibilidade.

Para solos altamente intemperizados, que apresentam baixos teores de matéria orgânica, o pH da solução do solo tem marcante influência na adsorção de Cd. Carvalho (2006) também ressaltou a importância que o pH da solução do solo tem na influência na adsorção de Cd em solos altamente intemperizados, como é o caso dos Latossolos. Sabe-se que o aumento do valor do pH do solo aumenta a adsorção do Cd nos solos e, conseqüentemente, reduz sua disponibilidade (SINGH;

MYHR, 1998). Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de as superfícies de troca sofrerem desprotonação com a conseqüente geração de cargas negativas (ALLOWAY, 1990). Esse é o caso dos Latossolos, materiais cujas superfícies de troca são dependentes de pH (DIAS et al., 2001). Uma estreita relação entre pH do solo e a extração de Cd em solos tem sido relatada (HE; SINGH, 1995; SINGH et al., 1995; KRISHNAMURTI; NAIDU, 2003). Para o experimento com a cultura da alface, esse fato ajuda a explicar a não diferença observada entre os teores disponíveis de Cd nos dois Latossolos que apresentavam valores de pH próximos, ou seja, $5,4 \pm 0,2$ para o LVAd e $5,7 \pm 0,1$ para o LVe.

De acordo com o coeficiente angular das equações (Figuras 3, 4 e 5) e por meio das percentagens obtidas para cada extrator (Figura 6), verificou-se que o extrator Mehlich-1 recuperou maiores quantidades de Cd nos solos, seguidos pelo extrator DTPA e CaCl_2 . Resultados semelhantes também foram relatados por Pereira et al. (2011). Trevisan (2009) verificou que os teores de Cd disponíveis no solo, obtidos pelo extrator Mehlich-1, foram quase três vezes superiores aos obtidos por DTPA. Entretanto, Abreu et al. (1995) encontraram baixa eficiência dos extratores Mehlich-1 e DTPA em prever a disponibilidade de Cd em solos não contaminados. Já Anjos e Mattiazo (2001) não observaram eficiência de extratores (solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, Mehlich-3 e DTPA-TEA pH 7,3) na avaliação da disponibilidade de Cd em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho.

Na presente pesquisa, a ordem na eficiência de extração do Cd no solo foi: Mehlich-1 > DTPA > CaCl_2 (Figura 6). Isso provavelmente se deve ao fato de o extrator Mehlich-1 ser composto por soluções ácidas que dissolvem, também, os minerais de argila e, em alguns casos, pode superestimar os teores lábeis, devido à dissolução de metais associados a carbonatos (RIBEIRO FILHO, 2001). Já os quelantes, como DTPA, extraem maiores proporções das formas lábeis dos elementos sem dissolver as formas não-lábeis. Porém, em solos com teores elevados de metais pesados, o extrator DTPA pode ter sua capacidade quelatizante esgotada (NORVELL, 1984; O'CONNOR, 1988). Já o CaCl_2 apenas extrai a fração trocável/solúvel do elemento no solo (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007).

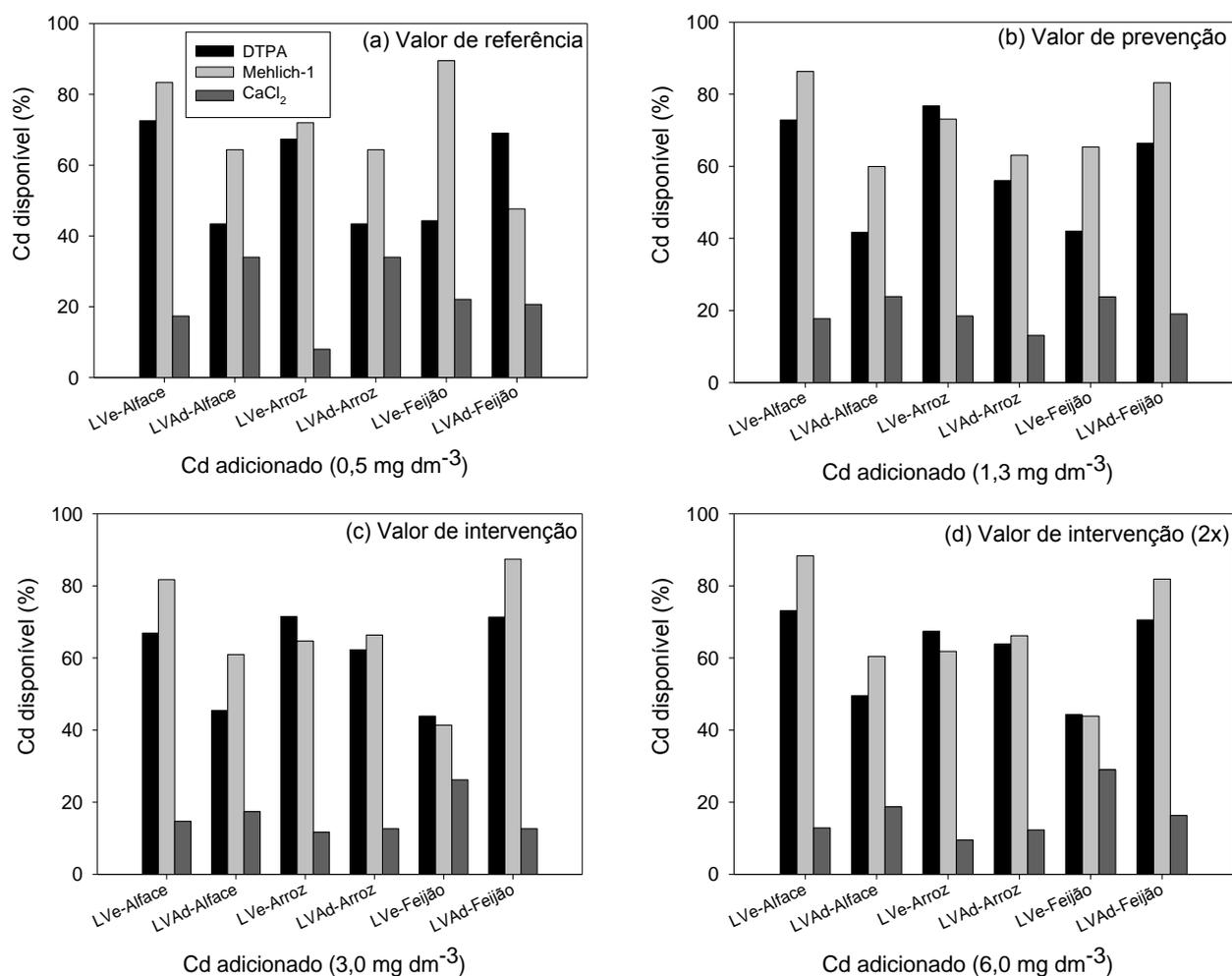


Figura 6 – Percentagem de Cd disponível no Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) obtido pelos extratores por DTPA (■), Mehlich-1 (□) e CaCl₂ (▒) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface, arroz e feijão

A eficiência de um extrator químico é atribuída de acordo com o grau de correlação entre quantidades extraídas do solo e quantidades absorvidas pelas plantas (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007). Dessa forma, foram realizados testes de correlação entre os teores de Cd disponíveis no solo, obtidos por DTPA, Mehlich-1 e CaCl₂, e as quantidades de Cd absorvidas pelas plantas. Esses resultados serão apresentados no item 6.4 desta tese.

6.2.3 Extração sequencial

A interação dos solos e das doses de Cd foi significativa para as formas de Cd avaliadas por meio do fracionamento químico das amostras de terra coletadas antes do cultivo das plantas de alface (Figuras 7 e 8), arroz (Figuras 9 e 10) e feijão (Figuras 11 e 12).

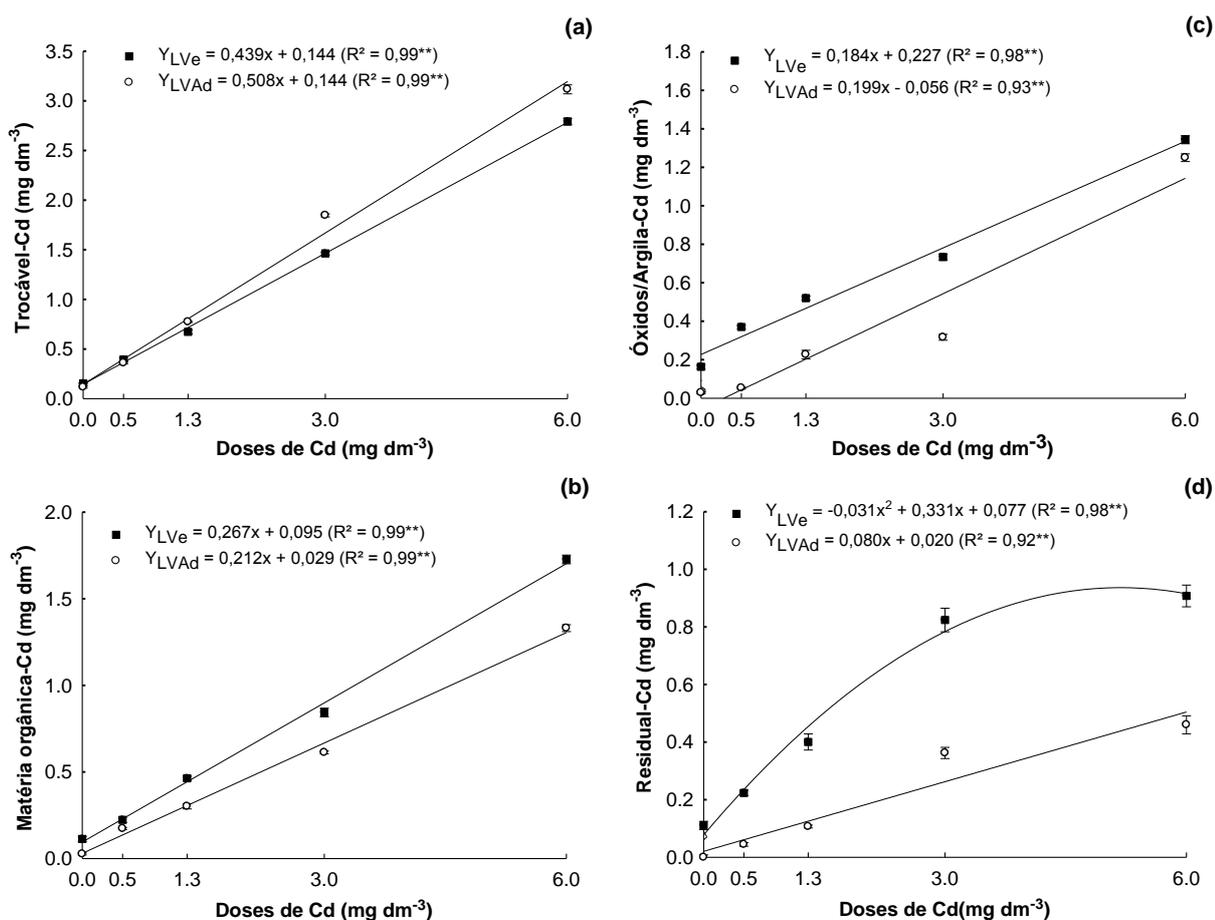


Figura 7 – Frações de Cd obtidas por meio de extração sequencial em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface. ** – Significativo a 1% de probabilidade. ^{NS} - Não significativo

Nos três experimentos, os teores de Cd na fração solúvel estiveram abaixo do limite de detecção (<0,001 mg kg⁻¹) da metodologia empregada. Esse resultado corrobora os obtidos por Nogueira et al. (2010).

Em todas as frações, os teores de Cd aumentaram em função das doses de Cd. No experimento com a cultura de alface, os teores de Cd na fração trocável foram maiores no LVAd (Figura 7a). Por outro lado, notaram-se maiores teores de

Cd no LVe quando se avaliou o metal ligado às frações matéria orgânica, óxidos/argila e residual (Figura 7b).

O aumento das doses de Cd nos solos promoveu incremento linear nos teores de Cd ligados às frações trocável, matéria orgânica e óxidos/argila (Figuras 7a, 7b e 7c). Para o Cd ligado à fração residual, notou-se aumento linear nos teores de Cd no LVAd. Já para no LVe, verificou-se efeito quadrático positivo, sendo a dose de $5,34 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cd a responsável por maior teor de Cd ($0,95 \text{ mg dm}^{-3}$) nesta fração (Figura 7d).

Em relação à distribuição do Cd nos solos estudados (amostras coletadas antes do cultivo das plantas de alface, com dois meses de incubação do Cd nos solos), verificou-se que, para o LVe, os teores de Cd estiveram associados na seguinte ordem: trocável > matéria orgânica = óxidos/argila > residual (Figura 8a). Já para o LVAd, verificou-se a seguinte distribuição do Cd: trocável > matéria orgânica > óxidos/argila > residual (Figura 8b). Para ambos os solos, a maior parte do Cd esteve associada a frações mais fitodisponíveis (trocável e matéria orgânica).

Para o LVe, foi nítida a contribuição do aumento das doses de Cd, sendo observado um incremento percentual desse elemento nas frações trocável e matéria orgânica, variando de 48% para o tratamento-testemunha (sem adição de Cd) até aproximadamente 70% na maior dose de Cd ($6,0 \text{ mg dm}^{-3}$). Já para o LVAd, notou-se que a maior parte (aproximadamente 80%) do Cd estava ligada às frações trocável e matéria orgânica.

Para as amostras de terra coletadas no experimento com plantas de arroz, observou-se que, exceto na fração óxidos/argila para o LVe e o LVAd (Figura 9c), os teores de Cd aumentaram linearmente em função das doses de Cd (Figuras 9a, 9b e 9d).

Similar aos resultados obtidos para o experimento com as plantas de alface, pôde-se notar que os teores de Cd na fração trocável foram maiores no LVAd. Por outro lado, notaram-se maiores teores de Cd no LVe quando se avaliou o metal ligado às frações matéria orgânica, óxidos/argila e residual.

Quanto à distribuição percentual de Cd nas amostras de terra coletadas antes do cultivo das plantas de arroz, notou-se que, no LVe, as formas de Cd variaram, principalmente em função das doses de Cd. Sendo assim, para os tratamentos testemunha (sem adição de Cd), valor de referência ($0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cd) e prevenção ($1,3 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cd), observou-se que o Cd esteve mais associado à

fração residual. Porém, com o aumento das doses de Cd, pôde-se verificar que as formas de Cd ligadas a frações mais fitodisponíveis (troçável e matéria orgânica) aumentaram (Figura 10a). Já para o LVAd, de modo geral, notou-se que mais de 50% do Cd estiveram ligados às frações consideradas fitodisponíveis, sendo observada a seguinte distribuição: troçável > matéria orgânica > óxidos/argilas = residual (Figura 10b).

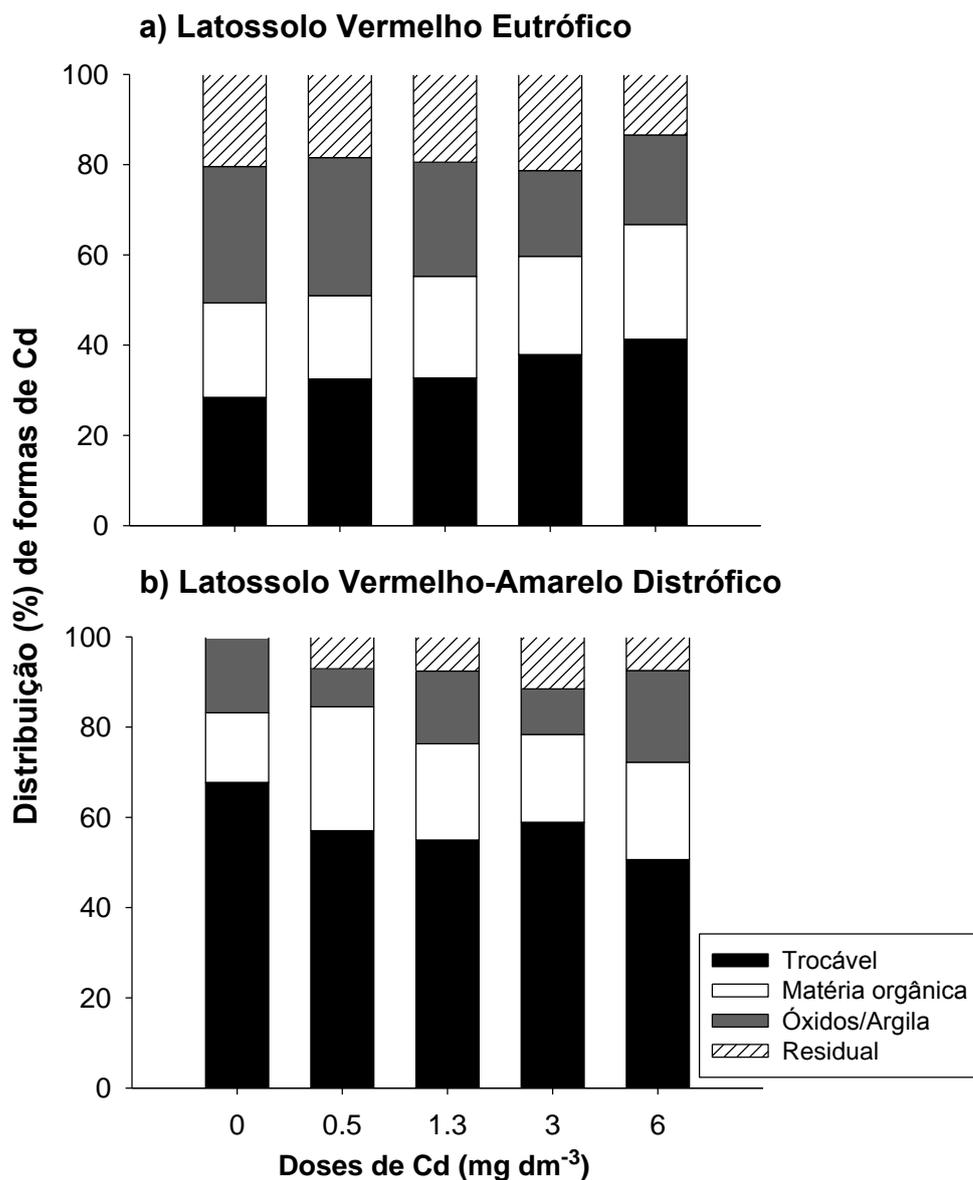


Figura 8 – Distribuição de formas de Cd em relação à soma total desse metal em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVE) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de alface

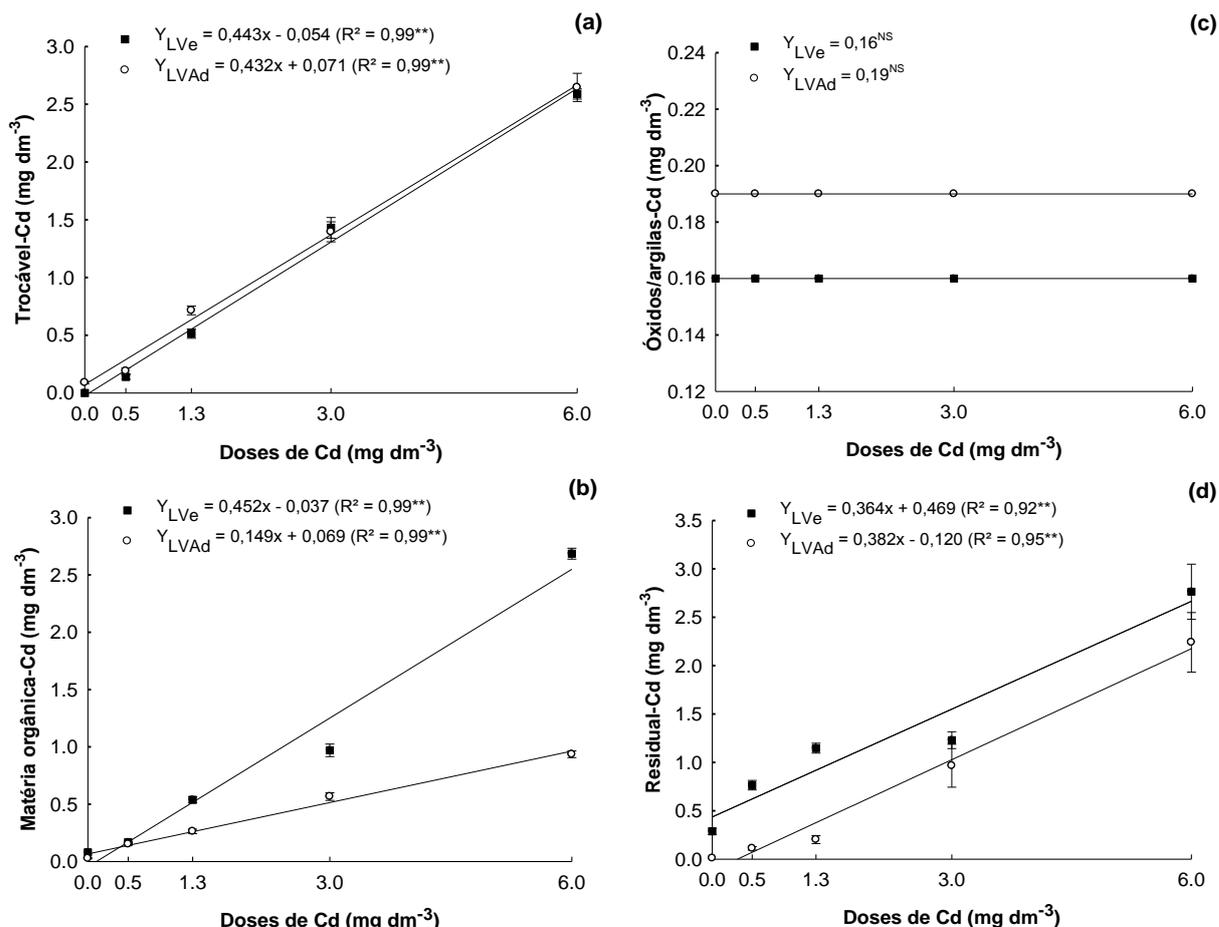


Figura 9 – Frações de Cd obtidas por meio de extração sequencial em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de arroz. ** e ^{NS} – Significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Para as amostras de terra coletadas no experimento com plantas de feijão, verificou-se que, exceto na fração residual para o LVAd, os teores de Cd aumentaram linearmente em função das doses de Cd (Figuras 11a, 11b e 11c). Para o Cd ligado à fração residual, notou-se que o incremento nas doses de Cd não influenciou nos teores de Cd nesta fração. Já para o LVe, verificou-se efeito quadrático positivo, sendo a dose de 5,80 mg dm⁻³ de Cd a responsável por maior teor de Cd (0,93 mg dm⁻³) nesta fração (Figura 7d).

Assim como observado nos experimentos com as plantas de alface e arroz, os teores de Cd na fração trocável foram maiores no LVAd (Figura 11a). Por outro lado, notaram-se maiores teores de Cd no LVe quando se avaliou o metal ligado às frações matéria orgânica, óxidos e residual (Figuras 11b, 11c e 11d).

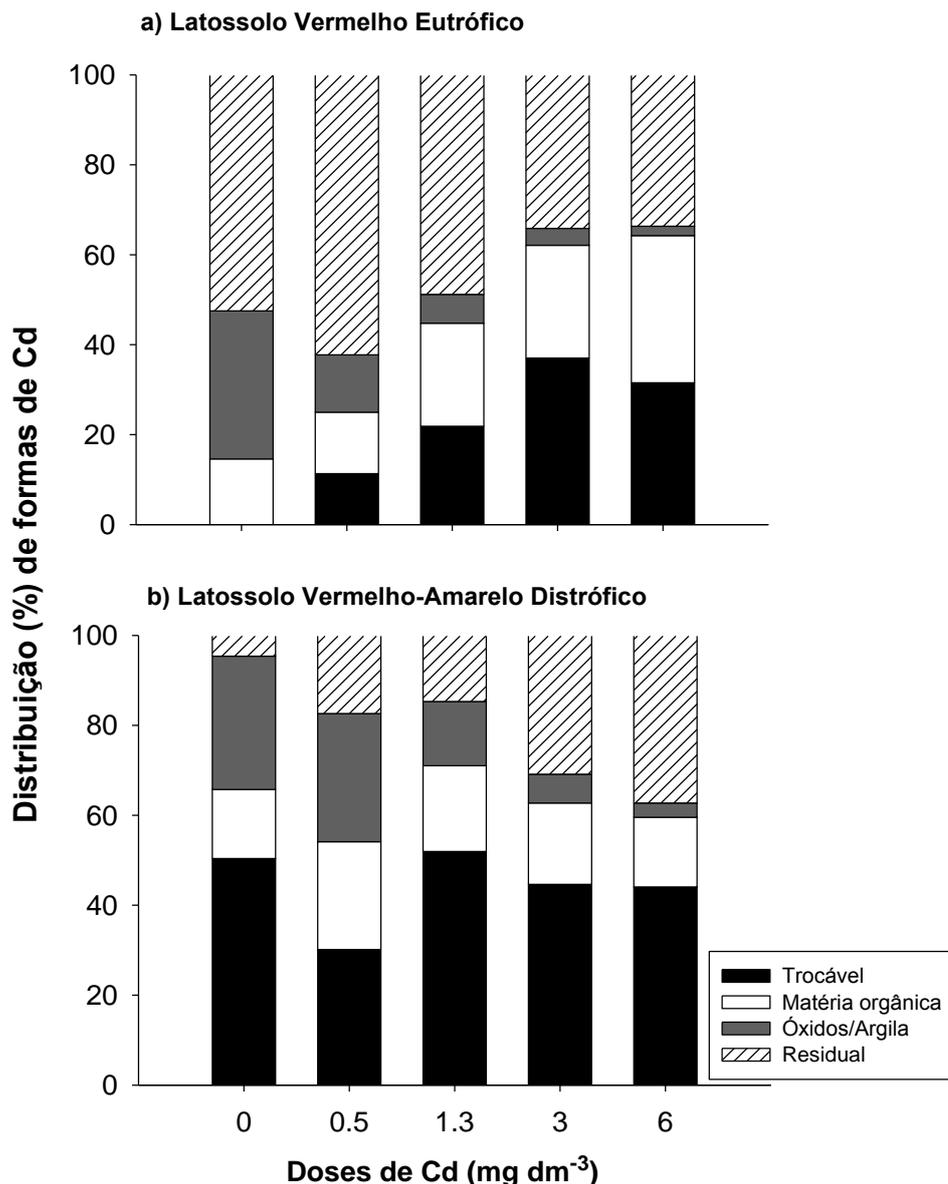


Figura 10 – Distribuição de formas de Cd em relação à soma total desse metal em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVE) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de arroz

Em termos de distribuição, o Cd comportou-se da seguinte forma nas frações do LVE: trocável > óxidos/argila > matéria orgânica > residual (Figura 12a). Já para o LVAd, verificou-se a seguinte distribuição percentual do Cd: trocável > matéria orgânica = óxidos/argila > residual. Neste solo, percebe-se que a elevação das doses de Cd proporcionaram aumento (de 40% para 80%) nas frações trocável e matéria orgânica e, conseqüentemente, redução da percentagem de Cd ligado às frações óxidos/argila e residual (Figura 12b).

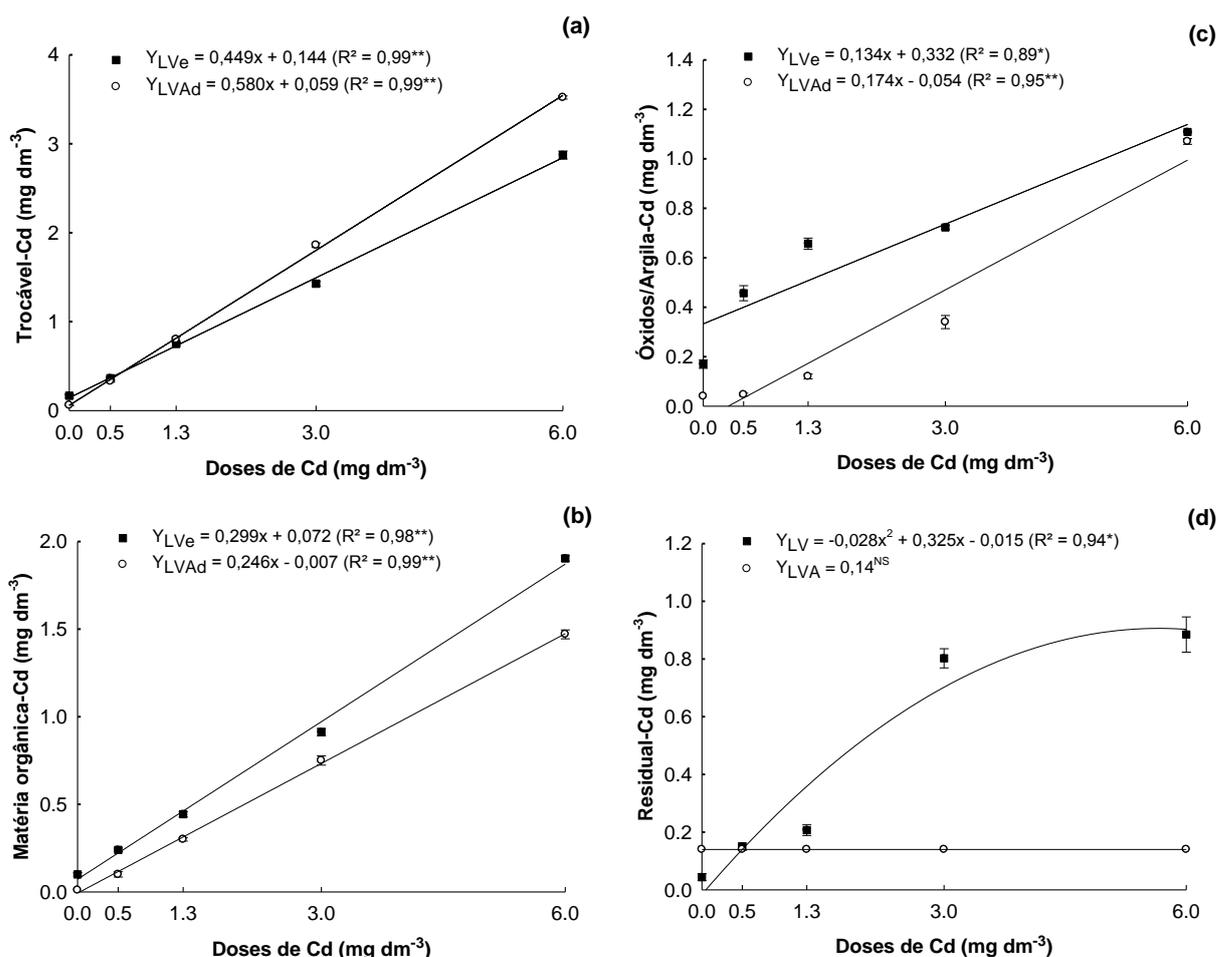


Figura 11 – Frações de Cd obtidas por meio de extração sequencial em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de feijão. ** – Significativo a 1% de probabilidade

A disponibilidade do Cd em frações consideradas fitodisponíveis (trocável e matéria orgânica) foi elevada, o que vem a ser um indicativo de possível contaminação das culturas estudadas, constituindo um risco à segurança alimentar (KRISHNAMURTI; NAIDU, 2003; COSTA et al., 2007). Esses resultados também foram reportados por outros autores (HARRISON; LAXEN; WILSON, 1981; MILLER; McFEE, 1983; KUO; HEILMEN; BAKER, 1983). Ma e Rao (1997), que também observaram elevados teores de Cd em frações fitodisponíveis, comentaram a respeito da importância do estudo de fracionamento de metais quando se pretende estudar a contaminação desses elementos no solo.

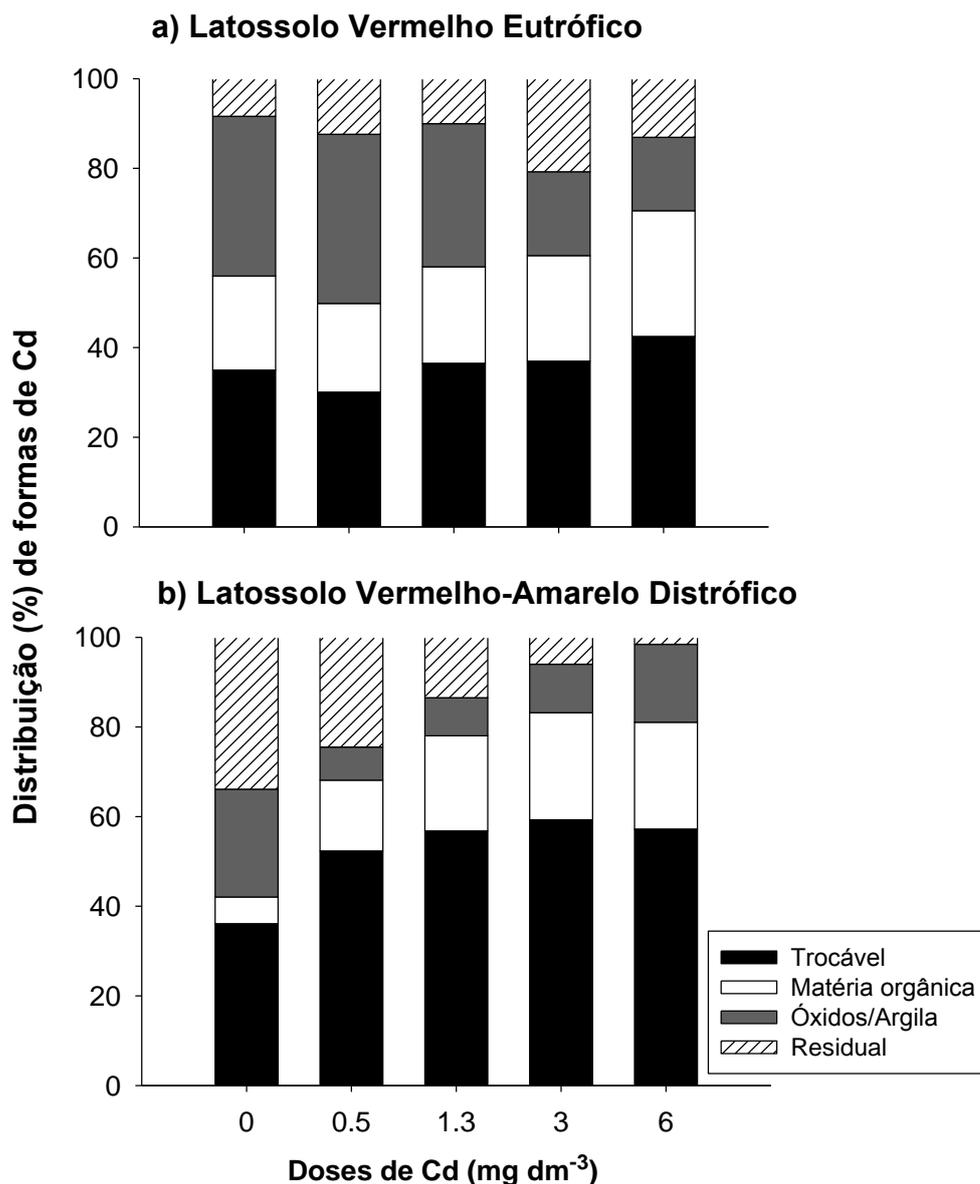


Figura 12 – Distribuição de formas de Cd em relação à soma total desse metal em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVE) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd) em função da aplicação de doses de Cd antes do cultivo das plantas de feijão

A forma com que o metal é adicionado ao solo exerce grande influência sobre sua disponibilidade (REIS, 2002), o que talvez possa explicar a pouca presença de Cd na fração residual. Candelaria e Chang (1997) estudaram a distribuição do Cd adicionado ao solo por meio de lodo de esgoto e de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, verificando que, no primeiro caso, a maior parte do metal permaneceu no lodo e apenas pequena quantidade passou para a solução e daí, então, para as fases sólidas do solo. Já o Cd adicionado na forma de sal solúvel teve sua maior parte adsorvida pela fase sólida do solo.

O solo mais arenoso (LVAd) mostrou-se mais preocupante do ponto de vista de segurança alimentar, pois mais de 40% do Cd estavam presentes na forma trocável, com elevada possibilidade de ocorrer transferência desse elemento para as plantas. Mann e Ritchie (1993) também relataram que a maior parte (> 95%) do Cd em um solo arenoso estava presente nas formas solúvel e trocável, e a proporção de ambos variou com os valores de pH e com a quantidade de Cd aplicada.

Gomes et al. (1997) realizaram extração fracionada de Cd e outros metais em Latossolo Vermelho-Amarelo utilizando o mesmo método adotado na presente pesquisa (MANN; RITCHIE, 1993) e também verificaram que o Cd foi encontrado, principalmente, nas formas solúvel e trocável. Da mesma forma, Costa et al. (2007), avaliando a biodisponibilidade de Cd e Pb em seis solos do Estado do Rio Grande do Sul por meio de extrações químicas sequenciais, concluíram que, apesar de o Cd ter sido detectado em todas as frações, este elemento esteve mais associado às frações trocável e matéria orgânica, o que, de acordo com estes autores, indica, possivelmente, a maior participação de ligações menos energéticas (eletrostáticas) e, conseqüentemente, possibilita maior mobilidade do Cd no solo.

As formas de Cd obtidas no LVe estiveram mais associadas às frações matéria orgânica, óxidos/argila e residual (Figuras 7, 9 e 11), os quais podem ser atribuídos aos maiores teores de matéria orgânica e argila, à presença de grandes quantidades de óxidos de Fe, Al e Mn, e ao pH ($5,7 \pm 0,1$) do LVe (Tabela 7). Mann e Ritchie (1993) verificaram que as formas de Cd obtidas em cada solo estudado dependiam dos valores de pH, da mineralogia, da matéria orgânica e da taxa de aplicação de Cd. É reportada na literatura a complexação de Cd com matéria orgânica dissolvida, principalmente entre pH 4 e 6 (SAUVÉ et al., 2000). Além disso, nos solos sob clima tropical úmido, os óxidos de Fe e de Al exercem importante papel no comportamento do Cd, principalmente em relação à adsorção desse elemento aos colóides do solo (GOMES et al., 1997).

Sabe-se, também, que os atributos do solo que podem apresentar elevada correlação com a adsorção de Cd são: matéria orgânica, CTC e força iônica da solução (PETRUZZELLI; GUIDI; LUBRANO, 1985), superfície específica (KORT et al., 1976) e pH (GRAY et al., 1999).

Apesar de ter sido observado que a maior parte do Cd estava ligada à fração trocável, Costa et al. (2007) reportaram que esse metal foi bastante retido nas frações orgânicas e residuais, indicando que, em condições de baixa competição

com outros cátions, o Cd também tem tendência de permanecer sob formas menos disponíveis, ficando adsorvido, especificamente, à matéria orgânica, a minerais silicatados e a óxidos. Ainda, segundo estes autores, na fração residual do Latossolo Vermelho Distroférico típico, que predominou sobre as demais frações neste solo, pôde-se verificar a forte afinidade do Cd pelos óxidos de Fe (hematita) constituintes dessa classe de solo.

Silva e Vitti (2008), avaliando o fracionamento de Cd e outros metais em um Latossolo Vermelho Distrófico de textura argilosa, também observaram que quantidades consideráveis de Cd estavam associadas aos óxidos de Fe e de Al e à fração residual, demonstrando a importante participação dos óxidos na adsorção de Cd em solos com baixo teor de matéria orgânica.

Dias et al. (2001) estudaram a adsorção de Cd em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo, e verificaram que a matéria orgânica, a retenção de cátions, a superfície específica, a argila e as cargas negativas variáveis e permanentes se mostraram estreitamente relacionadas com a CTC dos solos estudados. Assim, segundo estes autores, um incremento em qualquer um desses atributos acarretaria um incremento na CTC, com conseqüente aumento da capacidade de adsorção de Cd. Ziper et al. (1988) observaram que elevadas quantidades de Cd adsorvido estavam relacionadas com altos valores de CTC. Gray et al. (1999) verificaram que a matéria orgânica poderia explicar 24% da variação do Cd adsorvido nos solos estudados e que ela, juntamente com o pH, explicaria 75% da adsorção do elemento.

6.3 Efeitos dos tratamentos nas plantas de alface, arroz e feijão

6.3.1 Produção de matéria seca e/ou fresca e nutrição das culturas

A interação dos solos e das doses de Cd foi significativa para a produção de matéria fresca e seca do caule e das folhas de alface (Figuras 13 e 14), para a produção de matéria seca da raiz, parte aérea e grãos de arroz de terras altas (Figura 15) e para a produção de matéria seca da raiz, parte aérea, vagem e grãos de feijão (Figura 16).

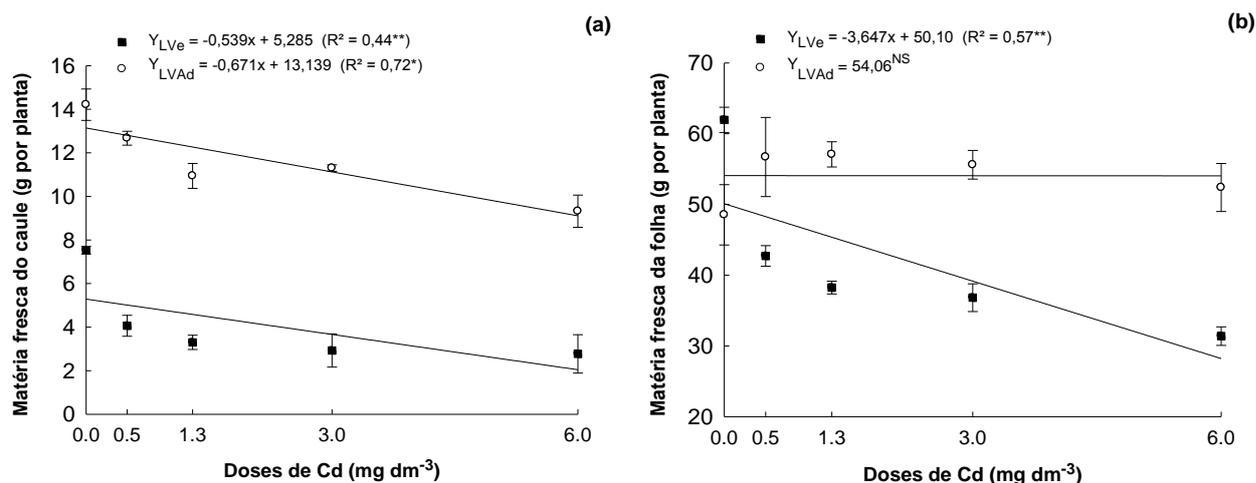


Figura 13 – Matéria fresca do caule (a) e das folhas (b) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5 % de probabilidade e não significativo, respectivamente

O aumento das doses de Cd proporcionou redução na produção de matéria fresca do caule, em ambos os solos estudados (Figura 13a). Exceto no LVAd, houve diminuição na produção de matéria fresca das folhas de alface com a elevação das doses de Cd adicionadas (Figura 13b).

De modo geral, a produção de matéria seca das partes vegetais analisadas para as culturas de alface, arroz e feijão foi influenciada negativamente pela adição das doses de Cd aos solos (Figuras 14, 15 e 16).

O aumento das doses de Cd proporcionou redução linear na produção de matéria seca da raiz (Figura 14a), do caule (Figura 14b) e das folhas de alface (Figura 14c) em ambos os solos estudados. Assim, quando comparada aos valores obtidos entre o tratamento-testemunha (sem adição de Cd) em relação à maior dose de Cd (6 mg dm⁻³) adicionada, pôde-se verificar que a produção de matéria seca das raízes das plantas de alface teve redução de 66% nos dois Latossolos. Já para a produção de matéria seca do caule, observou-se uma diminuição de 88% no LVe e de 52% no LVAd. No caso da produção de matéria seca das folhas de alface, verificou-se redução de 28% no LVe e 15% no LVAd.

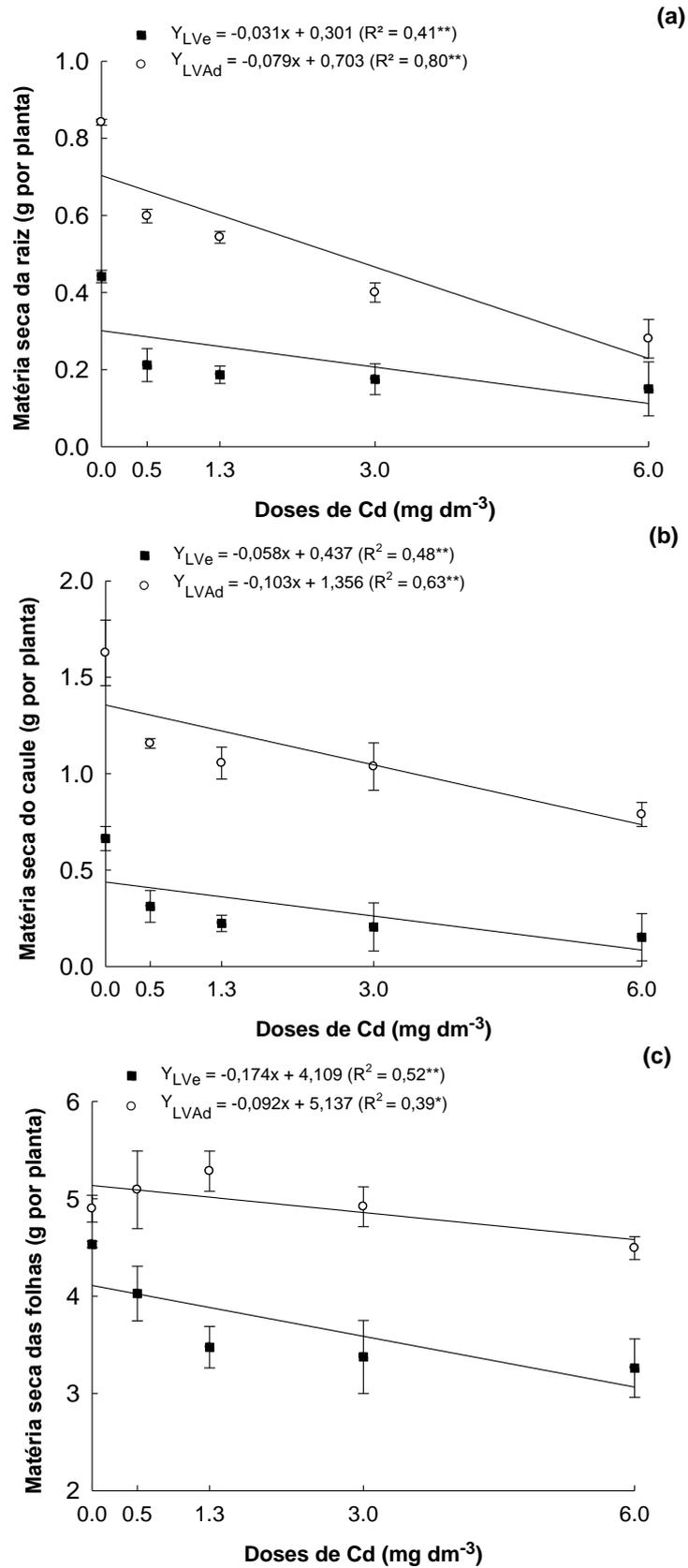


Figura 14 – Matéria seca da raiz (a), do caule (b) e das folhas (c) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** e * – Significativo a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente

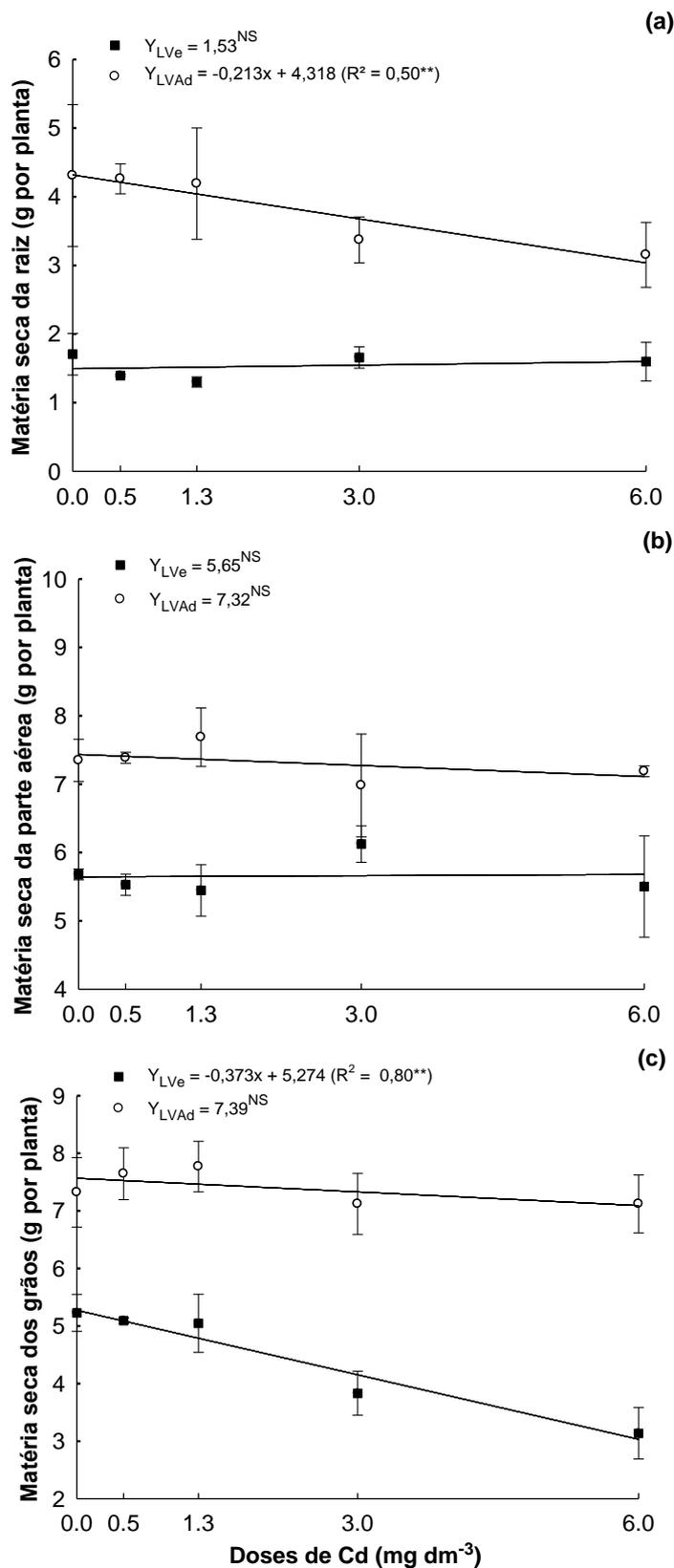


Figura 15 – Produção de matéria seca da raiz (a), parte aérea (b) e grãos (c) de plantas de arroz em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** e NS – Significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente

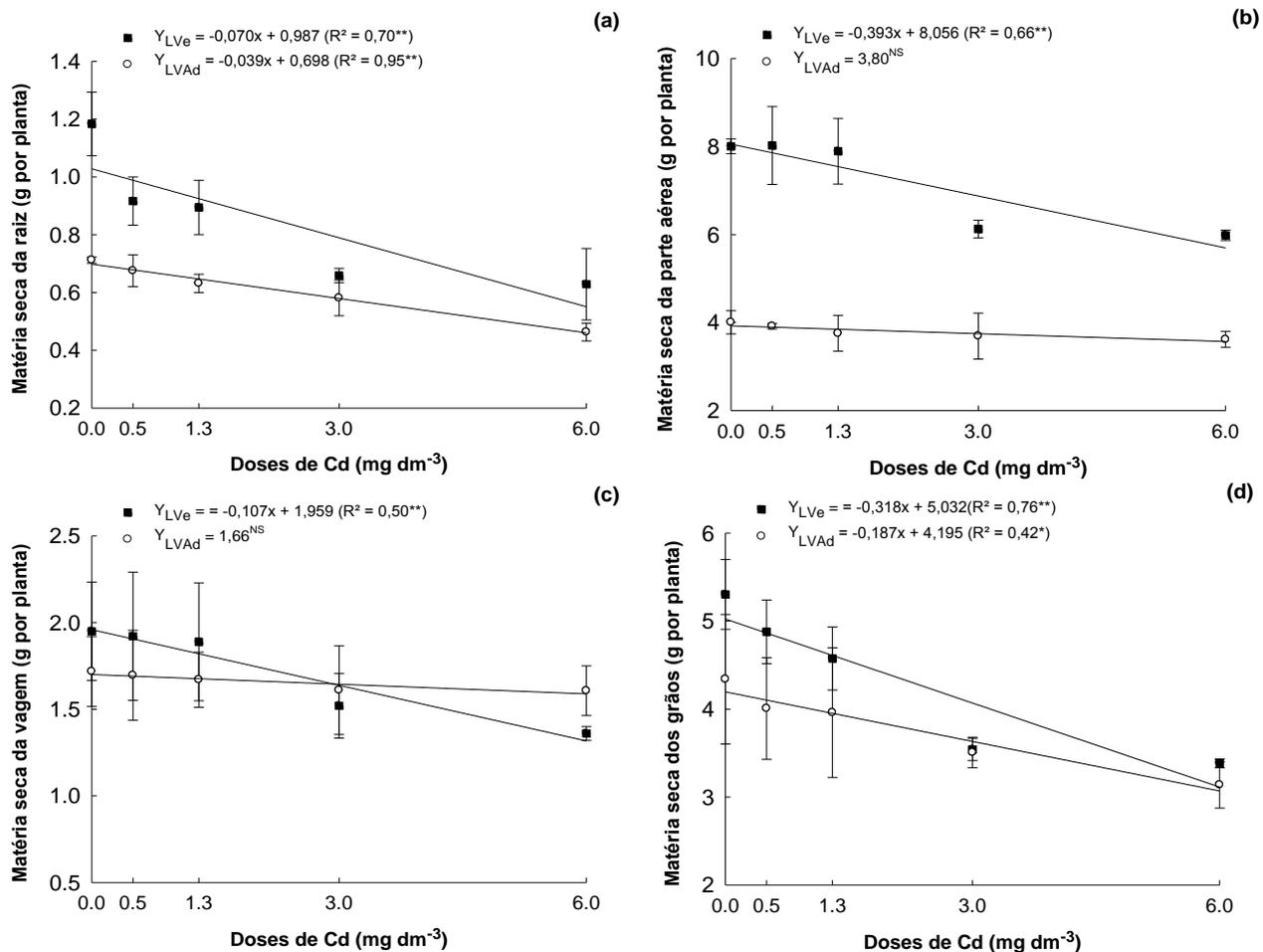


Figura 16 – Produção de matéria seca da raiz (a), parte aérea (b), vagem (c) e grãos (d) de plantas de feijão em função dos solos estudados (LVE: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Pereira (2001) também encontrou reduções de 47 e 51% na produção de matéria seca das variedades de alface Mimosa e Regina de Verão, quando se compararam plantas submetidas a $9,6 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cd com as testemunhas (ausência de Cd). Guerra (2011), estudando os efeitos da aplicação de doses de Cd (2; 4; 8 e 16 mg kg^{-1}) em um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média-arenosa e um Neossolo Quartzarênico textura arenosa, também verificou diminuição da produção de matéria seca da parte aérea de plantas de alface, coentro, salsa e espinafre.

Por outro lado, Garate et al. (1993), estudando plantas de alface e duas variedades de chicória em condições de hidroponia (doses de Cd = $0,1$ e $1,0 \text{ mL L}^{-1}$), verificaram que, em geral, a adição de Cd não reduziu a produção de matéria seca

das raízes, folhas novas e folhas velhas das plantas. Da mesma forma, Pereira (2006) também não observou redução na produção de matéria seca de plantas de alface, mesmo sendo encontrados elevados teores de Cd na parte aérea das plantas, o que, segundo este autor, evidencia a capacidade que esta espécie possui em tolerar esse metal. Melo (2011) também não verificou influência das doses de Cd (1; 2; 3; 5; 8 e 12 mg kg⁻¹) aplicadas em um Latossolo e um Argissolo na produção de matéria seca de plantas de alface (cv. Amanda).

Em relação aos solos analisados, houve maior produção de matéria seca da raiz, caule e folhas de alface no LVAd. *A priori* este resultado não parecia coerente, pois imaginava-se que, em função dos atributos químicos e físicos do LVAd, os teores de Cd estariam mais disponíveis no solo, causando maior efeito tóxico nas plantas de alface. Entretanto, pelos resultados apresentados anteriormente, verificou-se que os teores disponíveis de Cd nos Latossolos eram praticamente os mesmos (Figura 3).

Houve efeito significativo das doses de Cd sobre a matéria seca das raízes de arroz apenas para o LVAd (Figura 15a). O aumento das doses de Cd aplicadas ao LVAd promoveu diminuição na produção de matéria seca nas raízes, sendo o modelo linear decrescente, o que melhor se ajustou. Notou-se, com isso, uma diminuição de 27% do tratamento-testemunha (sem adição de Cd) para o tratamento com a maior adição de Cd (6,0 mg dm⁻³).

O aumento das doses de Cd não influenciaram a produção de matéria seca da parte aérea das plantas de arroz de terras altas, em ambos os solos estudados (Figura 15b). Li et al. (2009) também não verificaram redução da produção de massa seca de grãos, parte aérea e raízes de arroz em solo que recebeu adição de Cd na forma de CdCl₂. Ribeirinho (2010) também verificou que a produção de matéria seca da parte aérea (folhas + colmos) e a produção de grãos com casca não foram influenciadas pela adição do cloreto de cádmio em um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico.

Em relação à produção de matéria seca dos grãos de arroz, verificou-se efeito significativo das doses de Cd apenas no LVe, sendo observado decréscimo linear de 40% na produção (Figura 15c). Pelos resultados apresentados anteriormente, verificou-se que os teores disponíveis (DTPA e Mehlich-1) de Cd foram superiores no LVe quando comparados ao LVAd (Figura 4), o que pode ter contribuído para maior toxicidade nas plantas de arroz cultivadas naquele solo.

A maior produção de grãos de arroz foi obtida no LVAd (média de 7,4 g por planta), solo mais arenoso, quando comparada ao LVe (média de 4,5 g por planta), solo argiloso. De forma contrária, Oliveira et al. (2005), avaliando a aplicação de lodo de esgoto enriquecido com Cd e Zn, verificaram maior produção de grãos de arroz no solo com maior teor de argila. Estes autores atribuíram esse resultado aos maiores teores de argila, óxidos e matéria orgânica, que permitiram que uma quantidade maior de Cd fosse adsorvida especificamente, diminuindo a disponibilidade e os riscos de toxicidade desse elemento para as plantas de arroz.

Além da influência do tipo de solo na disponibilidade de Cd e a consequente toxicidade desse elemento para as plantas, Li et al. (2005) demonstraram também a importância de se estudar diferentes genótipos de arroz no controle da absorção (tolerância) de Cd por essa cultura.

No experimento com as plantas de feijão, observou-se que o aumento das doses de Cd adicionadas aos solos promoveu diminuição da matéria seca das raízes, sendo observado um ajuste linear em ambos os Latossolos (Figura 16a). A redução das raízes foi da ordem de 47% no LVe e 35% no LVAd. Estes resultados corroboram os encontrados por Pereira (2006).

No caso da matéria seca da parte aérea e das vagens, não houve efeito das doses de Cd para o LVAd, porém, para o LVe, verificou-se diminuição da matéria seca dessas partes, seguindo um ajuste linear (Figuras 16b e 16c). A diminuição da produção de matéria seca da parte aérea e das vagens no LVe foram, respectivamente, de 25% e 30%.

O aumento das doses de Cd adicionadas aos solos provocou decréscimo linear da matéria seca dos grãos do cultivar de feijão-Pérola em ambos os Latossolos (Figura 16d). No LVe, a redução na produção de grãos foi de 36%. Já no LVAd, observou-se diminuição na produção de grãos da ordem de 27%.

Carvalho (2006), estudando o efeito de doses de Cd (5; 10 e 20 mg dm⁻³) e outros metais (Cu, Pb e Zn), aplicadas em um Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d) e em um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVA_h), também verificou diminuição da matéria seca (parte aérea e grãos) de plantas de feijão em decorrência do aumento do Cd nos solos. Nesse estudo, o autor constatou que, dentre os elementos estudados, o Cd foi o único que promoveu redução na produção de grãos de feijão nos dois Latossolos.

A maior produção de matéria seca nas partes das plantas de feijão foi obtida no LVe, os quais, conforme já discutido anteriormente, apresenta atributos que auxiliam na retenção do Cd no solo (Tabelas 6 e 7), diminuindo sua toxicidade às plantas. Porém, de forma contrária ao observado nesta pesquisa, Carvalho (2006) relatou que, embora altamente nocivo à cultura do feijão nos dois solos (LV_d e LVA_h), os efeitos do Cd foram muito mais drásticos nas plantas cultivadas no solo que apresentava maiores quantidades de argila e menores de matéria orgânica (LV_d).

O decréscimo da matéria fresca e/ou seca das partes das plantas de alface, arroz e feijão com o incremento das doses de Cd, provavelmente, pode está relacionado com o efeito da toxicidade desse elemento para as plantas (GUSSARSON et al., 1996; YANG et al., 1996). No caso do Cd, valores entre 10 e 95 mg kg⁻¹ são considerados fitotóxicos (MALAVOLTA, 2006).

A toxicidade de Cd tem provocado redução da matéria seca e fresca de cultivares de alface (MALGORZATA; ASP, 2001; CORRÊA et al., 2006) e de arroz (LI et al., 2005), porém genótipos distintos podem responder diferentemente quanto à diminuição da produção de biomassa. Estudando quinze cultivares de feijão comum e cinco cultivares de feijão-vigna, Silva (2011) relatou que a toxicidade de Cd afetou negativamente a produção de matéria seca da parte aérea (folha e caule) e de grãos, porém verificou-se enorme variação entre os cultivares estudados. Segundo este autor, a toxicidade do Cd proporcionou redução média de 35; 29 e 13% na produção de matéria seca das folhas, do caule e dos grãos de feijão, respectivamente.

As condições de crescimento das plantas e as propriedades químicas e físicas do solo também são fatores que influenciam na maior ou menor toxicidade de Cd às culturas (LI et al., 2005; CARVALHO, 2006; MELO, 2011).

A sintomatologia visual da toxicidade de Cd caracteriza-se por apresentar folhas encarquilhadas e enroladas, com margens pardas, clorose, pecíolos e nervuras avermelhadas, raízes pardas e curtas, murchamento e redução de crescimento das plantas (MALAVOLTA, 2006; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; GUIMARÃES et al., 2008). No entanto, além da redução da produção de matéria seca, não foram observados outros sintomas de fitotoxicidade nas plantas, o que corrobora os resultados observados por Peterson e Girling (1981), que descrevem que certas plantas, apesar de estarem em ambientes contaminados não manifestam sintomas de fitotoxicidade por acumularem inativamente metais em seus

tecidos. Neste sentido, Moustakas et al. (2001) relataram que o Cd pode ser prejudicial, não devido ao seu efeito fitotóxico, mas devido ao fato de as plantas poderem acumular elevadas concentrações de Cd sem qualquer sintoma visível na planta, podendo constituir um risco significativo para a saúde humana.

A alface é classificada como indicadora/acumuladora de Cd e de outros metais pesados, pois possui capacidade de acumular elevadas concentrações desses elementos na parte aérea, não sendo sensível aos efeitos tóxicos (ALLOWAY, 1995; MALAVOLTA, 2006).

Mesmo não sendo notados neste estudo sintomas visuais de toxicidade, a redução da biomassa das plantas, pode ter ocorrido em virtude de desarranjos no metabolismo vegetal (LAGRIFFOUL et al., 1998) devido ao aumento da concentração do metal no solo (Figuras 3, 4 e 5). Este fato explica a maior produção da matéria fresca e/ou seca no tratamento-testemunha (sem adição de Cd) em relação aos demais tratamentos. Monteiro et al. (2009) também verificaram efeitos negativos do Cd no crescimento das raízes e da parte aérea de plantas de alface quando se comparou o tratamento-controle com as plantas expostas ao Cd aplicado na forma de nitrato, na dose de 100 μM .

A redução do crescimento e do desenvolvimento das plantas, causada pelo aumento das doses de Cd, ocorreu, possivelmente, devido a alterações e inibições de processos fisiológicos provocadas por esse elemento nas funções dos estômatos, transporte de elétrons, Ciclo de Calvin e desordens na estrutura dos grana e na síntese de clorofila (BARCELÓ et al., 1988; SHAW et al., 2004). O Cd afeta ainda a fosforilação oxidativa nas mitocôndrias (KESSELER; BRAND, 1995), reduz a taxa de fotossíntese, provoca alterações tanto enzimáticas quanto metabólicas (FORNAZIER et al., 2002; PRASAD, 2008; MONTEIRO et al., 2009), inibe a divisão celular e altera os cromossomos (DAS; SAMANTARAY; ROUT, 1997), além de se ligar a grupos sulfidril (SH) de enzimas e proteínas por ligações dissulfeto, inibindo suas atividades (LAGRIFFOUL et al., 1998). Embora os efeitos fitotóxicos do Cd tenham sido relatados por diversos autores, os mecanismos de toxicidade desse elemento ainda não são completamente compreendidos (BENAVIDES; GALLEGOS; TOMARO, 2005).

Outras possíveis causas da redução do crescimento e do desenvolvimento das plantas submetidas ao excesso de Cd são os efeitos negativos provocados por esse elemento na nutrição das culturas (GUIMARÃES et al., 2008). A presença de Cd pode afetar a absorção, o transporte e uso de cálcio (Ca), fósforo (P), potássio

(K) (DAS; SAMANTARAY; ROUT, 1997), magnésio (Mg) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001) e enxofre (S) (JIANG et al., 2005), bem como do cobre (Cu), cloro (Cl), ferro (Fe), manganês (Mn), selênio (Se) e zinco (Zn) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A competição do Cd com o Fe por sítios de absorção na membrana plasmática (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007) ou com Mg (KURDZIEL; PRASAD; STRZALKA, 2004) pode afetar potencialmente a estabilidade das clorofilas. A presença de Cd pode proporcionar a deficiência de P ou reduzir o transporte de Mn (GODBOLD; HUTTERMAN, 1985). Em milho, Nocito et al. (2002) verificaram decréscimo na absorção de K pelo sistema radicular. Em mitocôndrias, o excesso de Cd pode promover alterações na permeabilidade de suas membranas ao K, hidrogênio e Cl (LÖSCH, 2004). Em ipê-roxo, o excesso de Cd promoveu a redução no teor de P, K, Ca e Mg na raiz (PAIVA et al., 2004). O Cd também reduz a absorção de nitrato e seu transporte das raízes para a parte aérea por meio da inibição da nitrato redutase das folhas (HERNANDEZ; CARPENA-RUIZ; GARATE, 1996).

Assim, pelos resultados das análises químicas nos tecidos das plantas de alface, arroz e feijão, observou-se enorme variação nos teores e acúmulos de macro e micronutrientes em função das doses de Cd adicionadas, do tipo de solo e das espécies vegetais (Tabelas 11 a 16).

Nos três experimentos, não foram verificados efeitos das doses de Cd nos teores e acúmulos de K, Ca, Mg, S e Se. Por outro lado, o aumento das doses de Cd aplicados aos solos influenciou de forma distinta nos teores e acúmulos de P, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, que variaram de acordo com as partes das plantas analisadas e com os solos estudados. Monteiro et al. (2009) também encontraram variação no acúmulo de nutrientes em plantas de alface que foram expostas ao Cd. Estes autores verificaram que a absorção de Cd pelas plantas de alface proporcionaram redução no acúmulo de P, Fe e Mn nas folhas e de Mn nas raízes. Por outro lado, a maior absorção de Cd influenciou positivamente na maior absorção de B nas folhas e Cu nas raízes.

As funções que o P, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn desempenham nas plantas são bastante conhecidas na literatura, e a redução de um ou mais desses nutrientes nos tecidos vegetais limita o desenvolvimento das plantas. Assim, além da toxicidade do Cd em termos fisiológicos e bioquímicos, atribui-se o desbalanço nutricional como

uma das causas que contribuíram para menor crescimento e desenvolvimento das plantas de alface, arroz e feijão (Figuras 14, 15 e 16).

A relação entre as doses de Cd e os teores e acúmulos de P, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, nas partes das plantas de alface, arroz e feijão, ajustaram-se a modelos lineares e quadráticos em função do tipo de solo estudado (Tabelas 17 a 22).

Tabela 11 – Teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg⁻¹) em partes de plantas de alface em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado

Doses de Cd	Latossolo Vermelho Eutrófico						Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico					
	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
mg dm ⁻³	Raiz											
0,0	1813	24,74	12185	178,25	5,18	125,80	2126	14,03	6807	41,42	3,07	59,23
0,5	1051	24,95	15207	159,27	5,32	77,86	1956	17,65	5787	34,42	4,20	38,32
1,3	1182	26,25	10450	146,97	4,46	76,27	2159	19,73	6352	35,79	3,36	39,32
3,0	682	22,36	10286	117,73	4,81	74,35	1789	20,13	6708	31,18	3,09	40,15
6,0	854	24,57	10104	100,85	5,12	60,79	2807	25,16	6929	34,44	3,78	40,58
Teste F	4,33 ^{NS}	0,18 ^{NS}	5,31 ^{NS}	35,74 ^{**}	0,79 ^{NS}	8,94 [*]	2,90 ^{NS}	70,67 ^{**}	0,62 ^{NS}	3,15 ^{NS}	0,07 ^{NS}	1,30 ^{NS}
	Caule											
0,0	7780	10,16	294	86,45	1,68	107,80	7295	2,50	195	21,89	0,57	114,83
0,5	8247	7,44	259	52,62	1,27	96,34	8259	3,31	256	33,25	0,68	92,41
1,3	5804	6,20	246	160,15	1,07	80,29	8022	4,64	176	26,71	0,68	67,88
3,0	3290	6,38	245	101,03	1,09	55,04	6608	2,28	168	20,84	0,58	49,31
6,0	3334	5,90	149	63,75	0,86	54,60	3867	2,42	111	20,33	0,66	35,23
Teste F	35,03 ^{**}	5,99 [*]	30,97 ^{**}	0,47 ^{NS}	9,92 ^{**}	94,10 ^{**}	37,74 ^{**}	0,85 ^{NS}	27,06 ^{**}	2,27 ^{NS}	0,02 ^{NS}	82,47 ^{**}
	Folhas											
0,0	5432	5,83	348	581,47	0,52	150,05	3903	4,54	513	190,93	0,31	76,26
0,5	5990	4,62	499	587,90	0,40	160,60	5137	3,90	489	169,85	0,33	71,13
1,3	4936	4,11	419	478,70	0,42	151,95	5790	3,27	317	163,43	0,34	69,02
3,0	6228	3,87	301	448,05	0,39	108,25	5757	4,56	415	158,23	0,43	66,90
6,0	5823	3,37	73	400,37	0,37	94,97	6393	5,19	252	156,20	0,49	62,77
Teste F	0,55 ^{NS}	11,47 ^{**}	20,20 ^{**}	11,15 ^{**}	1,78 ^{NS}	44,46 ^{**}	11,05 ^{**}	1,89 ^{NS}	6,18 [*]	0,74 ^{NS}	7,23 [*]	4,57 ^{NS}

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 12 – Acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (μg por planta) em partes de plantas de alface em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado

Doses de Cd	Latossolo Vermelho Eutrófico						Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico					
	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
mg dm^{-3}	Raiz						Caule					
0,0	624	10,87	5388	78,76	2,29	55,36	1789	11,80	5738	34,86	2,59	49,95
0,5	221	5,31	3207	33,71	1,12	16,38	1407	10,56	3462	20,60	2,52	22,93
1,3	148	4,89	1950	27,56	0,84	14,21	1023	10,72	3451	19,44	1,83	21,35
3,0	133	3,93	1793	20,69	0,84	13,04	795	8,06	2681	12,43	1,23	16,04
6,0	114	3,68	1514	15,15	0,77	9,12	628	7,03	1921	9,65	1,04	11,41
Teste F	12,96**	10,78**	13,67**	12,10**	11,69**	8,65**	31,87**	57,63**	12,99**	26,43**	22,99**	10,07**
	Folhas						Folhas					
0,0	5172	6,72	195	57,27	1,11	71,59	11836	4,03	317	35,09	0,90	187,38
0,5	2560	2,30	81	16,63	0,39	30,06	9536	3,84	296	38,42	0,79	106,97
1,3	1289	1,40	55	35,30	0,24	17,94	8461	4,88	185	28,13	0,72	71,60
3,0	670	1,32	51	20,68	0,23	11,16	6849	2,36	174	21,56	0,60	51,11
6,0	504	0,90	23	9,65	0,13	8,28	3015	1,91	88	16,01	0,52	27,88
Teste F	14,84**	11,36**	13,90**	11,31**	9,07**	12,78**	121,35**	6,96*	61,98**	20,42**	7,24*	22,28**
0,0	24620	26,41	1579	2634,09	2,35	679,95	19160	22,29	2521	937,54	1,52	373,01
0,5	24112	18,56	2020	2368,81	1,58	646,54	25952	19,97	2523	874,85	1,71	363,84
1,3	20474	14,30	1452	1658,85	1,48	526,84	30565	17,28	1669	859,81	1,80	364,43
3,0	20870	13,09	1039	1506,39	1,32	365,23	28313	22,42	2056	777,25	2,13	329,13
6,0	19001	11,08	238	1310,94	1,23	308,85	28733	23,51	1129	702,63	2,23	282,79
Teste F	13,22**	13,69**	29,82**	18,41**	4,87*	62,21**	4,80*	0,64 ^{NS}	7,03*	1,96 ^{NS}	3,82 ^{NS}	9,92**

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 13 – Teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (mg kg⁻¹) em partes de plantas de arroz em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado

Doses de Cd	Latossolo Vermelho Eutrófico							Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico						
	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
mg dm ⁻³	Raiz													
0,0	724,83	27,34	4617	164,43	2,27	4,41	218,93	341,78	17,33	4827	44,11	2,52	5,76	144,73
0,5	923,00	25,91	2775	180,05	1,90	4,21	596,00	345,70	14,72	5066	27,33	2,61	6,45	62,98
1,3	676,33	26,13	3528	156,65	2,12	3,69	184,13	380,07	18,11	4091	27,13	2,29	5,33	75,20
3,0	812,67	26,40	4452	128,13	2,26	3,00	159,03	345,13	13,58	3798	53,04	1,86	3,70	111,18
6,0	832,33	24,59	4804	92,27	2,30	2,35	99,22	399,97	15,69	4186	46,91	2,76	4,00	75,67
Teste F	0,24 ^{NS}	1,48 ^{NS}	3,61 ^{NS}	11,79 ^{**}	1,61 ^{NS}	55,79 ^{**}	6,17 [*]	2,38 ^{NS}	0,64 ^{NS}	3,18 ^{NS}	2,53 ^{NS}	0,15 ^{NS}	9,27 ^{**}	0,91 ^{NS}
	Parte aérea													
0,0	1658	5,35	140,57	1099	0,89	1,12	139,60	603	2,91	123,48	668	1,20	1,46	172,50
0,5	1827	4,77	183,05	1264	0,88	0,97	353,55	1067	2,80	143,72	588	0,85	1,16	162,92
1,3	1531	4,98	148,35	1113	0,87	0,86	119,00	987	2,71	155,03	497	0,84	1,15	142,27
3,0	1637	5,11	188,18	887	0,89	0,51	101,12	663	2,75	156,12	732	0,77	0,72	127,98
6,0	1813	4,69	124,08	672	0,87	0,32	66,62	886	2,57	154,62	603	0,68	0,38	87,93
Teste F	0,31 ^{NS}	1,01 ^{NS}	0,55 ^{NS}	11,04 ^{**}	0,02 ^{NS}	38,74 ^{**}	6,54 [*]	0,00 ^{NS}	1,45 ^{NS}	1,37 ^{NS}	0,04 ^{NS}	11,73 ^{**}	87,19 ^{**}	53,05 ^{**}
	Grãos													
0,0	4605	3,97	11,5	15,99	0,56	0,04	29,79	3623	3,29	14,3	11,22	0,71	0,04	28,02
0,5	4685	4,15	14,2	17,12	0,52	0,04	33,02	3849	2,97	15,9	8,59	0,72	0,04	29,01
1,3	4506	4,05	13,8	17,84	0,53	0,05	28,77	3627	3,14	11,6	8,67	0,80	0,04	25,82
3,0	4161	3,72	14,5	16,17	0,46	0,04	28,01	3759	3,19	15,1	12,77	0,57	0,04	27,79
6,0	4417	3,52	8,4	19,99	0,35	0,04	28,52	3805	3,00	12,8	12,79	0,50	0,04	24,75
Teste F	1,74 ^{NS}	7,49 [*]	2,33 ^{NS}	0,91 ^{NS}	27,53 ^{**}	0,32 ^{NS}	1,99 ^{NS}	0,57 ^{NS}	0,42 ^{NS}	0,68 ^{NS}	2,85 ^{NS}	17,01 ^{**}	0,03 ^{NS}	4,07 ^{NS}

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 14 – Acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (μg por planta) em partes de plantas de arroz em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado

Doses de Cd	Latossolo Vermelho Eutrófico							Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico						
	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
mg dm ⁻³	Raiz													
0,0	1254	46,50	7792	280	3,88	7,50	378	1477	73,60	21217	189	10,85	25,72	619
0,5	1289	36,21	3870	251	2,65	5,88	832	1480	62,60	21587	115	11,12	27,52	267
1,3	881	33,97	4588	207	2,75	4,82	241	1605	76,36	16928	106	9,51	22,47	299
3,0	1357	43,73	7406	215	3,77	5,01	265	1159	45,55	12828	180	6,21	12,42	373
6,0	1328	39,07	7558	144	3,64	3,72	15	1255	49,88	13364	145	8,76	12,72	238
Teste F	0,55 ^{NS}	0,02 ^{NS}	2,54 ^{NS}	8,91 ^{**}	1,04 ^{NS}	14,37 ^{**}	6,78 [*]	2,03 ^{NS}	5,94 [*]	8,14 [*]	0,02 ^{NS}	7,77 ^{**}	9,92 ^{**}	3,93 ^{NS}
	Parte aérea													
0,0	9422	30,36	799	6238	5,03	6,38	792	4460	21,34	907	4890	8,78	10,72	1265
0,5	10126	26,41	1013	6987	4,89	5,40	1954	7895	20,65	1061	4332	6,31	8,57	1204
1,3	8265	26,99	806	6171	4,70	4,76	647	7637	20,71	1188	3772	6,41	8,87	1096
3,0	10004	31,34	1151	5379	5,44	3,10	622	4675	19,10	1071	5105	5,32	4,98	883
6,0	9900	25,70	696	3679	4,80	1,77	366	6368	18,47	1110	4320	4,91	2,73	632
Teste F	0,30 ^{NS}	0,54 ^{NS}	0,30 ^{NS}	10,10 ^{**}	0,00 ^{NS}	35,20 ^{**}	6,61 [*]	0,02 ^{NS}	3,79 ^{NS}	0,76 ^{NS}	0,01 ^{NS}	17,16 ^{**}	65,40 ^{**}	71,72 ^{**}
	Grãos													
0,0	24147	20,76	60	84	2,92	0,21	156	26583	24,01	104	82	5,14	0,28	205
0,5	23867	21,15	72	87	2,64	0,21	168	29395	22,73	123	66	5,50	0,32	221
1,3	22896	20,38	71	92	2,68	0,25	145	28167	24,28	90	67	6,25	0,31	200
3,0	15969	14,17	55	61	1,76	0,15	107	26662	22,66	108	89	4,03	0,26	197
6,0	13827	11,11	26	62	1,10	0,12	89	27107	21,22	91	90	3,60	0,29	175
Teste F	30,76 ^{**}	55,88 ^{**}	9,39 ^{**}	2,79 ^{NS}	68,06 ^{**}	17,00 ^{**}	31,83 ^{**}	0,41 ^{NS}	5,02 [*]	1,58 ^{NS}	2,39 ^{NS}	14,41 ^{**}	0,20 ^{NS}	14,02 ^{**}

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 15 – Teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg⁻¹) em partes de plantas de feijão em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado

Doses de Cd	Latossolo Vermelho Eutrófico						Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico					
	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
mg dm ⁻³	Raiz											
0,0	1058	33,75	9909	662	4,22	84,53	1000	27,58	5989	64	2,96	62,77
0,5	1034	47,78	13600	95	5,60	70,30	1122	22,99	3623	53	1,99	61,17
1,3	869	34,90	11250	101	5,44	62,89	1083	30,00	7014	54	2,94	57,16
3,0	679	30,81	9847	91	4,41	64,96	897	28,97	6145	53	2,91	55,40
6,0	381	38,01	4716	83	5,55	64,56	929	31,81	6479	54	2,77	51,03
Teste F	65,45**	0,26 ^{NS}	23,55**	6,49*	0,90 ^{NS}	7,28*	2,92 ^{NS}	6,31 ^{NS}	1,86 ^{NS}	1,17 ^{NS}	0,29 ^{NS}	17,59**
	Parte aérea											
0,0	1232	7,23	2262	2936	1,24	181,85	1522	4,88	512	208	0,72	64,51
0,5	1173	7,58	1985	392	1,21	117,80	1207	4,60	572	219	0,67	71,68
1,3	1640	8,26	749	167	1,00	105,73	1605	5,97	668	135	0,91	65,83
3,0	1338	6,56	1464	636	1,62	100,77	1705	5,97	717	134	0,81	36,08
6,0	816	6,08	703	253	0,63	75,72	2093	9,21	528	137	0,79	36,93
Teste F	7,61**	8,05*	9,02*	3,76 ^{NS}	3,85 ^{NS}	17,57**	34,08**	38,16**	0,00 ^{NS}	10,53**	0,71 ^{NS}	17,27**
	Vagem											
0,0	494	3,05	170	283	0,41	46,43	418	2,77	51	34	0,53	26,35
0,5	486	3,35	131	131	0,41	35,30	710	3,04	72	35	0,67	27,05
1,3	390	3,18	64	38	0,45	33,26	355	3,07	37	32	0,68	27,09
3,0	346	2,34	47	29	0,45	34,36	340	2,54	34	29	0,52	13,76
6,0	328	2,28	47	22	0,49	25,83	524	2,70	45	34	0,55	12,11
Teste F	12,29**	24,82**	53,16**	26,57**	5,01 ^{NS}	18,67**	0,03 ^{NS}	0,66 ^{NS}	5,23*	0,15 ^{NS}	1,21 ^{NS}	24,77**
	Grãos											
0,0	3943	9,36	198	116	0,75	76,79	4875	8,77	141	31	1,91	105,50
0,5	4387	8,82	165	84	0,67	71,97	4422	8,37	143	29	1,36	66,67
1,3	4445	8,14	117	22	0,41	65,65	4597	8,71	105	26	1,12	57,12
3,0	3569	7,41	119	30	0,53	64,10	5932	6,40	139	25	1,44	54,44
6,0	3214	5,12	77	40	0,38	42,94	6046	6,76	120	26	0,90	53,18
Teste F	15,69**	233,59**	44,97**	21,95**	15,20**	86,44**	6,59*	14,93**	0,39 ^{NS}	2,21 ^{NS}	8,75*	13,87**

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 16 – Acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (μg por planta) em de partes plantas de feijão em função das doses de Cd e do tipo de solo estudado

Doses de Cd	Latossolo Vermelho Eutrófico						Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico					
	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	P	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
mg dm^{-3}	Raiz											
0,0	1241	40,35	11571	777	5,02	100,03	713	19,61	4257	46	2,10	44,71
0,5	946	43,78	12480	88	5,15	64,43	758	15,51	2447	36	1,34	41,37
1,3	773	30,94	10068	90	4,86	56,01	683	18,93	4428	34	1,85	36,02
3,0	448	20,29	6471	60	2,90	42,78	522	16,83	3572	31	1,69	32,19
6,0	240	23,91	2962	53	3,49	40,63	434	14,73	2998	25	1,28	23,70
Teste F	60,98**	14,16**	86,83**	7,59*	10,34**	24,45**	28,99**	2,50 ^{NS}	1,09 ^{NS}	27,99**	3,84 ^{NS}	98,95**
	Parte aérea											
0,0	9890	57,99	18064	23608	9,89	1457,37	6106	19,53	2072	835	2,87	259,84
0,5	9398	60,84	15805	3157	9,80	944,63	4728	18,00	2243	857	2,63	280,23
1,3	12955	65,21	5948	1307	7,90	839,69	6021	22,26	2504	510	3,40	245,76
3,0	8208	40,16	8945	3895	9,94	617,75	6309	22,01	2654	494	2,98	132,97
6,0	4879	36,35	4201	1510	3,74	453,17	7560	33,14	1911	499	2,84	134,06
Teste F	11,83**	20,50**	14,70**	5,03*	18,48**	25,93**	11,54**	32,42**	0,36 ^{NS}	15,40**	0,01 ^{NS}	19,70**
	Vagem											
0,0	962	5,96	331	553	0,79	90,51	733	4,76	88	58	0,91	45,17
0,5	922	6,52	252	247	0,76	66,55	1236	5,15	122	59	1,11	45,86
1,3	734	6,00	121	72	0,83	62,63	593	5,14	62	53	1,13	45,81
3,0	527	3,55	71	44	0,68	52,32	546	4,10	55	46	0,83	22,23
6,0	446	3,10	64	30	0,67	35,18	840	4,35	73	55	0,89	19,49
Teste F	21,56**	19,58**	38,80**	24,06**	3,76 ^{NS}	33,79**	0,22 ^{NS}	1,12 ^{NS}	2,97 ^{NS}	0,83 ^{NS}	1,73 ^{NS}	18,06**
	Grãos											
0,0	20920	49,68	1047	615	3,96	407,07	20931	37,98	613	133	8,32	457,44
0,5	21480	43,03	807	408	3,24	350,89	17838	33,78	589	114	5,47	270,00
1,3	20381	37,22	537	100	1,90	300,81	17986	34,27	413	106	4,41	222,73
3,0	12629	26,29	420	107	1,89	226,83	20933	22,43	487	89	5,09	190,80
6,0	10870	17,33	260	134	1,28	145,15	18945	21,22	381	80	2,80	167,11
Teste F	37,30**	102,13**	66,57**	30,51**	29,10**	108,70**	0,01 ^{NS}	19,87**	3,42 ^{NS}	9,28**	12,85**	11,51**

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 17 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre os teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg^{-1}) em partes de plantas de alface e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado

Variável (y)	Latossolo Vermelho Eutrófico		Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico	
	Equação	R^2	Equação	R^2
	Raiz			
Teor P	$y = 1116,60$	0,24 ^{NS}	$y = 2167,60$	0,18 ^{NS}
Teor Cu	$y = 24,57$	0,01 ^{NS}	$y = 15,96 + 1,56x$	0,84 ^{**}
Teor Fe	$y = 11646,33$	0,29 ^{NS}	$y = 6516,00$	0,29 ^{NS}
Teor Mn	$y = 167,11 - 12,26x$	0,73 ^{**}	$y = 35,45$	0,04 ^{NS}
Teor Ni	$y = 4,98$	0,01 ^{NS}	$y = 3,50$	0,19 ^{NS}
Teor Zn	$y = 98,62 - 7,22x$	0,41 [*]	$y = 43,52$	0,09 ^{NS}
	Caule			
Teor P	$y = 8478,92 - 2399,61x + 255,24x^2$	0,85 ^{**}	$y = 8270,69 - 676,24x$	0,74 ^{**}
Teor Cu	$y = 8,27 - 0,492x$	0,31 [*]	$y = 3,03$	0,06 ^{NS}
Teor Fe	$y = 284,24 - 21,089x$	0,70 ^{**}	$y = 220,50 - 18179x$	0,67 ^{**}
Teor Mn	$y = 92,80$	0,03 ^{NS}	$y = 24,60$	0,14 ^{NS}
Teor Ni	$y = 1,419 - 0,104x$	0,43 ^{**}	$y = 0,63$	0,00 ^{NS}
Teor Zn	$y = 108,42 - 26,10x + 2,85x^2$	0,94 ^{**}	$y = 109,99 - 31,61x + 3,22x^2$	0,93 ^{**}
	Folhas			
Teor P	$y = 5681,87$	0,04 ^{NS}	$y = 4714,58 + 315,47x$	0,46 ^{**}
Teor Cu	$y = 5,06 - 0,32x$	0,47 ^{**}	$y = 4,29$	0,13 ^{NS}
Teor Fe	$y = 456,73 - 59,59x$	0,61 ^{**}	$y = 476,93 - 37,06x$	0,32 [*]
Teor Mn	$y = 566,06 - 30,91x$	0,46 ^{NS}	$y = 167,73$	0,05 ^{NS}
Teor Ni	$y = 0,42$	0,12 ^{NS}	$y = 0,31 + 0,03x$	0,36 [*]
Teor Zn	$y = 157,47 - 11,25x$	0,77 ^{**}	$y = 69,21$	0,26 ^{NS}

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 18 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre as quantidades acumuladas de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn ($\mu\text{g por planta}$) em partes de plantas de alface e as doses de Cd aplicadas (mg dm^{-3}) em cada solo estudado

Variável (y)	Latossolo Vermelho Eutrófico		Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico	
	Equação	R^2	Equação	R^2
	Raiz			
Acúmulo P	$y = 478,82 - 236,22x + 29,77x^2$	0,68 ^{**}	$y = 1494,19 - 169,43x$	0,71 ^{**}
Acúmulo Cu	$y = 8,97 - 3,21x + 0,39x^2$	0,64 ^{**}	$y = 26,59 - 3,33x$	0,67 ^{**}
Acúmulo Fe	$y = 3805,81 - 479,38x$	0,51 ^{**}	$y = 4500,61 - 486,08x$	0,50 ^{**}
Acúmulo Mn	$y = 51,11 - 7,38x$	0,48 ^{**}	$y = 2,42 - 0,27x$	0,64 ^{**}
Acúmulo Ni	$y = 1,85 - 0,70x + 0,08x^2$	0,66 ^{**}	$y = 11,32 - 0,78x$	0,81 ^{**}
Acúmulo Zn	$y = 40,98 - 19,34x + 2,39x^2$	0,59 ^{**}	$y = 34,13 - 4,53x$	0,43 ^{**}
	Caule			
Acúmulo P	$y = 3322,38 - 594,16x$	0,53 ^{**}	$y = 10806,47 - 1327,22x$	0,90 ^{**}
Acúmulo Cu	$y = 5,11 - 2,58x + 0,32x^2$	0,65 ^{**}	$y = 4,31 - 0,42x$	0,34 [*]
Acúmulo Fe	$y = 124,41 - 20,09x$	0,51 ^{**}	$y = 290,12 - 36,11x$	0,82 ^{**}
Acúmulo Mn	$y = 39,55 - 5,39x$	0,46 ^{**}	$y = 35,54 - 3,56x$	0,61 ^{**}
Acúmulo Ni	$y = 0,65 - 0,11x$	0,41 ^{**}	$y = 0,65 - 0,11x$	0,41 ^{**}
Acúmulo Zn	$y = 44,16 - 7,57x$	0,49 ^{**}	$y = 134,17 - 20,92x$	0,63 ^{**}
	Folhas			
Acúmulo P	$y = 23673,89 - 860,45x$	0,50 ^{**}	$y = 21898,4 + 5036,6x - 663,9x^2$	0,50 ^{**}
Acúmulo Cu	$y = 20,95 - 1,97x$	0,51 ^{**}	$y = 21,09$	0,04 ^{NS}
Acúmulo Fe	$y = 1835,13 - 263,67x$	0,69 ^{**}	$y = 2437,34 - 211,94x$	0,35 [*]
Acúmulo Mn	$y = 2330,26 - 201,12x$	0,58 ^{**}	$y = 830,41$	0,13 ^{NS}
Acúmulo Ni	$y = 1,59$	0,27 ^{NS}	$y = 1,88$	0,23 ^{NS}
Acúmulo Zn	$y = 642,90 - 63,62x$	0,83 ^{**}	$y = 375,63 - 15,27x$	0,43 ^{NS}

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 19 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre os teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (mg kg^{-1}) em partes de plantas de arroz de terras altas e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado

Variável (y)	Latossolo Vermelho Eutrófico		Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico	
	Equação	R^2	Equação	R^2
	Raiz			
Teor P	$y = 794,06$	$0,02^{\text{NS}}$	$y = 362,60$	$0,15^{\text{NS}}$
Teor Cu	$y = 26,07$	$0,10^{\text{NS}}$	$y = 15,88$	$0,04^{\text{NS}}$
Teor Fe	$y = 4035,40$	$0,22^{\text{NS}}$	$y = 4393,87$	$0,19^{\text{NS}}$
Teor Mn	$y = 174,17 - 13,81x$	$0,47^{**}$	$y = 39,86$	$0,16^{\text{NS}}$
Teor Ni	$y = 2,17$	$0,11^{\text{NS}}$	$y = 2,41$	$0,01^{\text{NS}}$
Teor Pb	$y = 4,27 - 0,34x$	$0,81^{**}$	$y = 5,90 - 0,39x$	$0,41^{**}$
Teor Zn	$y = 352,64 - 46,84x$	$0,32^*$	$y = 93,95$	$0,06^{\text{NS}}$
	Parte aérea			
Teor P	$y = 1693,26$	$0,02^{\text{NS}}$	$y = 841,40$	$0,00^{\text{NS}}$
Teor Cu	$y = 4,98$	$0,07^{\text{NS}}$	$y = 2,74$	$0,10^{\text{NS}}$
Teor Fe	$y = 156,86$	$0,04^{\text{NS}}$	$y = 146,53$	$0,09^{\text{NS}}$
Teor Mn	$y = 1199,58 - 89,09x$	$0,46^{**}$	$y = 617,46$	$0,00^{\text{NS}}$
Teor Ni	$y = 0,88$	$0,01^{\text{NS}}$	$y = 1,00 - 0,06x$	$0,47^{**}$
Teor Pb	$y = 1,04 - 0,13x$	$0,75^{**}$	$y = 1,34 - 0,17x$	$0,87^{**}$
Teor Zn	$y = 215,44 - 27,53x$	$0,33^*$	$y = 168,01 - 13,56x$	$0,80^{**}$
	Grãos			
Teor P	$y = 4475,06$	$0,12^{\text{NS}}$	$y = 3732,93$	$0,04^{\text{NS}}$
Teor Cu	$y = 4,09 - 0,10x$	$0,36^*$	$y = 3,12$	$0,03^{\text{NS}}$
Teor Fe	$y = 12,47$	$0,15^{\text{NS}}$	$y = 13,93$	$0,05^{\text{NS}}$
Teor Mn	$y = 17,42$	$0,06^{\text{NS}}$	$y = 10,81$	$0,18^{\text{NS}}$
Teor Ni	$y = 0,55 - 0,03x$	$0,68^{**}$	$y = 0,75 - 0,04x$	$0,56^{**}$
Teor Pb	$y = 0,04$	$0,12^{\text{NS}}$	$y = 0,04$	$0,00^{\text{NS}}$
Teor Zn	$y = 29,62$	$0,13^{\text{NS}}$	$y = 27,08$	$0,24^{\text{NS}}$

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 20 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre as quantidades acumuladas de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn (μg por planta) em partes de plantas de arroz de terras altas e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado

Variável (y)	Latossolo Vermelho Eutrófico		Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico	
	Equação	R^2	Equação	R^2
	Raiz			
Acúmulo P	$y = 1221,75$	$0,04^{\text{NS}}$	$y = 1395,13$	$0,13^{\text{NS}}$
Acúmulo Cu	$y = 39,89$	$0,01^{\text{NS}}$	$y = 70,63 - 4,18x$	$0,31^*$
Acúmulo Fe	$y = 6242,58$	$0,16^{\text{NS}}$	$y = 20307,24 - 1445,45x$	$0,38^*$
Acúmulo Mn	$y = 261,98 - 19,77x$	$0,41^*$	$y = 147,13$	$0,00^{\text{NS}}$
Acúmulo Ni	$y = 3,34$	$0,07^{\text{NS}}$	$y = 9,29$	$0,22^{\text{NS}}$
Acúmulo Pb	$y = 6,44 - 0,49x$	$0,52^{**}$	$y = 25,78 - 2,59x$	$0,43^{**}$
Acúmulo Zn	$y = 519,12 - 66,81x$	$0,34^*$	$y = 359,38$	$0,23^{\text{NS}}$
	Parte aérea			
Acúmulo P	$y = 9543,49$	$0,02^{\text{NS}}$	$y = 6207,09$	$0,02^{\text{NS}}$
Acúmulo Cu	$y = 28,16$	$0,04^{\text{NS}}$	$y = 20,05$	$0,22^{\text{NS}}$
Acúmulo Fe	$y = 893,00$	$0,02^{\text{NS}}$	$y = 1067,34$	$0,05^{\text{NS}}$
Acúmulo Mn	$y = 6764,28 - 496,88x$	$0,44^{**}$	$y = 4483,82$	$0,01^{\text{NS}}$
Acúmulo Ni	$y = 4,97$	$0,00^{\text{NS}}$	$y = 7,41 - 0,49x$	$0,56^{**}$
Acúmulo Pb	$y = 5,88 - 0,74x$	$0,73^{**}$	$y = 9,94 - 1,28x$	$0,83^{**}$
Acúmulo Zn	$y = 1204,36 - 151,84x$	$0,34^*$	$y = 1245,22 - 106,08x$	$0,84^{**}$
	Grãos			
Acúmulo P	$y = 24253,48 - 1903,89x$	$0,70^{**}$	$y = 27582,76$	$0,03^{\text{NS}}$
Acúmulo Cu	$y = 21,44 - 1,81x$	$0,81^{**}$	$y = 22,98$	$0,27^{\text{NS}}$
Acúmulo Fe	$y = 71,91 - 6,97x$	$0,42^{**}$	$y = 102,99$	$0,11^{\text{NS}}$
Acúmulo Mn	$y = 77,48$	$0,17^{\text{NS}}$	$y = 78,84$	$0,15^{\text{NS}}$
Acúmulo Ni	$y = 2,88 - 0,31x$	$0,84^{**}$	$y = 5,67 - 0,35x$	$0,52^{**}$
Acúmulo Pb	$y = 0,23 - 0,02x$	$0,56^{**}$	$y = 0,29$	$0,01^{\text{NS}}$
Acúmulo Zn	$y = 161,47 - 13,03x$	$0,71^{**}$	$y = 213,11 - 6,12x$	$0,52^{**}$

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 21 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre os teores de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (mg kg^{-1}) em partes de plantas de feijão e as doses de Cd (mg dm^{-3}) aplicadas em cada solo estudado

Variável (y)	Latossolo Vermelho Eutrófico		Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico	
	Equação	R^2	Equação	R^2
	Raiz			
Teor P	$y = 1052,64 - 115,02x$	0,83**	$y = 1006,20$	0,18 ^{NS}
Teor Cu	$y = 37,05$	0,02 ^{NS}	$y = 26,17 + 0,97$	0,32*
Teor Fe	$y = 12359,42 - 1155,12x$	0,64**	$y = 5849,83$	0,12 ^{NS}
Teor Mn	$y = 452,43 - 262,37x + 34,16x^2$	0,51*	$y = 55,60$	0,08 ^{NS}
Teor Ni	$y = 5,04$	0,06 ^{NS}	$y = 2,71$	0,02 ^{NS}
Teor Zn	$y = 79,17 - 10,33x + 1,34x^2$	0,55*	$y = 61,51 - 1,85x$	0,57**
	Parte aérea			
Teor P	$y = 1219,06 + 218,39x - 48,05x^2$	0,56*	$y = 1370,23 + 118,47x$	0,72**
Teor Cu	$y = 7,73 - 0,27x$	0,38 ^{NS}	$y = 4,56 + 0,72x$	0,74**
Teor Fe	$y = 1880,56 - 207,39x$	0,41*	$y = 599,43$	0,00 ^{NS}
Teor Mn	$y = 876,72$	0,22 ^{NS}	$y = 193,20 - 12,25$	0,45**
Teor Ni	$y = 1,14$	0,23 ^{NS}	$y = 0,78$	0,05 ^{NS}
Teor Zn	$y = 144,17 - 12,87x$	0,57**	$y = 68,07 - 6,05x$	0,57**
	Vagem			
Teor P	$y = 468,94 - 27,89x$	0,48**	$y = 469,32$	0,00 ^{NS}
Teor Cu	$y = 3,22 - 0,17x$	0,65**	$y = 2,82$	0,05 ^{NS}
Teor Fe	$y = 160,85 - 67,65x + 8,18x^2$	0,89**	$y = 61,58 - 15,58x + 2,14x^2$	0,46*
Teor Mn	$y = 231,15 - 131,87x + 16,41x^2$	0,81**	$y = 32,73$	0,01 ^{NS}
Teor Ni	$y = 0,44$	0,27 ^{NS}	$y = 0,58$	0,08 ^{NS}
Teor Zn	$y = 40,47 - 2,52x$	0,59**	$y = 27,40 - 2,84x$	0,65**
	Grãos			
Teor P	$y = 4303,41 - 181,42x$	0,54**	$y = 4591,14 + 269,96x$	0,33*
Teor Cu	$y = 9,23 - 0,67x$	0,95**	$y = 8,62 - 0,38x$	0,53**
Teor Fe	$y = 172,27 - 17,20x$	0,77**	$y = 129,74$	0,03 ^{NS}
Teor Mn	$y = 105,83 - 52,08x + 6,93x^2$	0,78**	$y = 27,43$	0,14 ^{NS}
Teor Ni	$y = 0,65 - 0,05x$	0,54**	$y = 1,59 - 0,11x$	0,40*
Teor Zn	$y = 75,54 - 5,21x$	0,87**	$y = 91,84 - 24,97x + 3,14x^2$	0,70**

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 22 – Coeficiente de determinação (R^2) e equações de regressão que melhor se ajustaram às relações entre as quantidades acumuladas de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn (μg por planta) em partes de plantas de feijão e as doses de Cd aplicadas (mg dm^{-3}) em cada solo estudado

Variável (y)	Latossolo Vermelho Eutrófico		Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico	
	Equação	R^2	Equação	R^2
	Raiz			
Acúmulo P	$y = 1060,41 - 153,14x$	0,82**	$y = 739,21 - 54,32x$	0,69**
Acúmulo Cu	$y = 44,09 - 11,59x + 1,36x^2$	0,70**	$y = 17,12$	0,29 ^{NS}
Acúmulo Fe	$y = 12146,22 - 1590,64x$	0,87**	$y = 3540,45$	0,07 ^{NS}
Acúmulo Mn	$y = 525,73 - 330,00x + 42,67x^2$	0,55*	$y = 40,17 - 2,75x$	0,68**
Acúmulo Ni	$y = 4,99 - 0,32x$	0,44**	$y = 1,65$	0,23 ^{NS}
Acúmulo Zn	$y = 89,27 - 27,11x + 3,20x^2$	0,80**	$y = 42,75 - 3,31x$	0,88**
	Parte aérea			
Acúmulo P	$y = 11121,95 - 951,80x$	0,47**	$y = 5402,29 - 343,76x$	0,47**
Acúmulo Cu	$y = 62,08 - 4,61x$	0,61**	$y = 18,00 + 2,31x$	0,71**
Acúmulo Fe	$y = 14867,00 - 1978,76x$	0,53**	$y = 2276,78$	0,03 ^{NS}
Acúmulo Mn	$y = 6695,49$	0,45 ^{NS}	$y = 860,05 - 216,32 + 26,22x^2$	0,72**
Acúmulo Ni	$y = 10,23 - 0,91x$	0,59**	$y = 2,94$	0,00 ^{NS}
Acúmulo Zn	$y = 1153,34 - 134,64x$	0,66**	$y = 266,49 - 25,89x$	0,60**
	Vagem			
Acúmulo P	$y = 909,07 - 88,36$	0,62**	$y = 789,45$	0,02 ^{NS}
Acúmulo Cu	$y = 6,30 - 0,59x$	0,60**	$y = 4,70$	0,07 ^{NS}
Acúmulo Fe	$y = 315,23 - 139,66x + 16,42x^2$	0,86**	$y = 80,01$	0,18 ^{NS}
Acúmulo Mn	$y = 450,48 - 261,99x + 32,46x^2$	0,80**	$y = 54,20$	0,06 ^{NS}
Acúmulo Ni	$y = 0,75$	0,22 ^{NS}	$y = 0,97$	0,12 ^{NS}
Acúmulo Zn	$y = 77,97 - 7,65x$	0,72**	$y = 46,65 - 5,06x$	0,58**
	Grãos			
Acúmulo P	$y = 21446,16 - 1949,09x$	0,74**	$y = 19326,60$	0,00 ^{NS}
Acúmulo Cu	$y = 45,88 - 5,17x$	0,89**	$y = 36,08 - 2,85x$	0,60**
Acúmulo Fe	$y = 980,95 - 306,82x + 31,51x^2$	0,92**	$y = 496,48$	0,21 ^{NS}
Acúmulo Mn	$y = 550,77 - 291,71x + 37,52x^2$	0,83**	$y = 121,48 - 7,88x$	0,41**
Acúmulo Ni	$y = 3,72 - 1,09x + 0,11x^2$	0,83**	$y = 6,66 - 0,67x$	0,50**
Acúmulo Zn	$y = 375,11 - 41,19x$	0,89**	$y = 337,16 - 34,97x$	0,47**

** , * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

6.3.2 Teor e limite máximo de Cd nas partes comestíveis

A interação entre as doses de Cd e os solos estudados foi significativa para os teores de Cd obtidos nas partes das plantas de alface (cv. Elisa da Sakata) (Figura 17), do cultivar de arroz de terras altas BRSMG Conai (Figura 18) e do cultivar de feijão-Pérola (Figura 19).

A relação entre os teores de Cd obtidos na raiz e no caule das plantas de alface e as doses de Cd seguiram um modelo linear crescente, indicando que o aumento das doses de Cd no solo proporcionou aumento dos teores desse elemento nesses tecidos (Figuras 17a e 17b). Esses resultados corroboram os obtidos por outros autores (MOUSTAKAS et al., 2001; PEREIRA, 2006; KUKIER et al., 2010).

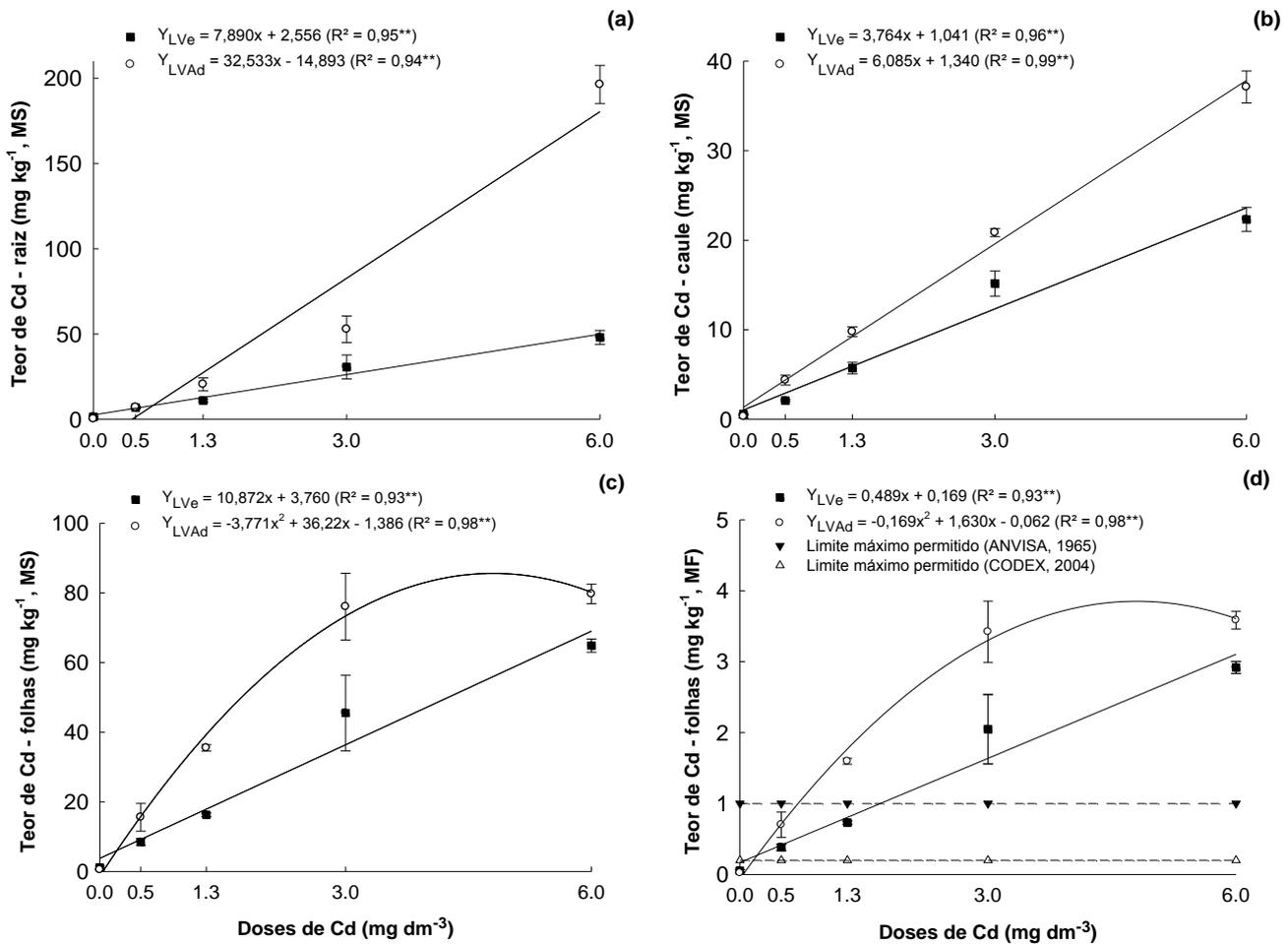


Figura 17 – Teor de Cd nas raízes (a), caule (b) e folhas (c = matéria seca; d = matéria fresca) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVE: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade

Com base na matéria seca das folhas das plantas de alface cultivadas no LVE, observou-se incremento linear no teor Cd variando de 1,14 mg kg⁻¹ de Cd no tratamento-controle (sem adição de Cd) até 64,84 mg kg⁻¹ de Cd no tratamento que recebeu a maior dose desse elemento (6 mg dm⁻³). Já para o LVAd, verificou-se efeito quadrático positivo, sendo a dose de 4,80 mg dm⁻³ de Cd a responsável pelo maior teor de Cd (85,59 mg kg⁻¹) nas folhas de alface (Figura 17c).

Seguindo o mesmo comportamento apresentado para a matéria seca, os teores de Cd obtidos na matéria fresca das folhas de alface também apresentaram incremento linear no LVE e efeito quadrático positivo no LVAd, sendo a dose de 4,82 mg dm⁻³ de Cd a responsável pelo maior teor de Cd (3,87 mg kg⁻¹) nas folhas de alface cultivadas no LVAd (Figura 17d).

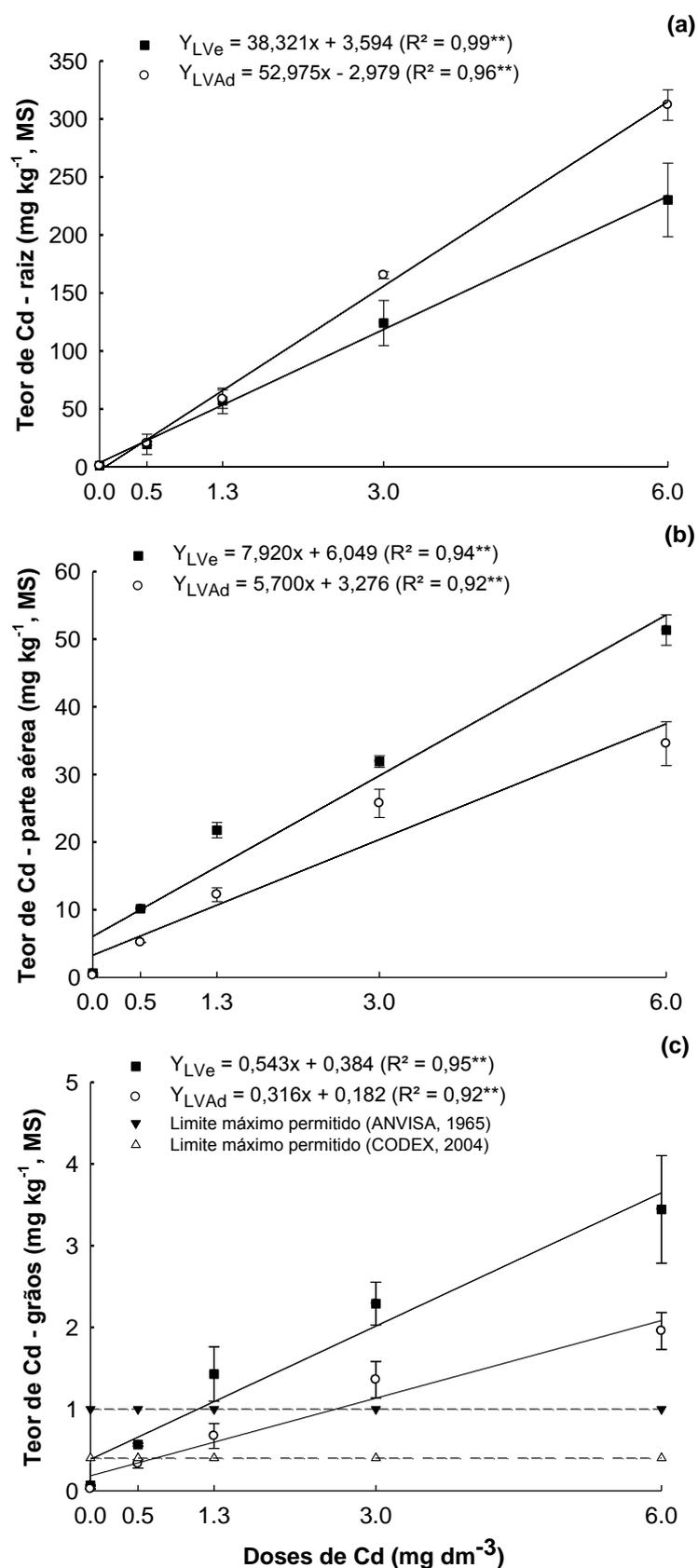


Figura 18 – Teor de Cd nas raízes (a), parte aérea (b) e grãos de plantas de arroz em função dos solos estudados (LVE: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade

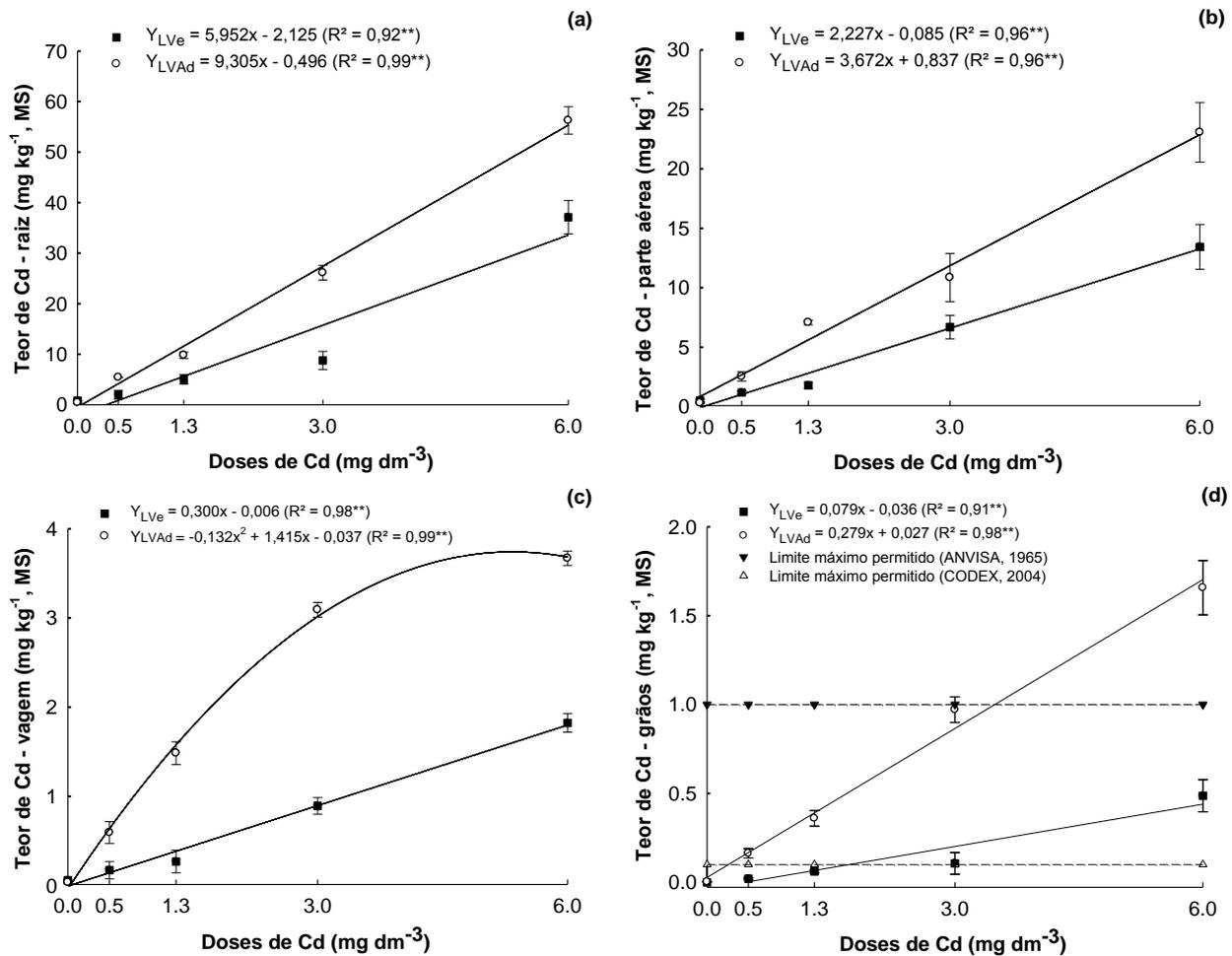


Figura 19 – Teor de Cd na raiz (a), parte aérea (b), vagem (c) e grãos (d) de plantas de feijão em função dos solos estudados (LVE: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade

A grande maioria dos trabalhos apresenta os teores de metais pesados em vegetais em base seca; entretanto, a legislação brasileira e a internacional consideram o teor de metais pesados em alimentos *in natura*, restringindo a comparação em diferentes bases. Hortaliças, incluindo as alfaces, são vegetais reconhecidos pela maior acumulação de metais pesados; porém, quando se consideram os elevados valores de água, em torno de 90-95%, os teores consumidos desses elementos por unidade vegetal tornam-se mais baixos (GUERRA, 2011).

Neste estudo, as folhas de alface fresca continham, em média, 955 g kg⁻¹ de água ou 4,5 % de matéria seca, valores próximos aos reportados na literatura (FURLANI et al., 1978; FERNANDES et al., 2002). Para hortaliças frescas, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece o valor de 1,0 mg kg⁻¹

de Cd, base úmida, como sendo a concentração máxima de Cd permitida para o consumo humano (ANVISA, 1965). Esse valor está bem acima do limite (0,2 mg kg⁻¹ de Cd) preconizado pela China e União Europeia (CODEX, 2004; CHINA NATIONAL STANDARD, 2011).

O teor de Cd na matéria fresca das folhas de alface (Figura 17d), calculado a partir dos teores obtidos na matéria seca (Figura 17c), variou de 0,05 a 2,92 mg kg⁻¹ de Cd no LVe e de 0,02 a 3,58 mg kg⁻¹ de Cd no LVAd. Portanto, para o LVe, o teor de Cd nas folhas de alface mostrou-se seguro (0,73 mg kg⁻¹) nas plantas cultivadas até a dose de 1,3 mg dm⁻³ de Cd (valor de prevenção). Já para o LVAd, o teor de Cd nas folhas de alface está acima do limite máximo permissível para consumo humano quando as plantas foram cultivadas com doses superiores a 0,5 mg dm⁻³ de Cd (valor de referência), as quais sendo consumidas poderão causar riscos à saúde humana.

Pereira (2006) também observou que o aumento das doses de Cd aplicadas (1; 2; 4; 8 e 16 mg dm⁻³) aos solos (LVA_{TG}, LVA_{TM} e LVA_{JP}) proporcionou aumento nos teores de Cd na parte aérea da alface (cv. Regina de Verão), sendo que esses teores ficaram acima do limite permitido pela legislação para consumo humano. Da mesma forma, Pereira et al. (2011) verificaram que o aumento das doses de Cd adicionadas ao solo (1,3; 3,0 e 6,0 mg dm⁻³, na forma de cloreto de cádmio), incrementou de forma linear os teores de Cd obtidos na parte aérea da alface (cv. Vera), sendo que tais teores ficaram acima do limite estabelecido pela legislação brasileira de alimento.

A alface é um vegetal que possui capacidade de acumular elevadas concentrações de Cd e outros metais na parte aérea (SAMPAIO et al., 2009; PEREIRA et al., 2011). Esse acúmulo ocorre em virtude da maior área foliar, da alta taxa de transpiração e da elevada taxa de crescimento dos vegetais folhosos (ITANNA, 2002). Este fato auxilia na explicação dos elevados teores de Cd obtidos nas folhas de alface para os dois Latossolos.

Os teores de Cd obtidos nas raízes, caule e folhas das plantas de alface foram mais elevados no LVAd do que no LVe (Figura 17), o que se deve à maior disponibilidade do Cd no LVAd (Figuras 3b e 3c), evidenciando a menor capacidade de retenção de Cd neste solo. A menor disponibilidade de Cd no LVe está relacionada à maior quantidade de argila e matéria orgânica neste solo quando comparado ao LVAd (Tabela 6), além dos maiores teores de óxidos (Tabela 7).

Tais considerações também foram feitas por Melo (2011) no cultivo da alface (cv. Amanda), em um Latossolo e um Argissolo contaminados intencionalmente com doses de Cd.

As doses de Cd incrementaram linearmente os teores de Cd nas raízes, na parte aérea e nos grãos de arroz de terras altas (grãos sem casca), em ambos os Latossolos (Figura 18).

Nas raízes, notou-se maior teor de Cd nas plantas cultivadas no LVAd do que no LVe. De forma contrária, verificaram-se maiores teores de Cd na parte aérea e nos grãos de arroz das plantas cultivadas no LVe. Provavelmente, parte do Cd contido nas raízes do LVe foi transportado para a parte aérea e redistribuído para os grãos.

Além disso, a redução da produção de matéria seca da parte aérea e dos grãos de arroz (Figura 15) pode ter influenciado nos teores de Cd nestas partes, devido ao chamado “efeito de concentração”, bastante conhecido na avaliação do estado nutricional das culturas. Além disso, os teores de Cd encontrados na parte aérea e nos grãos dos dois Latossolos são coerentes, pois concordam com as quantidades disponíveis desse elemento nos solos (Figuras 4a e 4b).

Os teores de Cd nos grãos de arroz variaram de 0,06 a 3,44 mg kg⁻¹ no LVe e de 0,02 a 1,95 mg kg⁻¹ no LVAd. Considerando o limite máximo de Cd permitido em alimentos (1,0 mg kg⁻¹) pela ANVISA (1965), verificou-se que, para o LVe, o teor de Cd nos grãos de arroz está acima do limite permitido quando as plantas foram cultivadas com doses um pouco inferiores a 1,3 mg dm⁻³ de Cd (valor de prevenção). Já para o LVAd, o teor de Cd mostrou-se seguro nos grãos de arroz das plantas cultivadas até próximo à dose de 3,0 mg dm⁻³ (valor de intervenção). Por outro lado, nas condições deste estudo, devido aos teores de Cd nos grãos das plantas de arroz cultivadas nos dois Latossolos estarem acima de 0,4 mg kg⁻¹, a partir da dose 0,5 mg dm⁻³ de Cd (valor de referência), tais grãos não poderiam ser utilizados para o consumo humano, de acordo com o CODEX (2004).

O cultivar arroz de terras altas BRSMG Conai foi considerado de média capacidade de absorção e transporte de Cd (MORAES, 2009), o que talvez possa explicar o elevado teor desse elemento nos grãos de arroz. Entretanto, de forma contrária aos resultados encontrados neste experimento, Ribeirinho (2010), avaliando a transferência do Cd contido em fertilizantes minerais e orgânicos para plantas de arroz (cv. BRSMG Conai), verificou que os teores de Cd nos grãos

ficaram abaixo dos valores máximos toleráveis para consumo humano, de acordo com os limites preconizados pela ANVISA (1965) e pelo CODEX (2004).

Pereira et al. (2011), avaliando os efeitos da aplicação de doses de Cd (1,3; 3,0 e 6,0 mg dm⁻³, na forma de cloreto de cádmio) em um Latossolo Vermelho-Amarelo, fase arenosa, também concluíram que o teor de Cd nos grãos do cultivar de arroz IAC 202 permaneceu abaixo do limite máximo estabelecido para o consumo humano, conforme a legislação brasileira.

Exceto para as vagens das plantas cultivadas no LVAd, observou-se que a relação entre os teores de Cd obtidos nas raízes, na parte aérea, na vagem e nos grãos das plantas de feijão e as doses de Cd seguiu um modelo linear crescente, indicando que o aumento das doses de Cd no solo proporcionou aumento dos teores desse elemento nestes tecidos (Figura 19). Os teores de Cd nas vagens das plantas cultivadas no LVAd apresentaram incremento positivo, seguindo um modelo quadrático, sendo a dose de 5,36 mg dm⁻³ de Cd a responsável pelo maior teor de Cd (3,75 mg kg⁻¹) (Figura 19c).

Nos grãos de feijão, os teores de Cd variaram de 0,00 a 0,48 mg kg⁻¹ no LVe e de 0,00 a 1,65 mg kg⁻¹ no LVAd. Assim, para os teores de Cd encontrados nos grãos de feijão cultivados em ambos os Latossolos, nas doses abaixo de 3,0 mg dm⁻³ (valor de intervenção), eles não ultrapassaram o limite máximo de Cd (1,0 mg kg⁻¹) permitido em alimentos, de acordo com a ANVISA (1965). Resultado diferente foi observado por Pereira (2006), que relatou que os teores de Cd nos grãos do cultivar de feijão Carnaval ficaram acima do limite permitido pela legislação, para o consumo humano. Entretanto, os teores de Cd obtidos nos grãos de feijão das plantas cultivadas no LVAd estavam acima do limite máximo (0,1 mg kg⁻¹ de Cd) estabelecido pelo CODEX (2004), para grãos de feijão.

Cada cultura respondeu de modo particular aos efeitos das doses de Cd em função do tipo de solo estudado. As plantas de arroz, exceto nas raízes, apresentaram teores de Cd mais elevados nas plantas que foram cultivadas no solo argiloso (LVe). Por outro lado, as plantas de alface e feijão apresentaram maiores teores de Cd nos tecidos vegetais quando cultivadas no solo mais arenoso (LVAd), o que, de certa forma, é o mais coerente devido às características químicas e físicas desse solo, proporcionando menor retenção do Cd e, conseqüentemente, maior disponibilidade desse elemento para as plantas.

Houve grande variação entre as espécies vegetais estudadas quanto aos

teores de Cd encontrados nos tecidos vegetais, principalmente nas partes comestíveis. Estes resultados evidenciaram as diferenças fisiológicas de cada vegetal em relação aos mecanismos de tolerância ao excesso de Cd. De forma geral, todas as culturas apresentaram maiores teores de Cd nas raízes, quando comparados aos de outros tecidos, indicando que esta parte da planta atua como filtro ou barreira natural, limitando a passagem do Cd para a parte aérea (folhas e grãos). De forma concordante, Berton, Camargo e Valadares (1989) relataram que, dentro da planta, alguns metais concentram-se nas raízes, sendo assim pouco transportados para a parte aérea. Este comentário também foi feito por Oliveira et al. (2005).

Os metais diferem quanto a sua mobilidade nas plantas, porém, geralmente, são encontrados em maior concentração nas raízes do que nos tecidos acima do solo (RAMOS et al., 2002). O mecanismo de retenção de Cd e de outros metais pelas raízes das plantas tem sido bastante mencionado na literatura (ADRIANO, 2001; MALAVOLTA, 2006; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; LUX et al., 2011). Contudo, nem todos os metais pesados são igualmente retidos nas raízes das plantas, sugerindo que a tolerância a determinado elemento não garante, necessariamente, a tolerância a outro (ANTOSIEWICZ, 1992).

Na presente pesquisa, notou-se que, quando os teores de Cd no solo estiverem acima dos valores de referência adotados pela CETESB (2005), poderá ocorrer elevadas concentrações de Cd nas folhas de alface e nos grãos de arroz, e caso estes alimentos venham a ser consumidos, poderão causar sérios riscos à saúde humana. Este fato indica a necessidade de estar continuamente monitorando os valores orientadores de metais pesados preconizados pelas agências ambientais, neste caso, a CETESB para o Estado de São Paulo, e o CONAMA em nível federal. Porém, é importante mencionar que, nas condições deste estudo, o Cd estava altamente disponível nos solos (Figuras 3 e 4), podendo ser prontamente absorvido pelas culturas, e, em condições naturais, provavelmente, esse elemento estaria mais retido e em menor disponibilidade, exceto se fosse um solo altamente contaminado por ação antrópica.

As plantas de alface apresentaram elevados teores de Cd nas folhas (Figura 17). Diversos pesquisadores vêm demonstrando a superioridade dos vegetais folhosos, principalmente a alface, na capacidade de absorver elevadas concentrações de Cd em relação a outras espécies vegetais (REIS, 2002; MORAES,

2009; SILVA, 2011; PEREIRA et al., 2011). Em solos não contaminados de diversos países, quando se compararam os teores de Cd em alimentos, verificou-se a maior concentração desse elemento em folhas de espinafre ($0,11 \text{ mg kg}^{-1}$, matéria fresca) e folhas de alface ($0,66 \text{ mg kg}^{-1}$, matéria seca) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Davis e Carlton-Smith (1980) verificaram que plantas de alface, espinafre, aipo e repolho tendem a absorver elevadas quantidades de Cd, ao passo que milho, feijão e ervilhas acumulam quantidades relativamente pequenas.

Guerra (2011), estudando 83 espécies vegetais coletadas na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP), verificou que apesar da concentração de Cd não ter excedido os limites máximos estabelecidos pela ANVISA, variando entre $0,01$ e $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$, vegetais como espinafre, coentro, alface (crespa e lisa), agrião, escarola, salsa, rúcula, salsão, acelga e couve apresentaram maior potencial de acúmulo de Cd. Este fato confirma que hortaliças folhosas e vegetais de raiz como nabos, cenouras e batatas devem ser considerados uma das principais rotas de fornecimento de Cd para o homem. Sabe-se que os vegetais podem contribuir com até 70% da ingestão diária de Cd pelos seres humanos, variando de acordo com a taxa de consumo (WAGNER, 1993).

As plantas de arroz também apresentaram elevados teores de Cd nos grãos (Figura 18). Este fato pode estar relacionado ao sistema radicular dessa cultura em relação ao sistema radicular das culturas de alface e feijão. As raízes das plantas de alface e feijão apresentaram desenvolvimento inferior e estavam mais concentradas na parte superficial dos vasos. Já o sistema radicular das plantas de arroz era mais ramificado, abundante e explorava todo o volume dos vasos. Com isso, supõe-se que o grande volume de raízes das plantas de arroz tenha contribuído na maior absorção de Cd, com posterior transferência desse elemento para a parte aérea.

Dentre as espécies vegetais analisadas, a cultura do feijão foi a que apresentou menor teor de Cd na parte comestível (Figura 19), demonstrando que houve menor transferência desse elemento das folhas para as vagens e grãos, o que indica um mecanismo de tolerância das plantas ao excesso de Cd. A ação dos mecanismos de tolerância por meio da transferência de metais das folhas mais novas para as mais velhas, reduzindo a transferência para os grãos, poderia estar atuando (WANG; EVANGELOU, 1994).

Outro mecanismo que poderia explicar esse comportamento seria o fato de as plantas exsudarem substâncias quelantes nas raízes, por meio de ligação do metal

às cargas existentes na parede celular ou a complexação do metal (Cd) no citoplasma das células, por ácidos orgânicos e inorgânicos, fitatos e fitoquelatinas, pois esses compostos formados são armazenados nos vacúolos na forma menos tóxica para a planta (WANG; EVANGELOU, 1994).

Por meio dos resultados apresentados para cada experimento, verifica-se a necessidade de reavaliação do limite máximo permissível de Cd em alimentos adotado pela legislação brasileira. O limite atual de 1 mg kg^{-1} de Cd preconizado pela ANVISA (1965) está muito acima do limite estabelecido por outras agências internacionais que regulam a quantidade máxima de Cd e outros contaminantes em alimentos (CEC, 2001; CODEX, 2004; FSANZ, 2009; CHINA NATIONAL STANDARD, 2011), o que pode comprometer a segurança alimentar da população brasileira. Cabe ressaltar, ainda, que tais agências definem os níveis máximos de um contaminante, neste caso o Cd, em função da espécie vegetal ou tipo de alimento. Já no Brasil, como pôde ser visto, existe apenas um valor que é considerado limite para todos os alimentos.

O Decreto nº 55.871, ainda em vigor, que regulamenta os limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos, é bastante antigo (26 de março de 1965). Entretanto, conforme já mencionado, em 27 de outubro de 2010, a Diretoria Colegiada da ANVISA realizou uma consulta pública (Nº 101) para propor novos limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos (ANVISA, 2010). Caso vigore, os novos limites máximos de Cd e outros contaminantes serão divididos por categoria de alimento. Para as hortaliças de folhas e ervas aromáticas frescas, ex.: alface, rúcula, mostarda, couve etc.; legumes (sementes secas das leguminosas), exceto soja, ex.: feijões, lentilhas, ervilhas, grão-de-bico, etc.) e arroz e seus derivados, exceto óleo, os limites serão 0,2; 0,1 e $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Esses limites são os mesmos adotados pelo Codex Alimentarius Commission (CODEX, 2004), exceto para os legumes ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd).

6.3.3 Acúmulo e estimativa de ingestão diária de Cd

A interação entre as doses de Cd e os solos estudados foi significativa para as quantidades de Cd acumuladas nas partes das plantas de alface (cv. Elisa da Sakata) (Figura 20), do cultivar de arroz de terras altas BRSMG Conai (Figura 21) e do cultivar de feijão-Pérola (Figura 22).

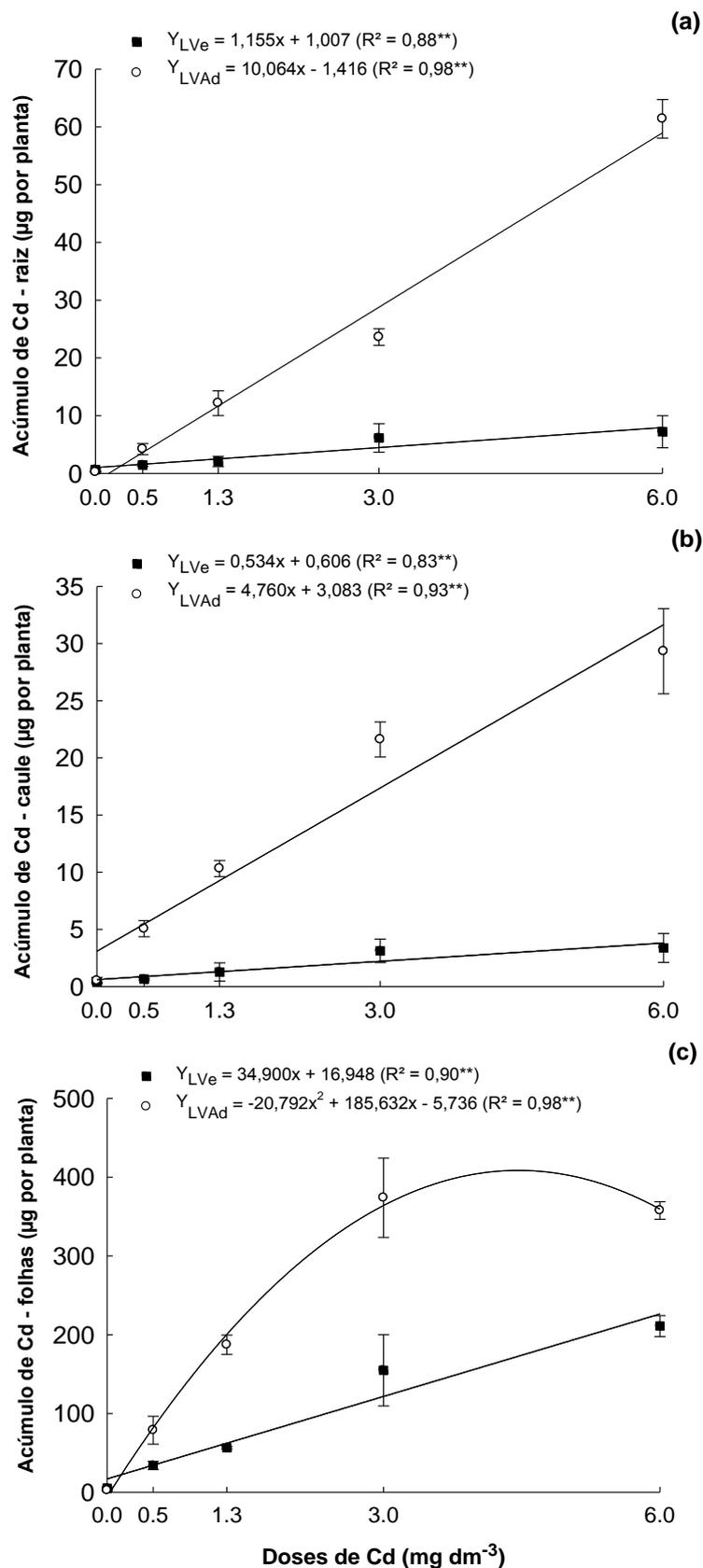


Figura 20 – Acúmulo de Cd nas raízes (a), caule (b) e folhas (c) de plantas de alface em função dos solos estudados (LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade

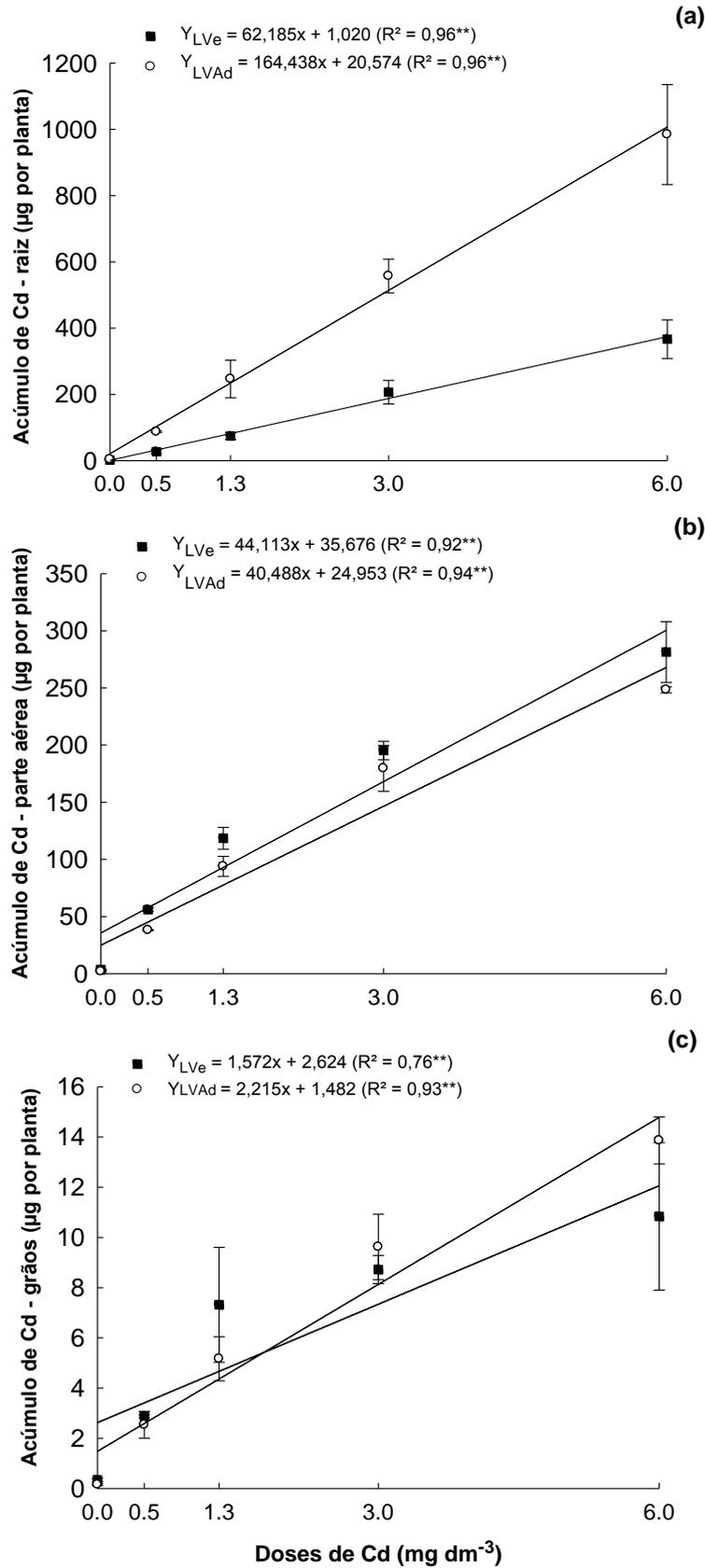


Figura 21 – Acúmulo de Cd nas raízes (a), parte aérea (b) e grãos (c) de plantas de arroz de terras altas em função dos solos estudados (LVE: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** – Significativo a 1% de probabilidade

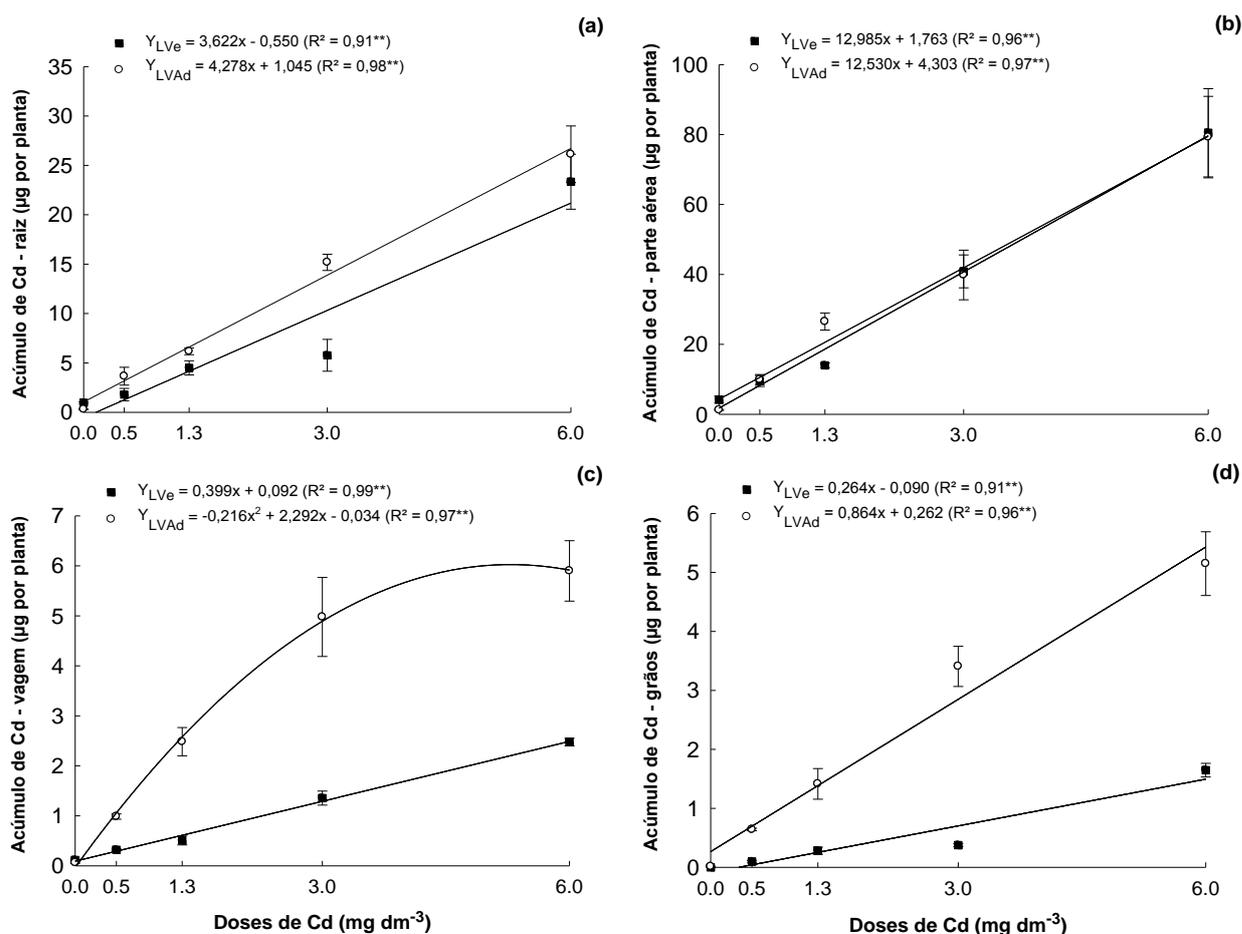


Figura 22 – Acúmulo de Cd na raiz (a), parte aérea (b), vagem (c) e grãos (d) de plantas de feijão em função dos solos estudados (LVE: Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico) e das doses de Cd. ** e * - Significativo a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente

Exceto para as quantidades de Cd acumuladas nas folhas das plantas de alface cultivadas no LVAd, observou-se que o aumento das doses de Cd no solo incrementou linearmente o acúmulo desse elemento nas raízes, caules e folhas, para ambos os solos estudados (Figura 20). O acúmulo de Cd nas folhas das plantas de alface cultivadas no LVAd apresentaram incremento positivo, seguindo um modelo quadrático, sendo a dose de 4,46 mg dm⁻³ de Cd a responsável pela maior quantidade de Cd acumulada (408,60 µg por planta) (Figura 20c).

As doses de Cd incrementaram linearmente as quantidades acumuladas desse elemento nas raízes, parte aérea e grãos de arroz das plantas cultivadas nos dois Latossolos (Figura 21). O cultivar de arroz BRSMG Conai foi considerado de média capacidade de absorção e transporte de Cd (MORAES, 2009). Cultivares de arroz em geral, quando comparados a outras espécies vegetais, têm apresentado

elevada taxa de absorção de Cd (REEVES; CHANEY, 2008). Aliado a este fato e por ser um alimento bastante consumido no mundo, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de verificar as quantidades acumuladas de Cd em grãos de arroz e possíveis riscos à segurança alimentar (OLIVEIRA et al., 2005; LI et al., 2005; YANG et al., 2006; ZAZOLI et al., 2006; SILVA; VITTI; TREVIZAM, 2007; LIU et al., 2007; MORAES, 2009; PEREIRA et al., 2011).

De forma similar ao verificado para a cultura da alface, exceto para as quantidades de Cd acumuladas nas vagens das plantas de feijão cultivadas no LVAd, observou-se que o aumento das doses de Cd no solo incrementou linearmente o acúmulo desse elemento nas raízes, parte aérea e grãos, para ambos os solos estudados (Figura 22). O acúmulo de Cd nas vagens das plantas de feijão, cultivadas no LVAd, apresentou incremento positivo, seguindo um modelo quadrático, sendo a dose de $5,30 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cd a responsável pela maior quantidade de Cd acumulada ($6,05 \text{ } \mu\text{g}$ por planta) (Figura 22c).

Diferentemente dos resultados encontrados para os teores de Cd, notou-se que as quantidades acumuladas desse elemento nas diferentes partes das plantas de alface, arroz e feijão foram maiores no LVAd em relação ao LVe (Figuras 20, 21 e 22). Conforme já bastante discutido, atribui-se o ocorrido à maior retenção do Cd no LVe, que possui maiores teores de argila, CTC, matéria orgânica e óxidos de Fe, Al e Mn, atributos que auxiliam na complexação e/ou adsorção do Cd, reduzindo sua disponibilidade para as plantas (PRASAD, 2008).

Nas condições da presente pesquisa, houve elevada transferência do Cd aplicado aos solos para as culturas, indicando que esse elemento não foi totalmente imobilizado na raiz, sendo transportado para a parte aérea e redistribuído para outros tecidos, contribuindo, assim, para uma elevada quantidade de Cd acumulada nas partes comestíveis. Em feijão, também foi verificado o deslocamento do Cd das raízes para a parte aérea (LEITA et al., 1991). Entre as culturas analisadas, Trevisam (2009) observou que a alface foi a planta que apresentou o maior índice de transferência de Cd do solo para a parte aérea. O transporte do Cd da raiz para a parte aérea tem sido estudado em várias espécies vegetais (PRASAD, 2008), pois dentre os metais, o Cd é mais facilmente absorvido e translocado nas plantas, seguido por níquel e cromo (RAIJ, 2011).

Na absorção do Cd, parece haver competição pelo mesmo transportador transmembrana, com os nutrientes K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn e Ni. Logo que o Cd

entra nas raízes, pode alcançar o xilema por meio do caminho apoplástico e/ou simplástico (LUX et al., 2011), complexado por vários ligantes, como os ácidos orgânicos e/ou fitoquelatinas (WANG; EVANGELOU, 1994; GUIMARÃES et al., 2008). O movimento do Cd das raízes para a parte aérea ocorre claramente via xilema e é dirigido pela transpiração nas folhas (GRANT et al., 1998; HART et al., 1998). Evidência disso foi fornecida por Salt et al. (1995), mostrando que o fechamento dos estômatos induzidos por ácido abscísico (ABA) reduziu acentuadamente a acumulação de Cd na parte aérea da mostarda-indiana.

As elevadas quantidades de Cd acumuladas nas espécies vegetais estudadas devem estar relacionadas também ao fato de que as plantas que crescem em solos contaminados por Cd não podem prevenir a absorção, mas somente restringi-la, acumulando, assim, este metal em seus tecidos (PETERSON; GIRLING, 1981). Além disso, a quantidade e a distribuição de Cd nas plantas cultivadas em solo contaminado dependerão da espécie cultivada (TSADILAS et al., 2005). Entretanto, ocorre acentuada variação na absorção e no acúmulo não apenas entre espécies, mas também entre cultivares, como demonstrado por Ishikawa et al. (2005) nas culturas de arroz e soja, por Liu et al. (2005; 2007) e Moraes (2009) em arroz e por Silva (2011) em feijão.

Na maioria das culturas, a distribuição de Cd decresce na seguinte ordem: raiz > parte aérea (caule e folhas) > frutos > grãos (DAVIS, 1984). Entretanto, conforme mencionado anteriormente, o Cd tem apresentado relativa mobilidade nas espécies vegetais (DAS; SAMANTARAY; ROUT, 1997; McLAUGHLIN; SINGH, 1999; MONTEIRO et al., 2009), fazendo com que esse elemento possa ser absorvido e acumulado em tecidos comestíveis, em grandes quantidades, sem qualquer sinal visível, introduzindo, assim, o Cd na dieta humana (McBRIDE, 2003).

No presente estudo, a distribuição de Cd nas partes das plantas variou em função da cultura e do tipo de solo. O acúmulo de Cd nas plantas de alface, em ambos os solos, foi crescente, obedecendo à seguinte ordem: folha > raiz > caule (Figura 23). Esse resultado difere do encontrado por Alloway (1995), Monteiro et al. (2009), Kukier et al. (2010) e Pereira et al. (2011), que verificaram a seguinte ordem de distribuição de Cd em plantas de alface: raiz > parte aérea (caule + folha).

Para as plantas de arroz, notou-se um gradiente decrescente de acúmulo de Cd na seguinte ordem: parte aérea > raiz > grãos no LVe (Figura 24a) e raiz > parte aérea > grãos no LVAd (Figura 24b). Outros autores verificaram que a ordem

preferencial de distribuição de Cd nas plantas de arroz foi: raiz > parte aérea > grãos (YANG et al., 2006; LIU et al., 2007; SILVA et al., 2007; LI et al., 2009). Em relação à distribuição percentual do acúmulo de Cd nas partes das plantas de feijão, verificou-se para ambos os solos, a seguinte ordem: parte aérea > raiz > vagem > grãos (Figura 25).

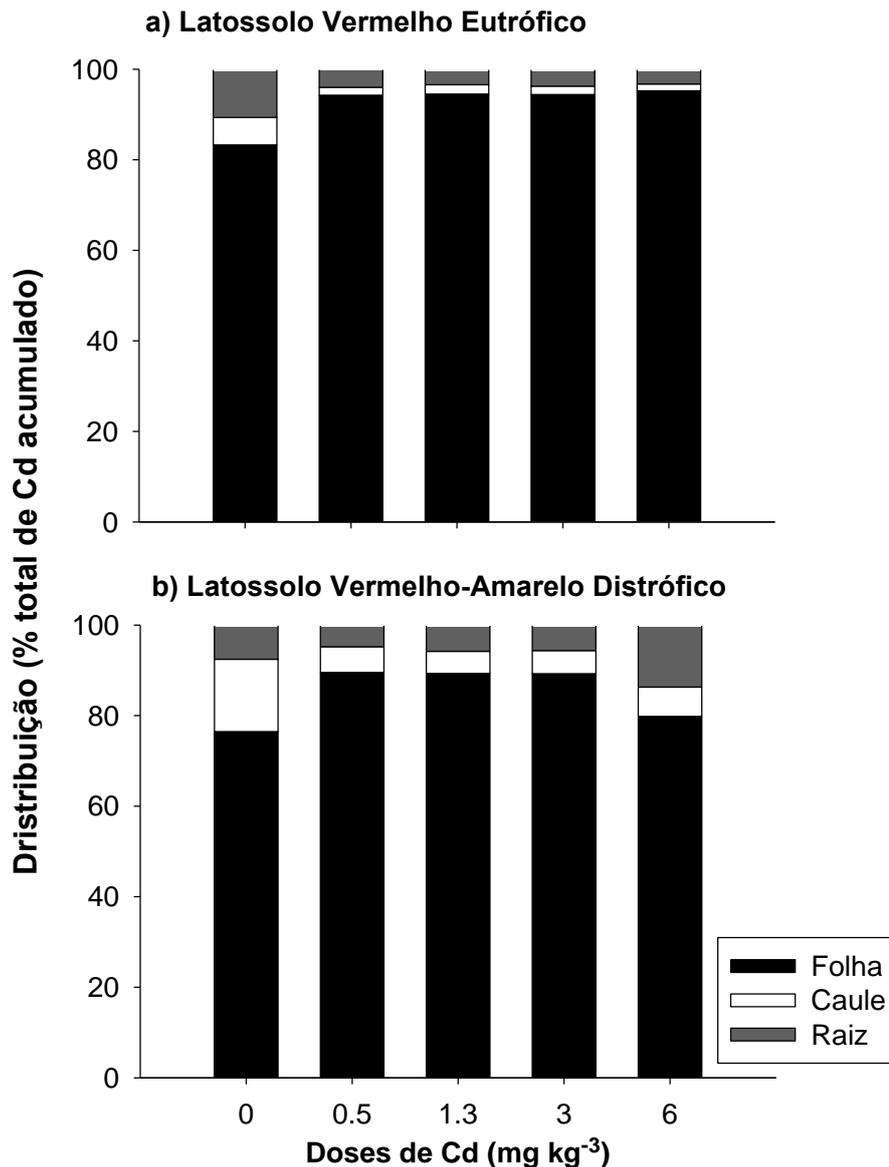


Figura 23 – Distribuição percentual de Cd em partes de plantas de alface cultivadas em Latossolos contaminados com Cd

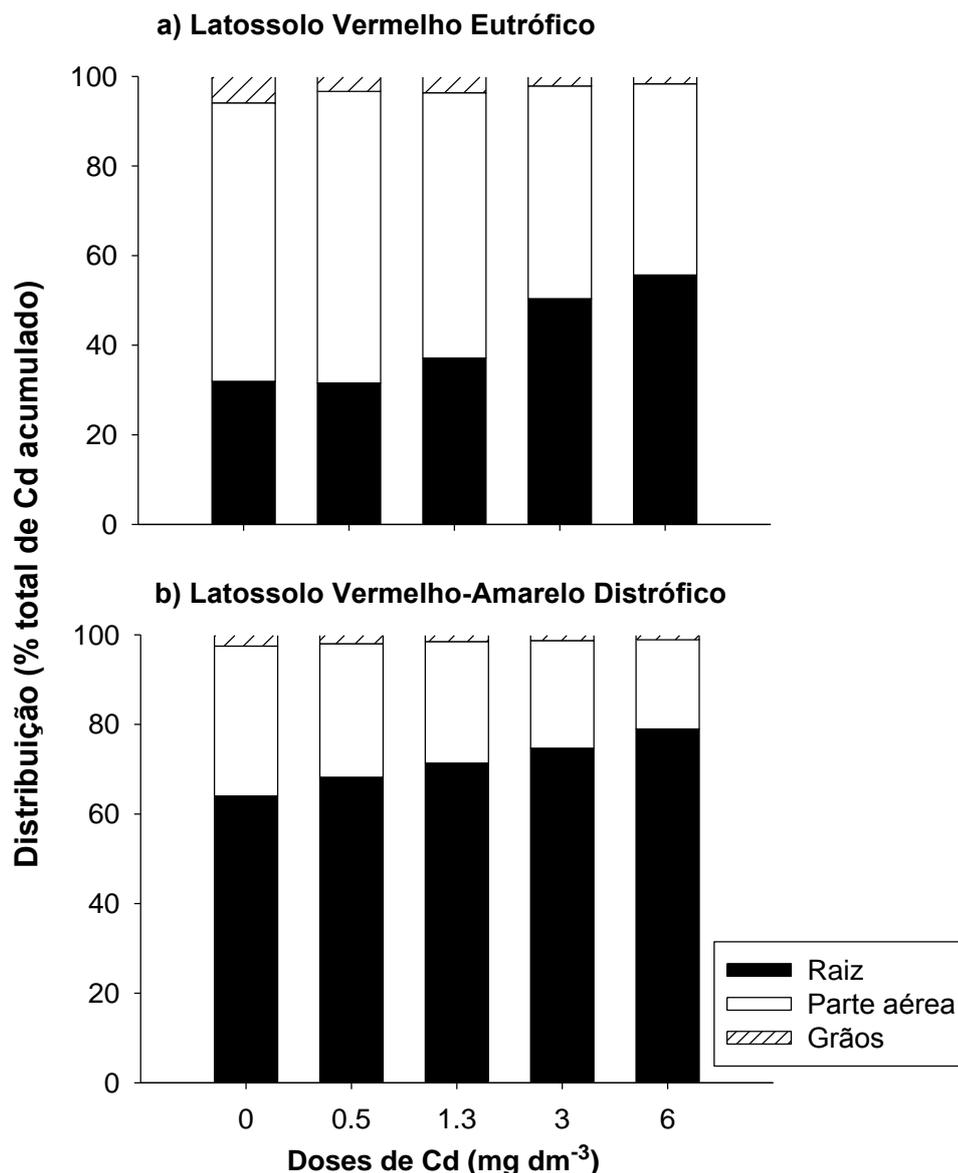


Figura 24 – Distribuição percentual de Cd em partes de plantas de arroz de terras altas cultivadas em Latossolos contaminados com Cd

As quantidades de Cd transportado das raízes para a parte aérea e acumuladas nas folhas de alface e nos grãos de arroz e feijão preocupam do ponto de vista da segurança alimentar. A exposição humana ao Cd via ingestão alimentar é uma preocupação crescente (KIRKHAM, 2006), pois os cereais e outros vegetais normalmente são responsáveis por cerca de 50-70% da ingestão de Cd, variando de acordo com a taxa de consumo, a qual, em crianças, está tipicamente na faixa de 2 a 25 μg por dia e, em adultos, de 10 a 50 μg por dia (WAGNER, 1993; FAVANO, 1998). Todavia, nem todo Cd ingerido é absorvido pelo organismo, pois depende da forma química do elemento e de sua reatividade nas condições gastrointestinais. A

fração biodisponível de Cd é dada pelo conteúdo total de Cd que alcança o sistema sanguíneo e os órgãos do corpo humano (RUBY et al., 1999).

Para a avaliação do risco de exposição ao Cd por meio das culturas avaliadas, foi realizada uma estimativa da ingestão diária de Cd por crianças e adultos, calculada por meio dos teores desse elemento, determinados nas partes comestíveis das plantas, e pelas taxas de consumo diário de cada cultura. Por meio dos resultados obtidos, pôde-se notar grande variação entre as espécies vegetais em função do tipo de solo e das doses de Cd, representadas nas figuras pelos valores orientadores de qualidade propostos pela CETESB (Figuras 26, 27 e 28).

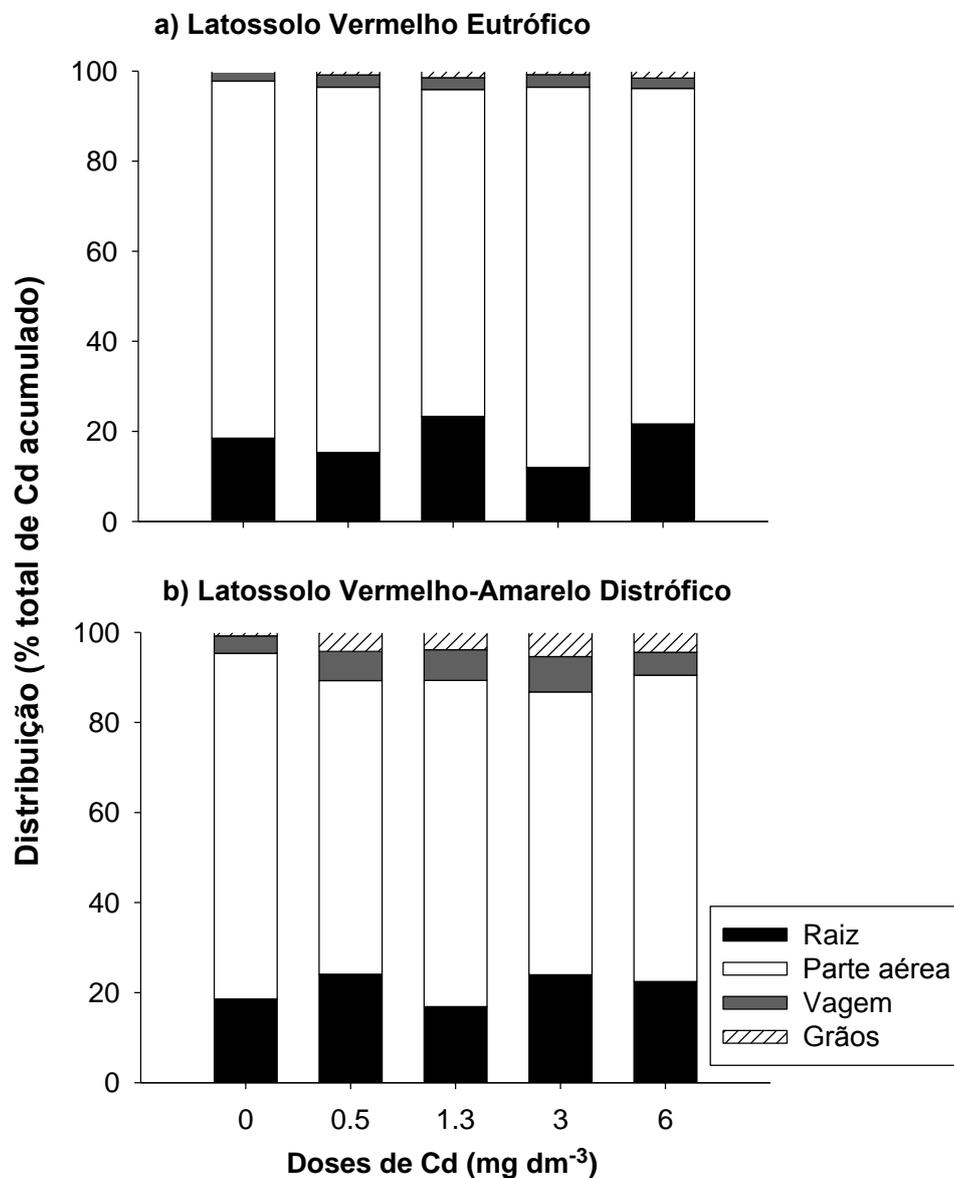


Figura 25 – Distribuição percentual de Cd em partes de plantas de feijão cultivadas em Latossolos contaminados com Cd

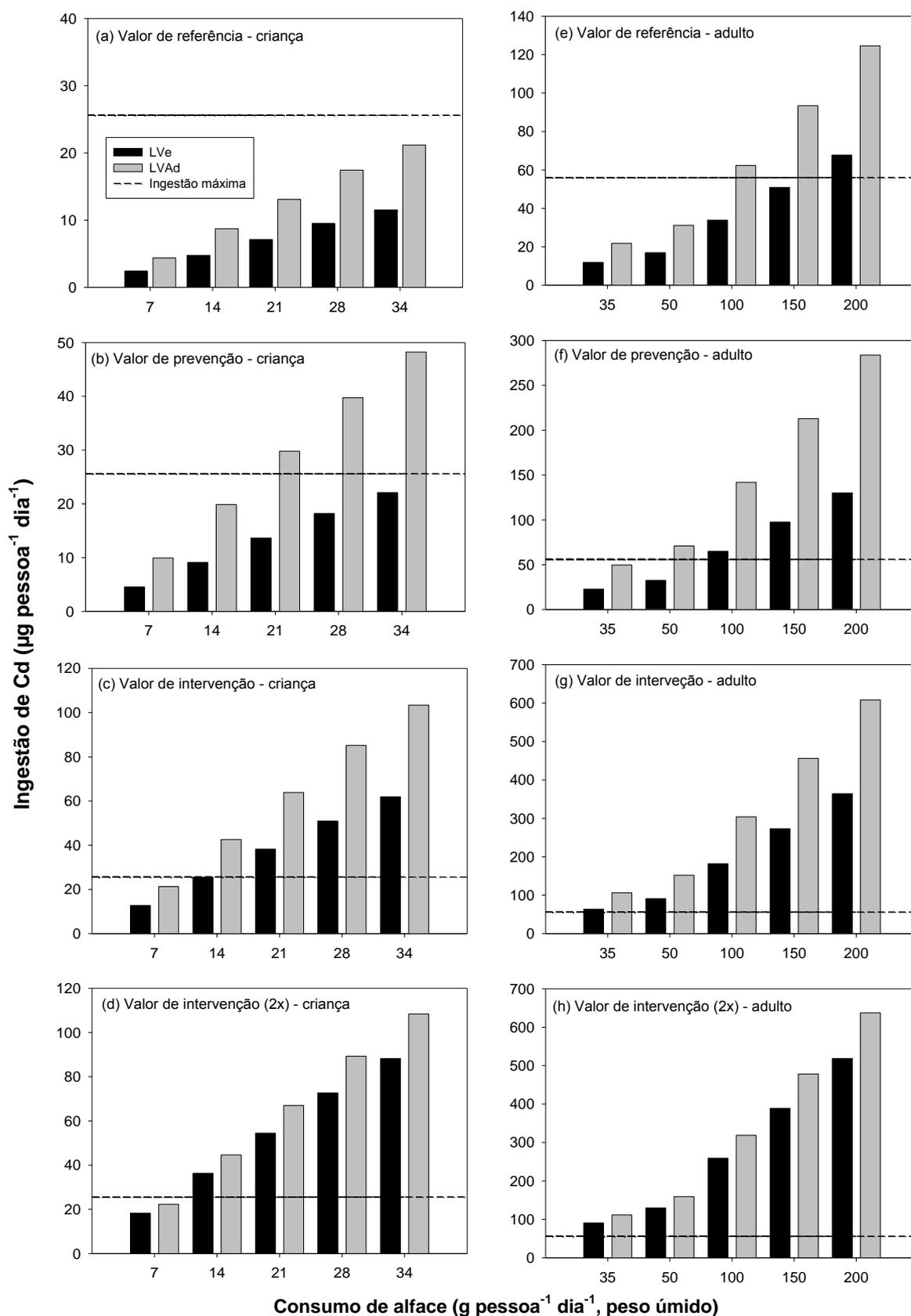


Figura 26 – Estimativa da ingestão diária de Cd em função do consumo de alface, dos valores orientadores da CETESB e dos solos estudados [LVAAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (■); LVAe: Latossolo Vermelho Eutrófico (■)] em relação ao limite aceitável de ingestão diária de Cd (---) sugerido pela WHO (2010b), para uma criança de 32 kg e uma pessoa adulta de 70 kg

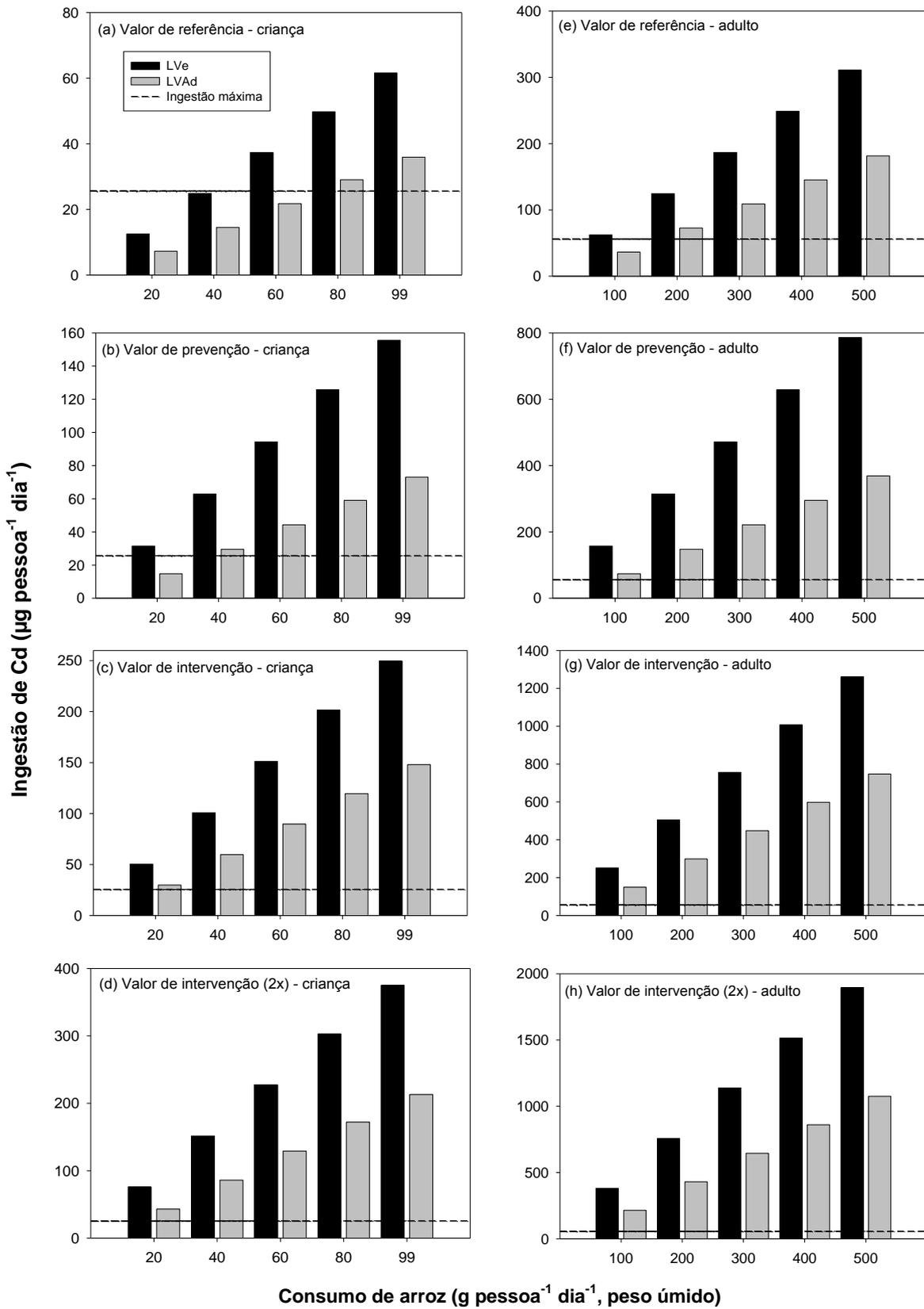


Figura 27 – Estimativa da ingestão diária de Cd em função do consumo de arroz, dos valores orientadores da CETESB e dos solos estudados [LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (■); LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico (■)] em relação ao limite aceitável de ingestão diária de Cd (----) sugerido pela WHO (2010b), para uma criança de 32 kg e uma pessoa adulta de 70 kg

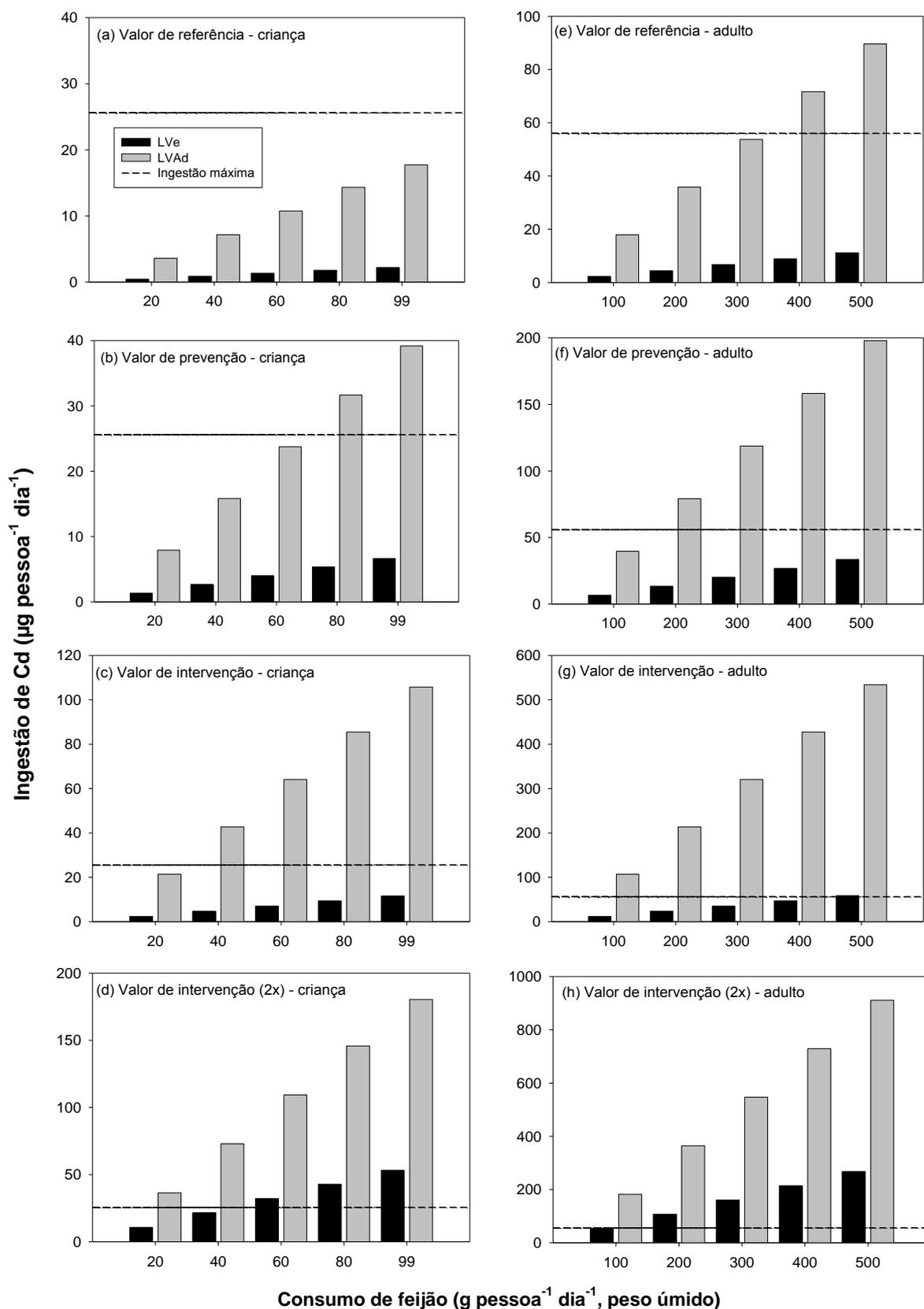


Figura 28 – Estimativa da ingestão diária de Cd em função do consumo de feijão, dos valores orientadores da CETESB e dos solos estudados [LVAd: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (■); LVe: Latossolo Vermelho Eutrófico (■)] em relação ao limite aceitável de ingestão diária de Cd (----) sugerido pela WHO (2010b), para uma criança de 32 kg e uma pessoa adulta de 70 kg

Para crianças de até 32 kg (0-9 anos de idade), ficou estabelecido um consumo diário de 12 g de alface, 53 g de arroz e 61 g de feijão, o que corresponde a 1/3 do consumo de pessoas adultas (GUERRA, 2011). No caso dos adultos de até 70 kg, estabeleceu-se um consumo diário de 36 g de alface, 160 g de arroz e 183 g de feijão (IBGE, 2011).

Além disso, utilizou-se, nesta pesquisa, o novo valor provisório de ingestão mensal máxima tolerável de Cd, adotado pela Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), que corresponde a $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea ou a um valor diário de $0,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea (WHO, 2010b). Dessa forma, nesta pesquisa, o limite aceitável de ingestão diária de Cd para criança foi de $25,6 (\mu\text{g pessoa}^{-1} \text{ dia}^{-1})$ e para adulto de $56 (\mu\text{g pessoa}^{-1} \text{ dia}^{-1})$.

Boa parte dos trabalhos encontrados na literatura realizados com o objetivo de avaliar a ingestão diária de Cd em alimentos utilizaram o teor antigo, que era de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea, que foi estabelecido pela Organização Mundial da Saúde em 2004. Dessa forma, fica evidente a necessidade de novas pesquisa que busquem validar esse novo valor.

Levando-se em consideração a taxa de consumo médio de alface para crianças e adultos no Brasil, verificou-se que o valor da ingestão diária de Cd pelo consumo desse vegetal, até o valor de prevenção (Figuras 26b e 26f), esteve abaixo do valor provisório de ingestão diária tolerável (PTDI) sugerido pela FAO/WHO (WHO, 2010b). O valor da ingestão diária de Cd ($17,04 \mu\text{g dia}^{-1}$) continuou inferior ao PTDI (Figura 26 c) apenas para as crianças, considerando o consumo de plantas de alface cultivadas no LVe até o valor de intervenção, o que demonstrou mais uma vez a capacidade de retenção do Cd nesse solo, com menor teor desse elemento nas plantas de alface em relação ao observado no LVAd (Figura 17).

De forma contrária ao observado para os resultados com as plantas de alface, notou-se que, para as crianças, que possuem um consumo médio de 53 g de arroz por dia, o valor da ingestão diária de Cd pelo consumo desse alimento, até o valor de referência (Figura 27a), esteve abaixo do PTDI sugerido pela FAO/WHO, apenas para o LVAd ($19,23 \mu\text{g dia}^{-1}$). Para os adultos, mesmo em solo com teor de Cd com valor considerado natural/referência ($0,5 \text{ mg dm}^{-3}$), a ingestão de Cd por um indivíduo que possua 70 kg e consuma 160 g por dia de arroz, estaria acima do PTDI em ambos os Latossolos. Esses resultados demonstraram claramente que a elevada disponibilidade de Cd nos solos (Figura 4) favoreceu a maior absorção

desse elemento pelas plantas, sendo encontrados elevados teores de Cd nos grãos de arroz (Figura 18), o que é preocupante do ponto de vista da segurança alimentar.

Fica evidente, então, a necessidade de mais estudos para tentar elucidar o comportamento dessa espécie em transportar Cd para a parte aérea. Moraes (2009), avaliando a variação genotípica entre 35 cultivares de arroz de terras altas em relação à concentração de Cd nos grãos, considerou o cultivar BRSMG Conai, de média capacidade de absorção e transporte de Cd. Segundo este mesmo autor, esse cultivar apresentou teor de Cd nos grãos acima de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$, não podendo ser utilizado para o consumo humano (CODEX, 2004).

Considerando o LVe e a taxa de consumo médio de feijão por crianças e adultos, verificou-se que o valor da ingestão diária de Cd pelo consumo desse alimento, até o valor de intervenção (Figuras 28c e 28g), esteve abaixo do PTDI sugerido pela FAO/WHO. Já para o LVAd, pelo consumo médio de feijão por criança até o valor de prevenção e por adulto até o valor de referência (Figuras 28c e 28g), a ingestão diária de Cd também esteve abaixo do PTDI sugerido pela FAO/WHO, ou seja, apenas para a categoria adulto, e no solo LVAd, existe certa preocupação com o consumo seguro do cultivar de feijão-Pérola.

Mesmo em pequenas quantidades, a presença do Cd nos grãos de feijão pode trazer riscos à saúde humana. Em geral, esses efeitos são a longo prazo, pois o Cd acumula-se no organismo. Sabe-se que o Cd introduzido no organismo humano via oral é pouco absorvido: ~ 95% são eliminados pelo organismo. Porém, o restante acumula-se nos rins e fígado, onde foi detectado que sua meia-vida biológica é de 10 anos (TAVARES; CARVALHO, 1992). Outros autores demonstram que, uma vez no corpo humano, o Cd pode permanecer no metabolismo por 16 a 33 anos (COZZOLINO, 2005).

Dentre as três culturas avaliadas, as plantas de arroz apresentaram os maiores valores de ingestão diária de Cd para crianças e adultos, estando esses valores acima do permitido para consumo humano (WHO, 2010b). Entretanto, cabe mencionar que, neste estudo, tanto para as plantas de alface quanto para as plantas de feijão, foram considerados os valores de ingestão diária de Cd baseados no consumo médio da população brasileira (IBGE, 2011).

Se consideramos que parte dessa população pode ter em sua dieta quantidades superiores aos valores médios adotados pelo IBGE, como ocorre com os vegetarianos ou mesmo por uma alimentação desbalanceada, seria necessário

maior cuidado com o consumo de alface em ambos os solos (Figura 26), e com o consumo de feijão, apenas no solo LVAd (Figura 28).

Como exemplo, se imaginarmos um adulto que se alimente de 100 g de alface, nas condições desta pesquisa, teríamos valores de ingestão diária de Cd acima do PTDI (Figura 26f). Já se imaginarmos um adulto que consuma 250 g de feijão, teríamos um valor de ingestão diária de Cd acima do PTDI apenas para o LVAd (Figura 26f). Esses resultados demonstraram claras evidências de que os níveis críticos de Cd em solos agrícolas (CETESB, 2005) e em alimentos (ANVISA, 1965) não estão sendo seguros ou estão desatualizados, devendo ser revistos a fim de garantir a segurança alimentar da população.

Além disso, o monitoramento de áreas contaminadas com Cd é imprescindível para evitar possíveis acúmulos desse elemento em alimentos de consumo básico. É importante destacar que o consumo de vegetais e cereais contribui com a maior parte da ingestão humana de metais pesados (MORAES, 2009). O consumo de alimentos contaminados contribui com aproximadamente 90% da exposição de seres humanos não fumantes ao Cd (YAHNG; LEE, 2009). De acordo com Silva (2010), os alimentos mais preocupantes quanto ao acúmulo de Cd são aqueles ingeridos em maior quantidade e frequência, ou seja, os cereais básicos, como arroz, trigo, milho e feijão, e os vegetais folhosos e raízes. Conforme Zazouli et al. (2008), o arroz é a maior fonte de ingestão de Cd nos países consumidores desse produto.

Pereira et al. (2011) verificaram que a ingestão diária de Cd, estimada a partir do consumo de plantas de alface (cv. Vera) e arroz (cv. IAC 202), ultrapassava o limite máximo ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea por dia) aceito pela FAO/OMS (WHO, 2004).

Por outro lado, em levantamento recente feito no Estado de São Paulo, avaliando 83 espécies vegetais, incluindo alface, arroz e feijão, coletadas na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP), foi verificado que a ingestão diária de Cd estimada nestes alimentos estava abaixo do limite máximo permitido ($0,001 \text{ mg kg}^{-1}$, valor antigo) (GUERRA, 2011). De acordo com este autor, dentre esses alimentos, a maior contribuição para a ingestão de Cd vem da batata-monalisa, seguida da banana-prata, laranja-pera e cenoura.

6.4 Correlações

Os teores disponíveis (obtidos pelos extratores Mehlich-1, DTPA e CaCl_2), totais, semitotais, e as formas de Cd nos solos, correlacionaram-se de forma distinta com as quantidades de Cd acumuladas nas partes das plantas de alface (Tabela 23), arroz (Tabela 24) e feijão (Tabela 25).

Exceto para o Cd ligado à fração óxidos/argila no solo LVe (Tabela 24) e para o Cd associado à fração residual no solo LVAd (Tabela 25), verificaram-se elevados coeficientes de correlação ($r > 0,70$) obtidos entre as quantidades de Cd acumuladas nas partes das culturas e as formas de Cd nos solos.

A planta é considerada o referencial dos extratores de nutrientes e metais pesados, refletindo sua real disponibilidade. Dessa forma, um bom extrator deve simular o comportamento das raízes da planta (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007). Assim, a eficiência de um extrator químico é medida pelo grau de correlação entre o teor do nutriente/metal recuperado do solo e as quantidades absorvidas desse mesmo elemento pelas plantas.

Por meio dos altos coeficientes de correlação observados entre os teores de Cd disponíveis nos solos e as quantidades de Cd acumuladas nas partes vegetais analisadas (Tabelas 23, 24 e 25), pôde-se inferir que os extratores DTPA, Mehlich-1 e CdCl_2 foram eficientes na avaliação da disponibilidade de Cd nos solos. O fato de ter sido adicionada uma fonte de Cd solúvel nos solos contribuiu significativamente para o incremento desse elemento nos solos e nas culturas.

Segundo Abreu, Lopes e Santos (2007), para estudos desta natureza (contaminação intencional de metais em solos), não é tão interessante utilizar o coeficiente de correlação como ferramenta para verificar a eficiência de extratores químicos. Neste caso, Guerra (2011) sugere que o método mais apropriado para determinar a fitodisponibilidade de Cd e outros elementos seja usar a Razão L (técnica de diluição isotópica), pois utilizam-se as plantas como meio extrator (VILLANUEVA et al., 2008). Muitos autores utilizaram a técnica da diluição isotópica para a avaliação da fitodisponibilidade de Cd nos solos (HUTCHINSON et al., 2000; VILLANUEVA et al., 2008; TREVIZAM et al., 2010).

Tabela 23 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre as frações de Cd, os teores de Cd extraíveis, total e semitotal, nas amostras de solo (mg dm^{-3}), e as quantidades acumuladas (μg por planta) desse elemento em partes de plantas de alface cultivadas em solos contaminados com Cd

Alface	Troc	MO	OxA	Res	Total	ST	DTPA	Mehlich-1	CaCl ₂
Latossolo Vermelho Eutrófico									
Raiz	0,93**	0,92**	0,91**	0,98**	0,94**	0,94**	0,94**	0,94**	0,92**
Caule	0,91**	0,89**	0,88**	0,99**	0,92**	0,93**	0,92**	0,91**	0,90**
Folhas	0,95**	0,94**	0,94**	0,95**	0,95**	0,95**	0,95**	0,96**	0,93**
Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico									
Raiz	0,98**	0,99**	0,98**	0,91**	0,99**	0,99**	0,99**	0,98**	0,98**
Caule	0,97**	0,95**	0,87**	0,99**	0,96**	0,93**	0,96**	0,96**	0,95**
Folhas	0,89**	0,83**	0,70**	0,94**	0,86**	0,81**	0,84**	0,85**	0,86**

Troc = Fração trocável; MO = Fração matéria orgânica; OxA = Fração óxidos/argilas; Res = Fração residual; ST = Semitotal. ** – Significativo a 1% de probabilidade

Tabela 24 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre as frações de Cd, os teores de Cd extraíveis, total e semitotal, nas amostras de solo (mg dm^{-3}), e as quantidades acumuladas (μg por planta) desse elemento em partes de plantas de arroz cultivadas em solos contaminados com Cd

Arroz	Troc	MO	OxA	Res	Total	ST	DTPA	Mehlich-1	CaCl ₂
Latossolo Vermelho Eutrófico									
Raiz	0,97**	0,97**	-0,01 ^{NS}	0,94**	0,97**	0,94**	0,97**	0,97**	0,97**
PA	0,95**	0,95**	-0,10 ^{NS}	0,93**	0,95**	0,94**	0,95**	0,95**	0,97**
Grãos	0,81**	0,83**	-0,28 ^{NS}	0,83**	0,83**	0,81**	0,82**	0,83**	0,86**
Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico									
Raiz	0,97**	0,98**	0,54*	0,97**	0,98**	0,97**	0,97**	0,98**	0,97**
PA	0,97**	0,98**	0,65**	0,91**	0,96**	0,97**	0,95**	0,96**	0,94**
Grãos	0,96**	0,87**	0,62*	0,92**	0,96**	0,96**	0,95**	0,96**	0,95**

Troc = Fração trocável; MO = Fração matéria orgânica; OxA = Fração óxidos/argilas; Res = Fração residual; ST = Semitotal; PA = Parte aérea. ** e ^{NS} – Significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Tabela 25 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre as frações de Cd, os teores de Cd extraíveis, total e semitotal, nas amostras de solo (mg dm^{-3}), e as quantidades acumuladas (μg por planta) desse elemento em partes de plantas de feijão cultivadas em solos contaminados com Cd

Feijão	Troc	MO	OxA	Res	Total	ST	DTPA	Mehlich-1	CaCl ₂
Latossolo Vermelho Eutrófico									
Raiz	0,95**	0,97**	0,88**	0,78**	0,92**	0,96**	0,96**	0,96**	0,97**
PA	0,98**	0,98**	0,90**	0,91**	0,98**	0,97**	0,98**	0,96**	0,98**
Vagem	0,99**	0,99**	0,92**	0,93**	0,99**	0,97**	0,99**	0,98**	0,99**
Grãos	0,96**	0,96**	0,89**	0,78**	0,93**	0,96**	0,96**	0,96**	0,97**
Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico									
Raiz	0,99**	0,98**	0,94**	0,32 ^{NS}	0,98**	0,97**	0,99**	0,99**	0,96**
PA	0,98**	0,98**	0,96**	0,01 ^{NS}	0,98**	0,98**	0,98**	0,98**	0,99**
Vagem	0,93**	0,90**	0,83**	0,23 ^{NS}	0,92**	0,92**	0,93**	0,94**	0,87**
Grãos	0,98**	0,97**	0,90**	0,10 ^{NS}	0,98**	0,97**	0,98**	0,98**	0,96**

Troc = Fração trocável; MO = Fração matéria orgânica; OxA = Fração óxidos/argilas; Res = Fração residual; PA = Parte aérea. ** e ^{NS} – Significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente

Todavia, assim como na presente pesquisa, a eficiência de várias soluções extratoras (DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3, ácidos orgânicos e soluções salinas) tem sido testada para avaliar a disponibilidade de Cd em solos contaminados intencionalmente (ANJOS; MATTIAZZO, 2001; CARVALHO, 2006; PEREIRA, 2006; MENZIES; DONN; KOPITKE, 2007; CUNHA et al., 2008; LEE et al., 2009; LI et al., 2009; MORAES, 2009; GUERRA, 2011; PEREIRA et al., 2011). No entanto, os resultados encontrados nestes trabalhos são bastante controversos. Trevisam et al. (2010) também relataram a variação existente nos resultados encontrados na literatura em relação à capacidade de alguns extratores químicos de prever a disponibilidade de Cd e outros metais no solo. Conforme esses autores, este fato deve estar relacionado ao teor do elemento no solo, entre outras propriedades químicas e físicas intrínsecas a cada solo e a cada extrator utilizado.

De modo geral, as quantidades de Cd acumuladas nos tecidos vegetais correlacionaram-se de forma negativa e significativa com os acúmulos de P, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nestas mesmas partes. Porém, notou-se comportamento distinto em relação aos acúmulos dos elementos em cada cultura (Tabelas 26, 27 e 28).

Tabela 26 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre os acúmulos de Cd e os acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn, em partes de plantas de alface cultivadas em solos contaminados com Cd

Elemento	LVe			LVAd		
	Raiz	Caule	Folha	Raiz	Caule	Folha
µg por planta	Acúmulo de Cd (µg por planta)					
Acúmulo P	-0,65**	-0,79**	-0,66**	-0,79**	-0,94**	-0,57*
Acúmulo Cu	-0,66**	-0,65**	-0,71**	-0,86**	-0,59*	-0,14 ^{NS}
Acúmulo Fe	-0,74**	-0,71**	-0,71**	-0,68**	-0,91**	-0,48 ^{NS}
Acúmulo Mn	-0,71**	-0,64**	-0,76**	-0,77**	-0,78**	-0,38 ^{NS}
Acúmulo Ni	-0,62*	-0,66**	-0,51 ^{NS}	-0,76**	-0,59*	-0,53*
Acúmulo Zn	-0,61*	-0,75**	-0,90**	-0,62*	-0,85**	-0,53*

LVe = Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd = Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% e não significativo, respectivamente

A alface foi a espécie vegetal mais afetada, seguida pelo feijoeiro e, posteriormente, pelas plantas de arroz. Esses resultados também foram observados na produção de matéria seca das culturas (Figuras 14, 15 e 16), evidenciando uma estreita relação entre o desbalanço nutricional provocado pelo excesso de Cd e o desenvolvimento dessas culturas. Essa restrição ao crescimento das plantas em

função da toxicidade do Cd por competição com outros nutrientes também foi comentada por outros autores (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; GUIMARÃES et al., 2008; HASAN et al., 2009; MELO, 2011).

Tabela 27 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre os acúmulos de Cd e os acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn, em partes de plantas de arroz cultivadas em solos contaminados com Cd

Elemento	LVe			LVAd		
	Raiz	Parte aérea	Grãos	Raiz	Parte aérea	Grãos
$\mu\text{g por planta}$	Acúmulo de Cd ($\mu\text{g por planta}$)					
Acúmulo P	0,29 ^{NS}	0,11 ^{NS}	-0,62 ^{**}	-0,32 ^{NS}	-0,01 ^{NS}	-0,16 ^{NS}
Acúmulo Cu	0,06 ^{NS}	-0,14 ^{NS}	-0,68 ^{**}	-0,50 ^{NS}	-0,47 ^{NS}	-0,40 ^{NS}
Acúmulo Fe	0,44 ^{NS}	-0,03 ^{NS}	-0,36 ^{NS}	-0,58 [*]	0,28 ^{NS}	-0,28 ^{NS}
Acúmulo Mn	-0,57 [*]	-0,59 ^{NS}	-0,15 ^{NS}	-0,45 ^{NS}	0,01 ^{NS}	0,34 ^{NS}
Acúmulo Ni	0,34 ^{NS}	0,08 ^{NS}	-0,71 [*]	-0,44 ^{NS}	-0,85 ^{**}	-0,69 [*]
Acúmulo Pb	-0,67 ^{**}	-0,85 ^{**}	-0,39 ^{NS}	-0,63 [*]	-0,91 ^{**}	-0,14 ^{NS}
Acúmulo Zn	-0,57 [*]	-0,56 [*]	-0,66 [*]	-0,47 ^{NS}	-0,91 ^{**}	-0,63 [*]

LVe = Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd = Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% e não significativo, respectivamente

Tabela 28 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t, obtidos entre os acúmulos de Cd e os acúmulos de P, Cu, Fe, Ni, Mn e Zn, em partes de plantas de feijão cultivadas em solos contaminados com Cd

Elemento	LVe				LVAd			
	Raiz	PA	Vagem	Grãos	Raiz	PA	Vagem	Grãos
$\mu\text{g por planta}$	Acúmulo de Cd ($\mu\text{g por planta}$)							
Acúmulo P	-0,79 ^{**}	-0,79 ^{**}	-0,77 ^{**}	-0,74 ^{**}	-0,79 ^{**}	-0,69 ^{**}	-0,24 ^{NS}	-0,07 ^{NS}
Acúmulo Cu	-0,53 [*]	-0,80 ^{**}	-0,77 ^{**}	-0,84 ^{**}	-0,54 [*]	-0,88 ^{**}	-0,24 ^{NS}	-0,80 ^{**}
Acúmulo Fe	-0,86 ^{**}	-0,67 ^{**}	-0,75 ^{**}	-0,77 ^{**}	-0,29 ^{NS}	-0,15 ^{NS}	-0,55 [*]	-0,44 ^{NS}
Acúmulo Mn	-0,41 ^{NS}	-0,44 ^{NS}	-0,67 ^{**}	-0,52 [*]	-0,83 ^{**}	-0,70 ^{**}	-0,34 ^{NS}	-0,66 ^{**}
Acúmulo Ni	-0,48 ^{NS}	-0,75 ^{**}	-0,47 ^{NS}	-0,72 ^{**}	-0,47 ^{NS}	-0,04 ^{NS}	-0,27 ^{NS}	-0,68 ^{**}
Acúmulo Zn	-0,59 [*]	-0,77 ^{**}	-0,82 ^{**}	-0,86 ^{**}	-0,91 ^{**}	-0,75 ^{**}	-0,74 ^{**}	-0,73 ^{**}

PA = Parte aérea; LVe = Latossolo Vermelho Eutrófico; LVAd = Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico. **, * e ^{NS} – Significativo a 1 e 5% e não significativo, respectivamente

Em geral, o aumento da absorção de Cd pelas culturas proporcionou redução nas quantidades acumuladas de Fe e de Zn (nutrientes importantes na dieta humana), nas folhas de alface e nos grãos de arroz e feijão. Pesquisadores demonstraram que o acúmulo de Cd em grãos depende do estado nutricional das culturas, especialmente no caso do Zn (OLIVER et al., 1994; CAKMAK et al., 2000), sendo que o aumento da absorção de Zn pelas espécies vegetais induz a redução no acúmulo de Cd (HART et al., 2002; PODAR; RAMSEY; HUTCHINGS, 2004).

Especula-se que o Cd redistribui das folhas para os grãos de forma similar ao Zn devido à competição pelos mesmos sítios de absorção (HART et al., 1998). A competição do Cd com outros nutrientes (K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) pelo transporte transmembrana também tem sido reportada (CLARKSON; LUTTGE, 1989; RIVETTA; NEGRINI; COCUCI, 1997).

O Cd pode inibir o transporte de Fe na parte aérea nas plantas (MONTEIRO et al., 2009), provocando a deficiência desse micronutriente (KURDZIEL; PRASAD; STRZALKA, 2004). Em milho, a absorção de Fe pelas raízes foi diminuída com a presença de Cd (MEDA et al., 2007). Moraes (2009) também verificou relação negativa entre o teor de Cd e os teores de Fe, Zn e Se obtidos em grãos de arroz. Segundo este autor, a característica de relação inversa entre os teores de Cd e de micronutrientes nos grãos de arroz pode ser útil em programas de melhoramento vegetal, permitindo-se, ao mesmo tempo, selecionar plantas que apresentem maiores teores de micronutrientes e menores teores de Cd. Em estudos com cultivares de feijão comum e viona, Silva (2011) também encontrou menores teores de Fe e Zn com o aumento dos teores de Cd nos grãos.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, foi notória a correlação dos atributos químicos e físicos dos dois Latossolos e a disponibilidade de Cd. Os maiores teores de argila, matéria orgânica e óxidos de Fe, Al e Mn, no Latossolo Vermelho Eutrófico, reduziram a disponibilidade de Cd neste solo, diminuindo, com isso, a absorção desse elemento pelas culturas.

Nos três experimentos avaliados, as formas de Cd estiveram mais associadas às frações menos estáveis (trocável e matéria orgânica), o que foi comprovado por meio dos elevados teores disponíveis de Cd extraídos nos dois Latossolos.

A fonte de Cd (cloreto de Cd) utilizada neste estudo colaborou para a maior quantidade disponível desse elemento nos solos, contribuindo para maior absorção do mesmo pelas plantas. Porém, partimos de duas premissas básicas: (i) a maioria dos solos contaminados por Cd, podem apresentar, também, elevadas concentrações de outros poluentes, como Cr, Ni, Pb, Zn, etc., tornando-se difícil a avaliação individual dos efeitos tóxicos do Cd nas plantas, e (ii) estes experimentos proporcionam um cenário desfavorável para o crescimento das plantas, pois estas se desenvolvem sob condições de elevadas concentrações disponíveis de Cd, aplicadas por meio de reagente químico de alta solubilidade, proporcionando uma condição não tão real do que se espera em condições de campo, mas que demonstra os efeitos negativos (toxicidade às plantas e elevada absorção do metal) em uma situação extrema, chamada de "*Worst scenario*".

Em termos de toxicidade do Cd, observou-se que as doses desse elemento aplicadas até o valor de 6 mg dm^{-3} (duas vezes o valor de intervenção da CETESB) provocaram, em geral, redução na produção de matéria fresca e/ou seca das plantas. Essa diminuição na produção de biomassa foi atribuída aos efeitos tóxicos do Cd nos processos fisiológicos, bioquímicos e nutricionais das culturas.

As raízes das plantas serviram como filtro ou barreira natural, limitando a passagem do Cd para a parte aérea. Porém, o Cd não ficou totalmente imobilizado neste órgão. Assim, notou-se elevada transferência do Cd presente nos solos para as culturas de alface e arroz. Tais resultados demonstram que o Cd estando disponível no solo, além de ser absorvido, é transportado para a parte aérea, comprometendo as funções vitais das plantas, podendo, também, ser acumulado em partes comestíveis (folhas e grãos).

Dentre as espécies vegetais analisadas, a cultura do feijão foi a que apresentou menor teor de Cd na parte comestível, demonstrando que houve menor transferência desse elemento das folhas para as vagens e grãos, o que indica um mecanismo de tolerância dessa cultura ao excesso de Cd, podendo este elemento ser armazenado em estruturas subcelulares na forma menos tóxica.

Tanto os teores quanto as quantidades acumuladas de Cd variaram entre as espécies vegetais estudadas. As plantas de alface e arroz acumularam maiores quantidades de Cd nas partes comestíveis do que as plantas de feijão.

Elevadas concentrações de Cd nas folhas de alface e nos grãos de arroz foram encontrados quando os teores de Cd no solo estavam acima do valor de referência de qualidade adotado pela CETESB. Com isso, os teores de Cd nas folhas de alface e nos grãos de arroz excederam o limite máximo estabelecido para o consumo humano conforme a legislação brasileira. Além disso, o valor da ingestão diária de Cd pelo consumo de arroz por adultos ultrapassou o valor provisório de ingestão diária tolerável quando esta cultura foi cultivada nos Latossolos que apresentavam teores de Cd acima do valor de referência de qualidade. Esses resultados demonstram claras evidências de que os níveis críticos de Cd em solos agrícolas do Estado de São Paulo não estão sendo seguros ou estão desatualizados, devendo ser revistos e monitorados a fim de garantir a segurança alimentar da população. Assim, utilizar apenas um único valor de referência de qualidade, prevenção e intervenção para Cd e outros metais em solos, parece um tanto quanto equivocado.

Similar ao que vem ocorrendo para os valores orientadores de metais no solo, no Brasil, a ANVISA, estabelece o valor de 1 mg kg^{-1} , como a concentração máxima de Cd permitida para alimentos em geral. Porém, conforme resultados apresentados neste estudo, verificou-se que as espécies vegetais diferem enormemente na capacidade de acumular Cd em seus tecidos, o que leva ao entendimento de que um único valor-limite de Cd para todos os alimentos também não parece ser coerente. Sugere-se, então, que sejam propostos novos limites máximos de Cd e outros metais pesados para diferentes categorias de alimentos.

Por fim, com o objetivo de dar continuidade ao trabalho realizado, seguem algumas sugestões para outras pesquisas com novas perspectivas:

- Comparar períodos de incubação e outras fontes de Cd que apresentem diferentes solubilidades no solo;
- Instalar experimentos em condições de campo com o intuito de avaliar a dinâmica do Cd no sistema solo-planta;
- Analisar outras espécies vegetais que também são consideradas de consumo básico pela população brasileira, quanto à capacidade de absorver e acumular Cd nos diferentes tecidos vegetais;
- Avaliar outros solos que apresentem características contrastantes, com o intuito de aprimorar ainda mais os valores de prevenção de Cd em solos agrícolas;
- Verificar a influência do solo de rizosfera na disponibilidade de Cd e a interação com as raízes das culturas;
- Estudar a variação genotípica de cultivares de consumo básico (hortaliças, cereais, etc.) quanto ao potencial de acúmulo de Cd nas partes comestíveis, visando a selecionar, também, cultivares mais tolerantes aos efeitos nocivos do Cd.

8 CONCLUSÕES

1. Os extratores Mehlich-1, DTPA e CaCl_2 são eficientes na avaliação da disponibilidade de Cd nos solos. A extração de Cd nos Latossolos seguiu a seguinte ordem: Mehlich-1 > DTPA > CaCl_2 .

2. O maior teor de argila, CTC, matéria orgânica, óxidos de Fe, Al e Mn no LVe promove a redução da disponibilidade de Cd no solo, diminuindo, com isso, a absorção desse elemento pelas culturas.

3. O Cd encontra-se mais associado a frações menos estáveis (trocável e matéria orgânica) em ambos os Latossolos (LVe e LVAd).

4. O aumento das doses de Cd promove, em geral, diminuição da produção de biomassa e aumento nos teores e nas quantidades acumuladas desse elemento nas partes vegetais estudadas. Não foram observados outros sintomas de toxicidade nas culturas.

5. De forma distinta, o aumento do acúmulo de Cd pelas culturas reduz a absorção de P, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn nas raízes, parte aérea, folhas e grãos.

6. A transferência de Cd do solo para a parte aérea das culturas é maior nas plantas de alface e de arroz.

7. A distribuição de Cd nas partes das plantas varia em função da cultura, sendo que as plantas de alface, arroz e feijão acumulam mais Cd nas folhas, raízes e parte aérea, respectivamente.

8. O teor de Cd nos grãos de feijão está abaixo do limite máximo estabelecido para o consumo humano conforme a legislação brasileira. Entretanto, a concentração de Cd nas folhas de alface e nos grãos de arroz ultrapassa tal limite quando o teor de Cd no solo está acima do valor de referência de qualidade adotado pela CETESB.

9. O valor da ingestão diária de Cd pelo consumo de alface e feijão está dentro do valor provisório de ingestão diária tolerável (PTDI) sugerido pela FAO/WHO. Por outro lado, o valor da ingestão diária de Cd pelo consumo de arroz por adultos está acima do PTDI.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, p. 463–468, 1995.

ABREU, C.A.; BERTON, R.S.; ANDRANDE, J.C. Comparison of methods to evaluate heavy metals in organic wastes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, p. 1125–1153, 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. cap. 6, p. 123-150.

ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F. (Ed.). **Fertilidade do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 645–736.

ABREU JUNIOR, C.H.; MARTIN NETO, L.; MILORI, D.M.B.P.; SIMÕES, M.L.; SILVA, W.T.L. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: ALLEONI, L.R.F.; MELO, V.F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. v. 2, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 529–685.

ABREU JUNIOR, C.H.; NOGUEIRA, T.A.R. Determinação de elementos potencialmente tóxicos por espectrometria de massas com plasma (ICP-MS): solução ou problema? In: COSCIONE, A.R.; NOGUEIRA, T.A.R.; PIRES, A.M.M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a resolução Nº 375 do Conama**. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 225–264.

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1. p. 299–352.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals**. 2.ed. New York: Springer, 2001. 867 p.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Decreto Nº 55.871**, de 26 de março de 1965. Diário Oficial da União - Seção 1, Brasília, DF, 09 abr 1965. p. 3610.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta pública Nº 101**, de 27 de outubro de 2010. Disponível em: <<http://www.brasilsus.com.br/legislacoes/consulta-publica/106014-101.html>>. Acesso em: 15 nov. 2011.

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. Agronomy**, Maringá, v. 27, p. 729–737, 2005.

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soil**. New York: John Wiley, 1990. 339 p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.
- AL-SALEH, I.; SHINWARI, N. Report on the levels of cadmium, lead, and mercury in imported rice grain samples. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 83, p. 91–96, 2001.
- AMACHER, M.C. Nickel, cadmium and lead. In: SPARKS D.L. (Ed.) **Methods of soil analysis, Part 3. Chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America/American Society of Agronomy, 1996. cap. 28, p. 739–768.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.16, p.271–276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M.; LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. cap. 16. p. 249–312.
- AMBROSANO, E.J.; WUTKE, E.B.; BULISANI, E.A.; CANTARELLA, H. Feijão. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônômico, 1997. p. 168–169. (Boletim Técnico 100)
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, p. 337–344, 2001.
- ANTOSIEWICZ, D.M. Adaptation of plants to an environment polluted with heavy metals. **Acta Societatis Botanicorum Poliniae**, Wrocław, v. 61, p. 281–299, 1992.
- APPENROTH, K. J. What are “heavy metals” in plant sciences? **Acta Physiologiae Plantarum**, Kraków, v. 32, p. 615–619, 2010.
- ARAO, T.; AE, N. Genotypic variations in cadmium levels of rice grain. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 49, p. 473–479, 2003.
- ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 977–985, 2005.
- AYOUB, A.T. Fertilizers and environment. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 55, p. 117–121, 1999.
- BARCELÓ, J.; VÁSQUES, M.D.; POSCHENRIEDERC, C. Structural and ultrastructural disorders in cadmium-treated bush bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). **New Phytologist**, Cambridge, v. 108, p. 37–49, 1988.

BENAVIDES, M.P.; GALLEGO, S.M.; TOMARO, M.L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Campos dos Goytacazes, v. 17, p. 21–34, 2005.

BENBRAHIM-TALLAA, L.; LIU, J.; WEBBER, M.M.; WAALKES, M.P. Estrogen signaling and disruption of androgen metabolism in acquired androgen-independence during cadmium carcinogenesis in human prostate epithelial cells. **The Prostate**, New York, v. 67, p. 135–145, 2007.

BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, p. 187–192, 1989.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; NETA, A.B.F.; RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1057–1066, 2011.

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

BOON, D.Y.; SOLTANPOUR, P.N. Lead, cadmium, and zinc contamination of aspen garden soils and vegetation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 21, p. 82–86, 1992.

BRUEMMER, G.W.; GERTH, J.; TILLER, K.G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39 p.37–52, 1988.

CAKMAK, I.; WELCH, R.M.; ERENOGLU, B.; RÖMHELD, V.; NORVELL, W.A.; KOCHIAN, L.V. Influence of varied zinc supply on re-translocation of cadmium (^{109}Cd) and rubidium (^{86}Rb) applied on mature leaf of durum wheat seedlings. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 219, p. 279-284, 2000.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. 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. cap. 5, p. 89–124.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; BERTON, R.S. O solo e a qualidade do ambiente. In: ANDRADE, J.C.; ABREU, M.F. (Ed.). **Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2006. p.11–32.

CAMARGO, L.A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G.T.; HORVAT, R.A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo: I – Mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. II – Correlação espacial entre mineralogia e agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2279–2288, 2008.

CANDELARIA, L.M.; CHANG, A.C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate in sewage sludge-treated soil systems. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, p.722–732, 1997.

CANTARELLA, H.; FURLANI, P.R. Arroz de sequeiro. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônômico, 1997. p. 48–49. (Boletim Técnico, 100).

CANTO, E.L. **Minerais, minérios, metais. De onde vêm? Para onde vão?** São Paulo: Editora Moderna, 1996. 128 p.

CARIDAD-CANCELA, R.; PAZ-GONZÁLEZ, A.; ABREU, C.A. Total and extractable nickel and cadmium contents in natural soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, p. 241–252, 2005.

CARVALHO, A.V.S. **Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas em solos tratados com metais pesados**. 2006. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

CHANG, A.C.; HYUN, H.; PAGE, A.L. Cadmium uptake for Swiss Chard grown on composted sewage sludge treated field plots: plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 11–19, 1997.

CHEN, S.L.; KAO, C.H. Glutathione reduces the inhibition of rice seedlings root growth caused by cadmium. **Plant Growth Regulation**, Dordrecht, v. 16, p. 249–252, 1995.

CHIEN, H.; WANG, J.; LIN, C.; KAO, C. Cadmium toxicity of rice leaves is mediated through lipid peroxidation. **Plant Growth Regulation**, Dordrecht, v. 33, p. 205–213, 2001.

China National Standard. China and the EU food standards than the analysis of heavy metal limits. Disponível em: <http://www.tbmap.cn/portal/Contents/Channel_2125/2009/0319/70343/content_70343.jsf>. Acesso em: 17 dez. 2011.

CHOI, J. Adsorption, bioavailability, and toxicity of cadmium to soil microorganisms. **Geomicrobiology Journal**, Philadelphia, v. 26, p. 248–255, 2009.

CHUGH, L.K.; SAWHNEY, S.K. Effect of cadmium on germination, amylases and rate of respiration of germinating pea seeds. **Environmental Pollution**, London, v. 92, p. 1-5, 1996.

CLARKSON, D.T.; LUTTGE, U. Mineral nutrition: divalent cations, transport and compartmentalization. **Progress in Botany**, Berlin, v. 51, p. 93–112, 1989.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Report of the 36th Session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants**. Rome: FAO/WHO, 2004. (FAO/WHO, 205).

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Commission Regulation N° 466/2001: Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. **Official Journal European Communities**, Aberdeen, L77, p.1-13, 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de diretoria N°195-2005-E**, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**: relatório Parcial. São Paulo: CETESB, 1997. 110 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 7 nov. 2011.

CORRÊA, A.X.R.; RÖRIG, L.R.; VERDINELLI, M.A.; COTELLE, S.; FERARD, J.F.; RADETSKI, C.M. Cadmium phytotoxicity: quantitative sensitivity relationships between classical endpoints and antioxidative enzyme biomarkers. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 357, p. 120–127, 2006.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, p. 1323–1328, 2007.

COZZOLINO, S.M.F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. 2. ed. São Paulo: Manole, 2005.

CUNHA, K.P.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; PIMENTEL, R.M.M.; ACCIOLY, M.A.; SILVA, A.J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1319–1328, 2008.

CURI, N.; LARACH, J.O.I.; KAMPF, N.; MONIZ, A.C.; FONTES, L.E.F. **Vocabulário de ciência do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. 90 p.

DAILY, G.; DASGUPTA, P.; BOLIN, B.; CROSS, P.; GUERNY, J.; EHRLICH, P.; FOLKE, C.; JANSSON, A.M.; JANSSON, B.; KAUTSKY, N.; KINZING, A.; LEVIN, S.; MALER, K.; PINSTRUP-ANDERSEN, P.; SINISCALCO, D.; WALKER, B. Global food

supply: food production, population growth, and the environment. **Science**, Washington, D.C., v. 281, p. 1291–1292, 1998.

DAS, P.; SAMANTARAY, S.; ROUT, G.R. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. **Environmental Pollution**, London, v. 98, p. 29–36, 1997.

DAVIS, R. D.; CARLTON-SMITH, C. **Crops as indicators of the significance of contamination of soils by heavy metals**. Stevenage, UK: Water Research Center, 1980. (Technical Report, 140).

DAVIS, R.D. Cadmium in sludge used as fertilizer. **Experientia. Supplementum**, Berlin, v. 40, p. 117–126, 1984.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 297–304, 2001.

DUFFUS, J.H. “Heavy Metals” – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, p. 793–807, 2002.

DUVAL, B.D.; DIJKSTRA, P.; NATALI, S.M.; MEGONIGAL, J.P.; KETTERER, M.E.; DRAKE, B.G.; LERDAU, M.T.; GORDON, G.; ANBAR, A.D.; HUNGATE, B.A. Plant-soil distribution of potentially toxic elements in response to elevated atmospheric CO₂. **Environmental Science & Technology**, Iowa City, v. 45, p. 2570–2574, 2011.

ELZINGA, E.J.; VAN GRINSVEN, J.J.M.; SWARTJES, F.A. General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, p. 139–149, 1999.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

ESCOSTEGUY, P.A.V. Poluição do solo com metais. In: AZEVEDO, A.C.; DALMOLIN, R.S.D.; PEDRON, F.A. **I Fórum Solos & Ambiente**. Santa Maria: Pallotti, 2004. cap. 4, p. 54–78.

FAVANO, A. **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**. São Paulo: Roca, 1998. 297 p.

FERNANDES, A.A.; MARTINEZ, H.E.P.; PEREIRA, P.R.G.; FONSECA, M.C.M. Produtividade, acúmulo de nitrato e estado nutricional de cultivares de alface, em hidroponia, em função de fontes de nutrientes. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, p. 195–200, 2002.

FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND. **Australian and New Zealand Food Standards Code**. Part 1.4 Contaminants and residues standard 1.4.1 Contaminants and natural toxicants. Canberra: ANSTAT/FSANZ, 2009. 10 p.

FORNAZIER, R.F.; FERREIRA, R.R.; VITÓRIA, A.P.; MOLINA, S.M.G.; LEA, P.J.; AZEVEDO, R.A. Effects of cadmium on antioxidant enzyme activities in sugar cane. **Biologia Plantarum**, Praha, v. 45, p. 91–97, 2002.

FURLANI, A.C.M.; FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.C.; HIROCE, R.; GALLO, J.R.; BERNARDI, J.B.; FORNASIER, J.B.; CAMPOS, H.R. Composição mineral de diversas hortaliças. **Bragantia**, Campinas, v. 37, p. 33–44, 1978.

GARATE, A.; RAMOS, I.; MANZANARES, M.; LUCEN, J.J. Cadmium uptake and distribution in three cultivars of *lactuca* sp. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 50, p. 709–716, 1993.

GARCÍA-RICO, L.; LEYVA-PEREZ, J.; JARA-MARINI, M.E. Content and daily intake of copper, zinc, lead, cadmium, and mercury from dietary supplements in Mexico. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 45, p. 1599–1605, 2007.

GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H.; TOOP, G.C. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical methods**. Madison: Soil Science Society of America. 2002. p. 255–293. (Book Series n° 5).

GIBBS, R.J. Mechanisms of trace metals transport in rivers. **Science**, Washington, D.C., v. 180, p. 698–704, 1973.

GLIESSMAN, S.R. **Agroecologia: processos ecológicos em agricultura sustentável**. 3. ed. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2005. 653 p.

GODBOLD, D.L.; HUTTERMANN, A. Effect of zinc, cadmium and mercury on root elongation of *Picea abies* (Karst.) seedlings and the significance of these metals to forest dieback. **Environmental Pollution**, London, v. 38, p. 509–516, 1985.

GOMES, S.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; ACCIOLY, A.M.A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com lodo de esgoto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, p. 1689–1695, 2006.

GRANT, C.A.; BUCKLEY, W.T.; BAILEY, L.D.; SELLES, F. Cadmium accumulation in crops. **Canadian Journal of Plant Science**, Ottawa, v.78, p.1–17, 1998.

GRANT, C.A.; CLARKE, J.M.; DUGUID, S.; CHANEY, R.L. Selection and breeding of plant cultivars to minimize cadmium accumulation. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 390, p. 301–310, 2008.

GRATÃO, P.L. **Análise da resposta antioxidativa de células de *Nicotiana tabacum* cv BY-2 submetidas ao cádmio**. 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento de Plantas.) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

GRATÃO, P.L.; POLLE, A.; LEA, P.J.; AZEVEDO, R.A. Making the life of heavy metal stressed plants a little easier. **Functional Plant Biology**, Collingwood, v. 32, p. 481–494, 2005.

GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON, L.M. Sorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 36, p. 199–216, 1998.

GUERRA, F. **Cádmio na cadeia alimentar**: proveniente de vegetais e avaliação da sua disponibilidade no solo com auxílio do ^{109}Cd . 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

GUIMARÃES, M.A.; SANTANA, T.A.; SILVA, E.V.; ZENZEN, I.L.; LOUREIRO, M.E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica**, Chapadinha, v. 2, p. 56–66, 2008.

GUSSARSON, M.; ASP, H.; ADALSTSTEINSSON, S.; JENSEN, P. Enhancement of cadmium effects on growth and nutrient composition of birch (*Betula pendula*) by buthionine sulfoximine (BSO). **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 47, p. 211–215, 1996.

HARRISON, R.M.; LAXEN, D.P.H.; WILSON, S.J. Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils. **Environmental Science & Technology**, Iowa City, v. 15, p. 1378–1383, 1981.

HART, J.J.; WELCH, R.M.; NORVELL, W.A.; SULLIVAN, L.A.; KOCHIAN, L.V. Characterization of cadmium binding, uptake, and translocation in intact seedlings of bread and durum wheat cultivars. **Plant Physiology**, Rockville, v. 116, p. 1413–1420, 1998.

HART, J.J.; WELCH, R.; NORVELL, W.; KOCHIAN, L. Transport interactions between cadmium and zinc in roots of bread and durum wheat seedlings. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 116, p. 73–78. 2002.

HASAN, S.A.; FARIDUDDIN, Q.; ALI, B.; HAYAT, S.; AHMAD, A. Cadmium: toxicity and tolerance in plants. **Journal of Environmental Biology**, Lucknow, v. 30, p. 165–174, 2009.

HE, Q.B.; SINGH, B.R. Cadmium availability to plants as affected by repeated applications of phosphorus fertilizers. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Plant Soil Science**, London, v. 45, p. 22–31, 1995.

HERNANDEZ, L.E.; CARPENA-RUIZ, R.; GARATE, A. Alterations in the mineral nutrition of pea seedlings exposed to cadmium. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 19, p. 1581-1598, 1996.

HOUBA, V.J.G.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; GAIKHORST, G.A.; VARK, W. van. Soil analysis procedures using 0,01 M calcium chloride as extraction reagent.

Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v. 31, p. 1299–1396, 2000.

HUTCHINSON, J.J.; YOUNG, S.D.; McGRATH, S.P.; WEST, H.M.; BLACK, C.R.; BAKER, A.J.M. Determining uptake of 'non-labile' soil cadmium by *Thlaspi caerulescens* using isotopic dilution techniques. **New Phytologist**, Cambridge, v. 146, p. 453–460, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**: Antropometria e análise do estado nutricional de crianças e adolescentes no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_encaa/pof_20082009_encaa.pdf>. Acesso em: 03 out. 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**: Análise do consumo pessoal no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. 150 p. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_analise_consumo/pofanalise_2008_2009.pdf>. Acesso em: 03 out. 2011.

ISHIKAWA, S.; AE, N.; SUGIYAMA, M.; MURAKAMI, M.; ARAO, T. Genotypic variation in shoot cadmium concentration in rice and soybean in soils with different levels of cadmium contamination. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 51, p. 101–108, 2005.

ITANNA, F. Metals in leafy vegetables grown in Addis Ababa and toxicological implications. **Ethiopian Journal of Health Development**, Addis Ababa, v. 6, p. 295–302, 2002.

JANSSEN, R.P.T.; PEIJNENBURG, W.J.G.M.; POSTHUMA, L.; VAN DEN HOOP, M.A.G.T. Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 16, p. 2470–2478, 1997.

JIANG, R.F.; MA, D.Y.; ZHAO, F.J.; McGRATH, S.P. Cadmium hyperaccumulation protects *Thlaspi caerulescens* from leaf feeding damage by thrips (*Frankliniella occidentalis*). **New Phytologist**, Cambridge, v. 167, p. 805–814, 2005.

JOPONY, M.; YOUNG, S.D. The solid–solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 59–70, 1994.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press. 1992. 365 p.

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

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. Berlin: Springer-Verlag. 2007. 550 p.

KELLER, C.; VÉDY, J.C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 987–999, 1994.

KESSELER, A.; BRAND, M.D. The mechanism of the stimulation of state 4 respiration by cadmium in potato tuber (*Solanum tuberosum*) mitochondria. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 33, p. 519–528, 1995.

KIEHL, E.J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. 4. ed. Piracicaba: E. J. Kiehl, 2004. 173 p.

KIM, S.O.; KIM, K.W. Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 85, p. 195–211, 2001.

KIRKHAM, M.B. Cadmium in plants on polluted soils: effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. **Geoderma**, Amsterdam, v. 137, p. 19–32, 2006.

KORT, N.E.; SKOPP, J.; FULLER, W.H.; NIEBLA, E.E.; ALESII, B.A. Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. **Soil Science**, Baltimore, v. 122, p. 350–359, 1976.

KRISHNAMURTI, G.S.R.; NAIDU, R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, p. 17–30, 2003.

KÜPPER, H.; PARAMESWARAN, A.; LEITENMAIER, B.; TRTÍLEK, M.; SETLÍK, I. Cadmium-induced inhibition of photosynthesis and long-term acclimation to cadmium stress in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. **New Phytologist**, Cambridge, v. 175, p. 655–674, 2007.

KUKIER, U.; CHANEY, R.L.; RYAN, J.A.; DANIELS, W.L.; DOWDY, R.H.; GRANATO, T.C. Phytoavailability of cadmium in long-term biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 39, p. 519–530, 2010.

KUO, S.; HEILMEN, P.E.; BAKER, A.S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter. **Soil Science**, Baltimore, v. 135, p. 101–109, 1983.

KURDZIEL, B.M.; PRASAD, M.N.V.; STRZALKA, K. Photosynthesis in heavy metal stressed plants. In: PRASAD, M.N.V. (Ed.). **Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems**. 2. ed. Berlin: Springer, 2004. p. 146–181.

LAGERWERFF, J.V. Lead, mercury, and cadmium as environmental contaminants. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1972. p. 593–636.

LAGRIFFOUL, A.; MOCQUOT, B.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, J. Cadmium toxicity effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and activities of stress related enzymes in young maize plants (*Zea mays* L.). **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 200, p. 241–250, 1998.

LEE, H.S.; CHO, Y.H.; PARK, S.O.; KYE, S.H.; KIM, B.H.; HAHM, T.S.; KIM, M.; LEE J.O.; KIM, C.I. Dietary exposure of the Korean population to arsenic, cadmium, lead and mercury. **Journal of Food Composition and Analysis**, New York, v. 19, p. S31–S37, 2006.

LEE, S.H.; KIM, E.Y.; HYUN, S.; KIM, J.G. Metal availability in heavy metal-contaminated open burning and open detonation soil: Assessment using soil enzymes, earthworms, and chemical extractions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, p. 382–388, 2009.

LEITA, L.; CONTIN, M.; MAGGIONI, A. Distribution of cadmium and induced Cd-binding proteins in roots, stems and leaves of *Phaseolus vulgaris*. **Plant Science**, Limerick, v. 77, p. 139–147, 1991.

LEVINE, M.B.; HALL, A.T.; BARRETT, G.W.; TAYLOR, D.H. Heavy metal concentrations during ten years of sludge treatment to an old-field community. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, p. 411–418, 1989.

LI, P.; WANG, X.; ALLINSON, G.; LI, X.; XIONG, X. Risk assessment of heavy metals in soil previously irrigated with industrial wastewater in Shenyang, China. **Journal of Hazardous Material**, Amsterdam, v. 161, p. 516–552, 2009.

LI, Z.; LI, L.; PAN, G.; CHEN, J. Bioavailability of Cd in a soil-rice system in China: soil type versus genotype effects. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 271, p. 165–173, 2005.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, p. 421–428, 1978.

LIU, J.; ZHU, Q.; ZHANG, Z.; XU, J.; YANG, J.; WONG, M.H. Variations in cadmium accumulation among rice cultivars and types and the selection of cultivars for reducing cadmium in the diet. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Chichester, v. 85, p. 147–153, 2005.

LIU, J.; QIAN, M.; CAI, G.; YANG, J.; ZHU, Q. Uptake and translocation of Cd in different rice cultivars and the relation with Cd accumulation in rice grain. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 143, p. 443–447, 2007.

LLOBET, J.M.; FALCOÀ, G.; CASAS, C.; TEIXIDO, A.; DOMINGO, J.L. Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, p. 838–842, 2003.

LOGAN, T.J.; CHANEY, R.L. **Metals**. In: WORKSHOP ON UTILIZATION OF MUNICIPAL WASTEWATER AND SLUDGE ON LAND, 1983. Riverside: University of California, 1983. p. 235–323.

LOPES, A.S. **Valorização da agricultura**: solução definitiva e questão de segurança nacional. São Paulo: Mosaic, 2011. 13 p.

LOPES, A.S.; DAHER, E.; BASTOS, A.R.R.; GUILHERME, L.R.G. Suprimento e extensão das reservas de nutrientes no Brasil. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V.; STIPP, S.R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes**: nutrientes. Piracicaba: IPNI, 2010. p. 279–308.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p. 1–64.

LÖSCH, R. Plant mitochondrial respiration under the influence of heavy metals. In: PRASAD, M.N.V. (Ed.). **Heavy metal stress in plants**: from biomolecules to ecosystems. 2. ed. Berlin: Springer, 2004. p. 182–200.

LUGON-MOULIN, N.; ZHANG, M.; GADANI, F.; ROSSI, L.; KOLLER, D.; KRAUSS, M.; WAGNER, G.J. Critical review of the science and options for reducing cadmium in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) and other plants. **Advances in Agronomy**, New York, v. 83, p. 111–180, 2004.

LUX, A.; MARTINKA, M.; VACULÍK, M.; WHITE, P.J. Root responses to cadmium in the rhizosphere: a review. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 62, p. 21–37, 2011.

MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 259–264, 1997.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1980. 251 p.

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

MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F.; LAVRES JUNIOR, J.; MALAVOLTA, M. Micronutrientes e metais pesados: essencialidade e toxidez. In: PATERNIANI, E. (Ed.). **Ciência, agricultura e sociedade**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. p. 117–154.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas**: princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MALGORZATA, M.; ASP, H. Influence of lead and cadmium on growth, heavy metal uptake, and nutrient concentration of three lettuce cultivars grown in hydroponic culture. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, p. 571–583, 2001.

MANCEAU, A.; CALAS, G. Nickel-bearing clay minerals: II. Intracrystalline distribution of nickel: an x-ray absorption study. **Clays and Clays Minerals**, Alexandria, VA, v. 21 p. 341–360, 1986.

MANN, S.S.; RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 31, p. 255–270, 1993.

MATTIGOD, S.V.; SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Factors affecting the solubility of the metals in soils. In: DOWDY, R.H.; RYAN, I.A.; VOLT, V.V.; BAKER, D.E. **Chemistry in the soil environment**. Madison: ASA, 1981. p. 203-221. (ASA Special Publications, 40).

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, New York, v. 10, p. 1–56, 1989.

McBRIDE, M.B. Cadmium concentration limits in agricultural soils: weaknesses in USEPA's risk assessment and the 503 rule. **Human and Ecological Risk Assessment**, Philadelphia, v. 9, p. 661–674, 2003.

McELROY, J.A.; SHAFER, M.M.; TRENTAM-DIETZ, A.; HAMPTON, J.M.; NEWCOMB, P.A. Cadmium exposure and breast cancer risk. **Journal of the National Cancer Institute**, Oxford, v. 98, p. 869–873, 2006.

McLAUGHLIN, M.J.; TILLER, K.G.; NAIDU, R.; STEVENS, D.P. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 34, p. 1–54, 1996.

McLAUGHLIN, M.J.; PARKER, D.R.; CLARK, J.M. Metals and micronutrients-food safety issues. **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 60, p. 143–163, 1999.

McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. Cadmium in soils and plants: a global perspective. In: McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. (Ed.). **Cadmium in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. cap. 1, p. 1–10.

McLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. **Behavior of metals in soils**. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, 1992. 24 p. (EPA/540/S-92/018).

MEDA, A.R.; SCHEUERMANN, E.B.; PRECHSL, U.E.; ERENOGLU, B.; SCHAAF, G.; HAYEN, H.; WEBER, G.; WIREN, N. von. Iron acquisition by phytosiderophores contributes to cadmium tolerance. **Plant Physiology**, Rockville, v. 143, p. 1761–1773, 2007.

MELO, G.M.P.; MELO, V.P.; MELO, W.J. **Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto na agricultura**. Brasília: CONAMA/MMA. 2004. 98 p. Disponível em: <www.mma.gov.br/conama>. Acessado em: 02 jun. 2005.

MELO, L.C.A. **Phytotoxicity of cadmium and barium and derivation of critical limits in soils**. 2011. 85 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) –

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; CARVALHO, G.; AZEVEDO, R.A. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 174, p. 847–859, 2011.

MELO, V.P. **Propriedades químicas e disponibilidade de metais pesados para a cultura de milho em dois Latossolos que receberam adição de lodo de esgoto**. 2002. 134 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2002.

MENDOZA-CÓZATL, D.G.; JOBE, T.O.; HAUSER, F.; SCHROEDER, J.I. Long-distance transport, vacuolar sequestration, tolerance, and transcriptional responses induced by cadmium and arsenic. **Current Opinion in Plant Biology**, Amsterdam, v. 14, p. 554–562, 2011.

MENZIES, N.W.; DONN, M.J.; KOPITKE, P.M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. **Environmental Pollution**, London, v. 145, p. 121–130, 2007.

MILLER, W.P.; McFEE, W.W. Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial Northwestern Indiana. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, p. 29–33, 1983.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 598–601, 1986.

MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENT. **Intervention values and target values: soil quality standards**. The Hague: VROM, 1994, 19 p. (DBO/07494013)

MONTEIRO, M.S.; SANTOS, C.; SOARES, A.M.V.M.; MANN, R.M. Assessment of biomarkers of cadmium stress in lettuce. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 72, p. 811–818, 2009.

MORAES, M.F. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MOUSTAKAS, N.K.; AKOUMIANAKIS, K.A.; PASSAM, H.C. Cadmium accumulation and its effect on yield of lettuce, radish, and cucumber. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, p. 1793–1802, 2001.

MUÑOZ, O.; BASTIAS, J.M.; ARAYA, M.; MORALES, A.; ORELLANA, C.; REBOLLEDO, R.; VELEZ, D. Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a total diet study. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 43, p. 1647–1655, 2005.

NASCIMENTO, C.W.A.; PEREIRA, J.B.M. Absorção e distribuição de cádmio e micronutrientes em cultivares de feijoeiro expostas a dose de cádmio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 32, p. 1303–1308, 1997.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Standard Reference Materials** - SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.

NAVARRO SILVERA, S.A.; ROHAN, T.E. Trace elements and cancer risk: a review of the epidemiologic evidence. **Cancer Causes Control**, Berlin, v. 18, p. 7–27, 2007.

NIKIC, D.; STANKOVIC, A.; NIKOLIC, M.; BOGDANOVIC, D.; PETROVIC, B. Estimated daily intake of cadmium by children living in the city of Nis, Serbia. **Turkish Journal of Pediatrics**, Ankara, v. 51, p. 257–263, 2009.

NOCITO, F.F.; PIROVANO, L.; COCUCCHI, M.; SACCHI, G.A. Cadmium-induced sulfate uptake in maize roots. **Plant Physiology**, Rockville, v. 129, p. 1872–1879, 2002.

NOGUEIRA, T.A.R.; MELO, W.J.; FONSECA, I.M.; MARCUSSI, S.A.; MELO, G.M.P.; MARQUES, M.O. Fractionation of Zn, Cd and Pb in a tropical soil after nine-year sewage sludge applications. **Pedosphere**, Nanjing, v. 20, p. 545–556, 2010.

NORVELL, W.A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. **Soils Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 1285–1292, 1984.

O'CONNOR, G.A. Use and misuse of the DTPA soil test. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 17, p. 715–718, 1988.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MARQUES, V. S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 109–116, 2005.

OLIVEIRA, F.C.; MATIAZZO, M.E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, p. 581–593, 2001.

OLIVEIRA, J.A.; OLIVA, M.A.; CAMBRAIA, J. Effects of cadmium on chlorophyll contents and on peroxidase activity in soybeans. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Londrina, v. 6, p. 97–101, 1994.

OLIVER, D.P.; HANNAM, R.; TILLER, K.G.; WILHELM, N.S.; MERRY, R.H.; COZENS, G.D. The effects of zinc fertilization on cadmium concentration in wheat grain. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 705–711, 1994.

OLSEN, S.R. Micronutrients interactions. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1972. p. 243–264.

PAIS, I.; BENTON JONES Jr., J. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. p. 87–88.

PAIVA, H.N.; CARVALHO, J.G.; SIQUEIRA, J.O.; MIRANDA, J.R.P.; FERNANDES, A.R. Absorção de nutrientes por mudas de ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.) em solução nutritiva contaminada por cádmio. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, p. 189–197, 2004.

PAN, J.; PLANT, J.A.; VOULVOULIS, N.; OATES, C.J.; IHLENFELD, C. Cadmium levels in Europe: implications for human health. **Environmental Geochemistry and Health**, Amsterdam, v. 32, p. 1–12, 2010.

PEREIRA, J.M.N. **Absorção e distribuição de cádmio e zinco em plantas de alface e cenoura**. 2001. 71 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

PEREIRA, J.M.N. **Doses de Cd, Pb, Cu, Zn e Ni em Latossolos: efeitos no solo e em plantas de alface e feijão**. 2006. 131 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

PEREIRA, B.F.F.; ROZANE, D.E.; ARAÚJO, S.R.; BARTH, G.; QUEIROZ, R.J.B.; NOGUEIRA, T.A.R.; MORAES, M.F.; CABRAL, C.P.; BOARETO, A.E.; MALAVOLTA, E. Cadmium availability and accumulation by lettuce and rice. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 645–654, 2011.

PETERSON, P.J.; GIRLING, C.A. Other trace metals: chromium. In: LEPP, N.W. (Ed.). **Effect of heavy metal pollution on plants: metals in the environment**. London: Applied Science, 1981. v. 1, p. 222–229.

PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 16, p. 971–986, 1985.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.; FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 819–826, 2007.

PIGOZZO, A.T.J. **Disposição de lodo de esgoto: acúmulo de metais pesados no solo e em plantas de milho (*Zea mays* L.)**. 2003. 200 f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

PODAR, D.; RAMSEY, M.H.; HUTCHINGS, M.J. Effect of cadmium, zinc and substrate heterogeneity on yield, shoot metal concentration and metal uptake by *Brassica juncea*: implications for human health risk assessment and phytoremediation. **New Phytologist**, Cambridge, v. 163, p. 313–324, 2004.

PRASAD, M.N.V. Inhibition of maize leaf chlorophylls, carotenoids and gas exchange functions by cadmium. **Photosynthetica**, Berlin, v. 31, p. 635–640, 1995.

PRASAD, M.N.V. **Trace elements as contaminants and nutrients: consequences in ecosystems and human health.** Hoboken: John Wiley, 2008. 777 p.

PRITSA, T.; FOTIADIS, E.; LOLAS, P. Corn tolerance to atrazine and cadmium and sunflower to cadmium in soil and hydroponic culture. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, p. 1168–1182, 2008.

QIAN, J.; SHAN, X.; WANG, Z.; TU, Q. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 186, p. 131–141, 1996.

QUAGGIO, J.A. **Acidez e calagem em solos tropicais.** Campinas: Instituto Agronômico, 2000. 111 p.

RAIJ, B. van; ANDRANDE, J.C.; CANTARELLA, H.; GUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** 1. ed. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes.** 1. ed. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420 p.

RAMOS, I.; ESTEBAN, E.; LUCENA, J.J.; GARATE, A. Cadmium uptake and subcellular distribution in plants of *Lactuca* sp. Cd-Mn interaction. **Plant Science**, Limerick, v. 162, p. 761–767, 2002.

REEVES, P.G.; CHANEY, R.L. Bioavailability as an issue in risk assessment and management of food cadmium: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 398, p. 13–19, 2008.

REIS, T.C. **Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl₂ e biossólido.** 2002. 105 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba. 2002.

RESENDE, M.; CURTI, N.; RESENDE, S.B.; CORREIA, G.F. **Pedologia: base para distinção de ambientes.** 2. ed. Viçosa: NEPUT, 1997. 367 p.

REVOREDO, M.D. **Atributos químicos e bioquímicos de um Latossolo tratado com lodo de esgoto contaminado com sorgo.** 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2005.

RIBEIRINHO, V.S. **Transferência do cádmio (¹¹¹Cd) de fertilizantes para plantas de arroz.** 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

RIBEIRO FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURTI, N.; SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 495–507, 2001.

RIVETTA, A.; NEGRINI, N.; COCUCCI, M. Involvement of Ca^{2+} - calmodulin in Cd^{2+} toxicity during the early phases of radish (*Raphanus sativus* L.) seed germination. **Plant, Cell & Environment**, Oxford, v. 20, p. 600–608, 1997.

ROMAN, T.R.N.; LIMA, E.G.; AZOUBEL, R.; BATIGÁLIA, F. Toxicidade do cádmio no homem. **HB Científica**, São José do Rio Preto, v. 9, p. 43–48, 2002.

RUBIO, C.; HARDISSON, A.; REGUERA, J.I.; REVERT, C.; LAFUENTE, M.A.; GONZÁLEZ-IGLESIAS, T. Cadmium dietary intake in the Canary Islands, **Spain Environmental Research**, San Diego, v. 100, p. 123–129, 2006.

RUBY, M.V.; SCHOOF, R.; BRATTIN, W.; GOLDADE, M.; POST, G.; HARNOIS, M.; MOSBY, D.E.; CASTEEL, S.W.; BERTI, W.; CARPENTER, M.; EDWARDS, D.; CRAGIN, D.; CHAPPELL, W. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 33, p. 3697–3705, 1999.

RYAN, J.A.; PAHREN, H.R.; LUCAS, J.B. Controlling cadmium in the human chain: review and rationale based on health effects. **Environmental Research**, San Diego, v. 28, p. 251–302, 1982.

SALT, D.E.; PRINCE, R.C.; PICKERING, I.J.; RASKIN, I. Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian mustard. **Plant Physiology**, Rockville, v. 109, p.1427–1433, 1995.

SAMPAIO, R.A.; SILVA, L.G.; COSTA, A.C.; FERNANDES, L.A.; GUILHERME, D.O. Caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em alface adubada com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, p. 948–954, 2009.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100 p.

SANTOS, E.E.; LAURIA, D.C.; SILVEIRA, C.L.P. Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult Inhabitants of Rio de Janeiro city. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 327, p. 69–79, 2004.

SANTOS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.; MAZUR, N. Mecanismos de tolerância de plantas a metais pesados. In: FERNANDES, M.S. **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. cap. 16, p. 419–432.

SAPUNAR-POSTRUZNIK, J.; BAZULIC, D.; KUBALA, H.; BALINT, L. Estimation of dietary intake of lead and cadmium in the general population of the Republic of Croatia. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 177, p. 31–35, 1996.

SAS Institute. **SAS onlineDoc**: version 9.1.4. Cary, NC: SAS Institute, 2004.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.B. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependent on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science & Technology**, Iowa City, v. 34, p. 1125–1130, 2000.

SAUVÉ, S.; NORVELL, W.A.; McBRIDE, M.; HENDERSHOT, W. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. **Environmental Science & Technology**, Iowa City, v. 34, p. 291–296, 2000.

SCANDALIOS, J.G. Oxygen stress and superoxide dismutases. **Plant Physiology**, Rockville, v. 101, p.7–12, 1993.

SCHWARTZ, G.G.; REIS, I.M. Is cadmium a cause of human pancreatic cancer? **Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention**, Philadelphia, v. 9, p. 139–145, 2000.

SHAW, B.P.; SAHU, S.K.; MISHRA, R.K. Heavy metal induced oxidative damage in terrestrial plants. In: PRASAD, M.N.V. (Ed.). **Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems**. 2 ed. Berlin: Springer, 2004. p. 84–126.

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

SILVA, C.A.; RANGEL, O.J.P.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.V.; BOEIRA, R.C.; DYNIA, F. Dinâmica de metais pesados em Latossolo adubado com lodo de esgoto e em plantas de milho. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. p. 45–77.

SILVA, D.H. **Fitotoxicidade e acúmulo de cádmio (^{109}Cd) em cultivares de feijoeiro comum e vigna**. 2011. 82 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SILVA, M.L.S.; VITTI, G.C.; TREVIZAM, A.R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 42, p. 527–535, 2007.

SILVA, M.L.; VITTI, G.C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p. 1385–1391, 2008.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido**. 2002. 166 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O’CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods: a modification for tropical soils. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 64, p. 1929–1938, 2006.

SINGH, B.R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R.; STEWART, B. A. (Ed.). **Advances in soil science: soil process and water quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 233–237.

SINGH, B.R.; NARWAL, R.P.; JENG, A.S.; ALMAS, A. Crop uptake of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 26, p. 2123–2142, 1995.

SINGH, B.R.; McLAUGHLIN, M.J. Cadmium in soils and plants: summary and research perspectives. In: McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. (Ed.). **Cadmium in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. cap. 10, p. 257–267.

SINGH, B.R.; MYHR, K. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, p. 185–194, 1998.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba, 2004. 202 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2.ed. Oxford: Oxford University Press, 2008. 330 p.

STEPHENS, W.E.; CALDER, A. Source and health implications of high toxic metal concentrations in illicit tobacco products. **Environmental Science & Technology**, Iowa City, v. 39, p. 479–488, 2005.

STERCKEMAN, T.; CARIGNAN, J.; SRAYEDDIN, I.; BAIZE, D.; CLOQUET, C. Availability of soil cadmium using stable and radioactive isotope dilution. **Geoderma**, Amsterdam, v. 153, p. 372–378, 2009.

STOLT, P.; ASP, H.; HULTIN, S. Genetic variation in wheat cadmium accumulation on soils with different cadmium concentrations. **Journal of Agronomy and Crop Science**, Hoboken, NJ, v. 192, p. 201–208, 2006.

SYSTAT SOFTWARE. **Signaplot for Windows, version 10**. Chicago: SYSTAT, 2006. Disponível em: <<http://www.systat.com/products/signaplot/>>. Acesso em: 03 set. 2011.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos no recôncavo baiano. **Química Nova**, São Paulo, v. 5, p. 147–153, 1992.

TEMMINGHOFF, E.J.M.; Van DER ZEE, S.E.A.T.M.; DE HAAN, F.A.M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 46, p. 649–655, 1995.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, D.C., v. 51, p. 844–851, 1979.

TILLER, K.G. Heavy metals in soils and their environmental significance. **Advances in Soil Science**, New York, v. 9, p. 113–142, 1989.

TRANI, P.E.; PASSOS, F.A.; AZEVEDO FILHO, J.A. Alface, almeirão, chicória, escarola, rúcula e agrião-d'água. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo, 1997. p. 168–169. (Boletim Técnico, 100).

TREVISAM, A.R. **Efeito do superfosfato triplo na disponibilidade do cádmio para algumas culturas em um solo contaminado**. 2009. 74 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

TREVIZAM, A.R.; VILLANUEVA, F.C.A.; MURAOKA, T.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; ABREU JUNIOR, C.H. Aplicação de fósforo para imobilização química do cádmio em solo contaminado. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 1235–1241, 2010.

TSADILAS, C.D.; KARAIVAZOGLOU, N.A.; TSOTSOLIS, N.C.; STAMATIADIS, S.; SAMARAS, V. Cadmium uptake by tobacco as affected by liming, N form and year of cultivation. **Environmental Pollution**, London, v. 134, p. 239–246, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**: acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996. 12 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A**: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and soils. 2007. 30 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 04 set. 2011.

VIG, K.; MEGHARAJ, M.; SETHUNATHAN, N.; Naidu, R. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. **Advances in Environmental Research**, London, v. 8, p. 121–135, 2003.

VILLANUEVA, F.C.A.; BOARETTO, A.E.; ABREU JUNIOR, C.H.; MURAOKA, T.; TREVISAM, A.R.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Fitodisponibilidade de Cd en suelo de diferente pH tratado con lodo albañal estimada por método isotópico y extracción química. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p. 1020–1026, 2008.

VÖGELI-LANGE, R.; WAGNER, G.J. Relationship between cadmium, glutathione and cadmium-binding peptides (phytochelatins) in leaves of intact tobacco seedlings. **Plant Science**, Limerick, v. 114, p. 11–18, 1996.

WAGNER, G.J. Accumulation of cadmium in crops plants and its consequences to human health. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 51, p. 173–212, 1993.

WAISBERG, M.; JOSEPH, P.; HALE, B.; BEYERSMANN, D. Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis. **Toxicology**, Amsterdam, v. 192, p. 95–117, 2003.

WANG, J.; EVANGELOU, V.P. **Metal tolerance aspects of plant cell wall and vacuole**: handbook of plant and crop physiology. Tucson: University of Arizona, 1994. 325 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. Forty-first report of the joint FAO/WHO expert committee on food additives. Geneva, 1993. (Technical Series, 837).

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. Sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. (WHO technical report series; 922). Geneva, 2004. 563 p. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_922.pdf>. Acesso em: 16 out. 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to cadmium**: a major public health concern. Preventing disease through healthy environments. Geneva, 2010a. 4 p. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Seventy-third meeting, Geneva, 8-17 June 2010b. Summary and conclusions. Issued 24 June 2010. Disponível em: <<http://www.fao.org/ag/agn/agns/jecfa/JECFA73%20Summary%20Report%20Final.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2011.

WOLT, J. **Soil solution chemistry**: application to environmental science and agriculture. New York: Wiley Interscience, 1994.

YAHNG, D.H.; LEE, Y.J. Determination of cadmium bioaccessibility in herbal medicines and safety assessment by in vitro dissolution and ICP-AES. **Microchimica Acta**, Heidelberg, v. 167, p. 117–122, 2009.

YANG, Q.W.; LAN, C.Y.; WANG, H.B.; ZHUANG, P.; SHU, W.S. Cadmium in soil-rice system and health risk associated with the use of untreated mining wastewater for irrigation in Lechang, China. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 84, p. 147–152, 2006.

YANG, X.; BALIGAR, V.C.; MARTENS, D.C.; CLARK, R.B. Cadmium effects on influx and transport of mineral nutrients in plant species. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 19, p. 643–656, 1996.

YU, H.; WANG, J.; FANG, W.; YUAN, J.; YANG, Z. Thiol-peptide level and proteomic changes in response to cadmium toxicity in *Oryza sativa* L. roots. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 370, p. 302–309, 2006.

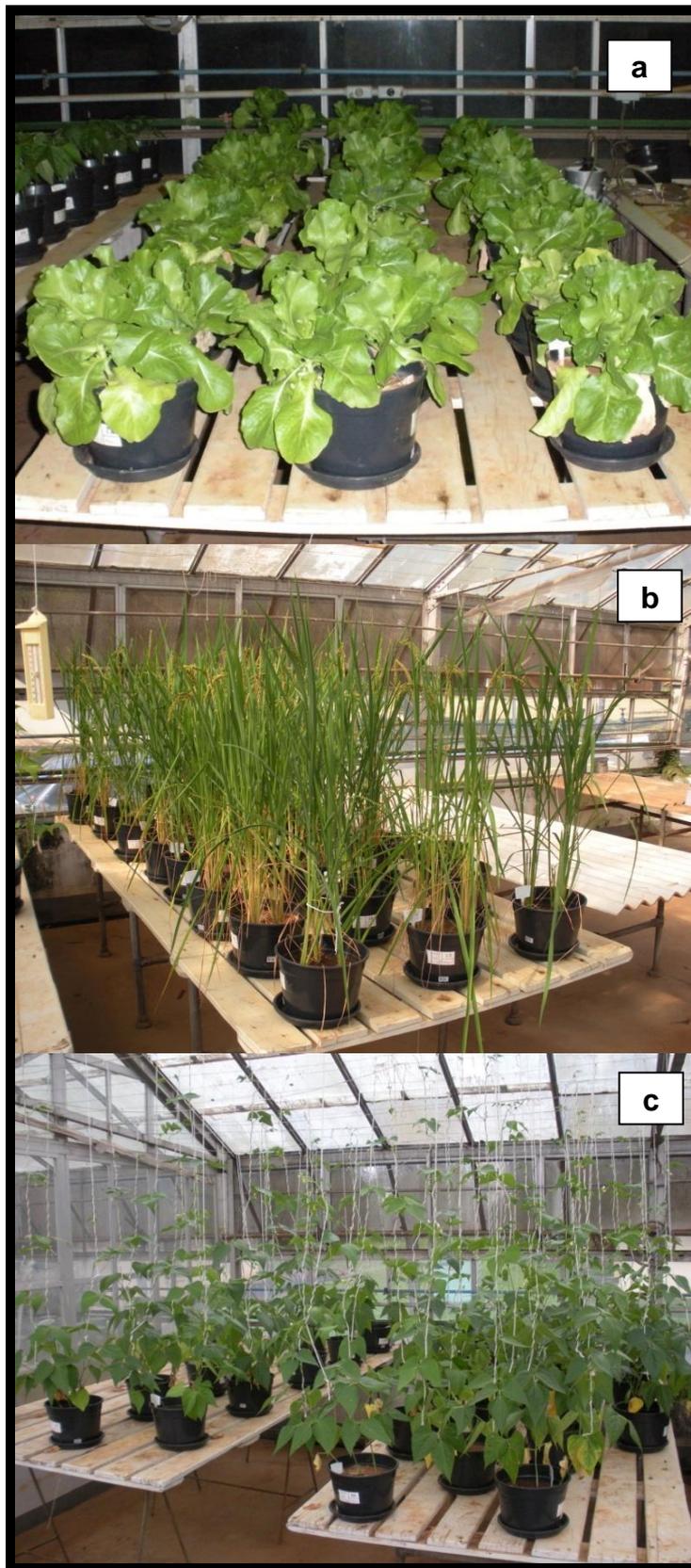
ZAZOLI, M.A.; BAZERAFSHANI, E.; HAZRATI, A.; TAVAKKOLI, A. Determination and estimation of cadmium intake from Tarom rice. **Journal of Applied Sciences & Environmental Management**, Port Harcourt, Nigeria, v. 10, p. 147–150, 2006.

ZAZOULI, M.A.; SHOKRZADEH, M.; IZANLOO, H.; FATHI, S. Cadmium content in rice and its daily intake in Ghaemshahr region of Iran. **African Journal of Biotechnology**, Lagos, Nigeria, v. 7, p. 3686–3689, 2008.

ZHANG, X.P.; DENG, W.; YANG, X.M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. **Journal of Asian Sciences**, Taipei, Taiwan, v. 21, p. 167–174, 2002.

ZIPER, C.; KOMARNENI, S.; BAKER, D.E. Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 49–53, 1988.

APÊNDICE



Apêndice A – Experimentos desenvolvidos com plantas de alface (a), arroz (b) e feijão (c) cultivadas em solos contaminados com cádmio