

## Impactos ambientais causados pelo uso de fertilizantes agrícolas

Alessandra Monteiro Salviano Mendes  
Nelci Olszewski  
Francisco Nildo da Silva  
Rosemairy Luciane Mendes  
Luiza Teixeira de Lima Brito

Aplicações de fertilizantes comerciais no solo, frequentemente, envolvem adições de elementos-traço contidos nestes insumos, como impurezas provindas das rochas, da corrosão de equipamento e de reagentes usados na sua manufatura. Embora estas aplicações possam resultar, em solo deficiente, em adições benéficas de elementos essenciais para a nutrição das plantas, problemas de contaminação podem surgir quando metais pesados, potencialmente danosos para o ambiente, são adicionados.

Embora o termo "metal pesado" seja comumente usado, há outros sinônimos que se referem a esses elementos, por exemplo, "metais-traço", "elementos-traço", "micronutrientes", "microelementos", "elementos menores", "inorgânicos traço", "elementos raros", "elementos dispersos", entre outros (EGREJA FILHO, 1993). Com objetivo de padronizar a linguagem utilizada neste capítulo utilizar-se-á, o termo "elemento-traço" para referir-se a todos os tipos de elementos citados.

Dos 118 elementos químicos conhecidos, 98 classificam-se como metais e semimetais (ou metaloides). Então, pelo critério de toxicidade, as oportunidades de contaminações por metais são numerosas. Porém, nem todos os metais representam perigo para o ambiente, alguns não são tóxicos; enquanto outros, ainda que o sejam, são muito escassos ou seus

compostos são insolúveis. Poucos são considerados contaminantes ambientais perigosos (STOCKER; SEAGER, 1981) e, apesar dessa denominação, os metais pesados incluem alguns elementos que são biologicamente essenciais, tais como: cobalto (Co), cobre (Cu), manganês (Mn), selênio (Se), níquel (Ni) e zinco (Zn) (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Já o termo metal tóxico é usado como alternativa para metal pesado, sendo aplicado somente a elementos não essenciais como chumbo (Pb), urânio (U), cádmio (Cd), arsênio (As) e mercúrio (Hg) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001) que exercem efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Na maioria das vezes, estes elementos estão presentes em concentrações que não oferecem risco ao ambiente. Todavia, nas últimas décadas, atividades antropogênicas têm elevado, substancialmente, a concentração de alguns destes elementos em diversos ecossistemas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Tradicionalmente, o enriquecimento do solo com elementos-traço se relaciona com as atividades industriais e mineradoras (ALLOWAY, 1995). No entanto, insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva do solo ou nutricional para as plantas podem ser, também, fonte de contaminação. Pesquisas têm destacado a presença de elementos como Cd, Cu e Pb (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; LIMA, 2001) nesses produtos. Assim, a aplicação de calcário, lodo de esgoto, fertilizantes, principalmente os fosfatados, resíduos industriais, pesticidas e a construção de aterros sanitários, são exemplos de práticas que podem, eventualmente, elevar a concentração desses elementos nos solos (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; MENDES et al., 2006).

A preocupação com elementos-traço provenientes de fertilizantes minerais tradicionais ou de fonte alternativas, como lodos de tratamento biológico e demais resíduos industriais, relaciona-se, sobretudo, com a adubação de plantas utilizadas diretamente na alimentação humana, como as hortaliças e grãos (ALCARDE; RODELLA, 2003). Essa preocupação considera as aplicações sucessivas de elementos essenciais como Fe, Cu, Zn e Mn, mas principalmente os elementos não essenciais às plantas como Pb, cromo (Cr) e Cd, que oferecem risco à saúde humana. O acúmulo de elementos-traço, embora gradual, pode ocasionar problemas na qualidade das águas superficiais (RAMALHO et al., 2000) ou subterrânea (SILVA; ARAÚJO, 2002; SALVIANO et al., 2005a), bem como na cadeia alimentar (KELLER et al., 2001).

No Brasil, várias ocorrências de contaminação de solos por elementos-traço têm sido relatadas (MAGALHÃES; PFEIFFER, 1995; WILCKE et al., 1999; ARTAXO et al., 2000; RAMALHO et al., 2000). Há casos preocupantes de exposição humana a elementos-traço, como no caso da indústria química de pesticidas no Município de Paulínia, SP, que de um total de 181 pessoas estudadas, 144 (80%) apresentaram, pelos menos, um elemento-traço no sangue em concentração superior aos teores aceitáveis (GUERREIRO; VASSILIEFF, 2001).

Assim, esse capítulo tem por objetivo apresentar informações sobre os principais riscos e impactos negativos relacionados ao acúmulo de elementos-traço causados pelo uso intensivo e indiscriminado de fertilizantes em áreas agrícolas.

### **Principais contaminantes dos fertilizantes e corretivos agrícolas**

As causas mais prováveis de enriquecimento de elementos-traço em solos agrícolas são as atividades antropogênicas, incluindo a adição de resíduos industriais, de fertilizantes, de lodo de esgotos, de calcário, de esterco e de outros insumos agrícolas (CAMELO et al., 1997; McLAUGHLIN; SINGH, 1999) (Tabela 1).

Embora menos significantes do ponto de vista quantitativo, esses insumos podem ser importantes fontes de poluição de solos e águas, e as adições globais de elementos-traço ao solo por fertilizantes são da ordem de 30.000-250.000 kg.ano<sup>-1</sup> de Cd, 50.000-580.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cu, 30.000-380.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cr, 200.000-550.000 kg ano<sup>-1</sup> de Ni, 420.000-2.300.000 kg ano<sup>-1</sup> de Pb e 260.000-1.100.000 kg ano<sup>-1</sup> de Zn (NRIAGU; PACYNA, 1988). No entanto, as concentrações de elementos-traço nos fertilizantes comumente usados, variam consideravelmente e, fertilizantes nitrogenados e potássicos, geralmente contêm concentrações muito menores que as encontradas nos fosfatados (McBRIDE; SPIERS, 2001), representando pequena possibilidade de contaminação.

Os adubos orgânicos também podem contribuir com elementos-traço no ambiente. O'Neill, (1993) e Ogiyama et al. (2005) relatam que a adubação com esterco de suíno ocasionou aumento no teor de elementos-traço no solo, especialmente de Cu e Zn.

**Tabela 1.** Concentração de elementos-traço em alguns insumos agrícolas.

Elemento	Lodo de esgoto	Fertilizante fosfatado	Calcário	Fertilizante nitrogenado	Esterco	Pesticida
As	2-26	2-1.200	0,1-24	2-120	3-150	220-600
B	15-1.000	5-115	10	6	0,3-0,6	-
Ba	150-4.000	200	120-250	-	270	-
Br	20-165	3-5	-	6-716	16-41	200-850
Cd	2-1.500	0,1-170	0,04-0,1	0,05-8,5	0,3-0,8	-
Co	2-260	1-12	0,4-3	5-12	0,3-24	-
Cr	20-40.600	66-245	10-15	3-19	5,2-55	-
Cu	50-3.300	1-300	2-125	1-15	2-60	120-500
F	2-740	8.500-38.000	300	82-212	7	180-450
Hg	0,1-55	0,01-1,2	0,05	0,3-3	0,09-26	8-420
Mn	60-3.900	40-2.000	40-1.200	-	30-550	-
Mo	1-40	0,1-60	0,1-15	1-7	0,05-3	-
Ni	16-5.300	7-38	10-20	7-38	7,8-30	-
Pb	50-3.000	7-225	20-1.250	2-1.450	6,6-3.500	600
Se	2-10	0,5-25	0,08-0,1	-	2,4	-
V	20-400	2-1.600	20	-	-	450
Zn	700-49.000	50-1.450	10-450	1-42	15-250	13-250

Fonte: Adaptado de Kabata-Pendias e Pendias (2001).

Vários estudos têm demonstrado a presença de concentrações consideráveis desses elementos em fertilizantes minerais e corretivos de acidez de solos (ALLOWAY, 1995; MORTVEDT, 1987; CAMPOS, et al., 2005; MENDES et al., 2007). Estudos desenvolvidos no Brasil, em Argissolo Vermelho-Amarelo, por Amaral Sobrinho et al., (1994), indicaram a possibilidade de contaminação do sistema solo-água-plantas, com Pb e Zn, após aplicação da formulação N-P-K + Zn (2-28-8 + 0,5% Zn) ou do corretivo calcário-resíduo extraído do Município de Paracatu, MG. Fernandes et al. (2007) encontraram teores de Cd, Cr e nitrato (Ni) superiores aos valores de intervenção agrícola preconizados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2005) em solos

cultivados com olerícolas no Estado de Minas Gerais. A aplicação de esterco de origem animal pode também incorporar elementos-traço ao solo, provenientes, principalmente, dos aditivos usados na alimentação animal.

Elementos-traço como Cd, Cr, Pb e Hg, além dos micronutrientes Fe, Cu e Mn, pode ser introduzido na cadeia alimentar pela adição de fertilizantes, principalmente fosfatados (SHARPLEY; MENZEL, 1987). Isso é resultado da ocorrência natural de elementos em rochas fosfáticas e de não serem eliminados no processo de fabricação. A contaminação do solo por elementos-traço provocada pela aplicação de fertilizantes parece que não é significativa, mas requer monitoramento, pois seu uso é mais amplamente disseminado que o de outros agroquímicos (AMARAL SOBRINHO et al., 1996).

Nas rochas apatíticas brasileiras, os teores de Cd e Cr podem variar de 2 mg kg<sup>-1</sup> a 7 mg kg<sup>-1</sup> e 4 mg kg<sup>-1</sup> a 26 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, quando comparados com os valores obtidos nas rochas de outros países, como exemplo nos Estados Unidos (5 mg kg<sup>-1</sup> a 200 mg kg<sup>-1</sup> e 7 mg kg<sup>-1</sup> a 500 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Entretanto, os teores de Pb (28 mg kg<sup>-1</sup> a 36 mg kg<sup>-1</sup>) são relativamente altos, sendo necessário, assim, quantificar nestas rochas os teores de outros elementos potencialmente tóxicos como o As, por exemplo. (AMARAL SOBRINHO et al., 1992). Silva et al. (2008) avaliando adubos fosfatados, encontraram teor médio para o fosfato nacional Fosfato Natural 2, de aproximadamente 215±19 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, sendo seis vezes maior que o teor médio encontrado para os outros fosfatos avaliados no estudo (35±15 mg kg<sup>-1</sup>), com exceção do Fosfato Natural 1, que apresentou teor médio de Pb de 81±5 mg kg<sup>-1</sup>. Campos et al. (2005) encontraram, em diferentes fosfatos de rochas, variação estatística (P>0,05) quanto ao teor de elementos-traço. Em fosfatos de rocha nacionais foram encontrados, em média, 10,6 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, e nos fosfatos de rochas importados o teor médio encontrado foi bastante superior, cerca de 90 mg kg<sup>-1</sup> de Cd.

McBride e Spiers (2001) estudando elementos-traço em fertilizantes, calcários e liteiras, concluíram que os fertilizantes fosfatados foram os que continham os maiores teores de Cd, U e As e que, apesar de os teores serem baixos, deve-se ter preocupação com o efeito cumulativo destes elementos nos solos.

A contaminação do solo pelo uso de adubos fosfatados tornou-se uma preocupação em diversos países do mundo e vários trabalhos de pesquisa têm avaliado a presença de elementos-traço nesses insumos (SAMARGO et al., 2000; PROCHNOW et al., 2001, McBRIDE; SPIERS, 2001; ALVES,

2003) (Tabela 2). Os fertilizantes fosfatados são normalmente considerados entre os que mais contribuem para acumulação de elementos-traço no ambiente agrícola, especialmente para Cd (McLAUGHLIN et al., 1996). Loganathan et al. (1995) e Andrewes et al. (1996) mostraram relação estreita entre o uso de fertilizantes fosfatados e a acumulação de Cd no solo, sendo estes a maior fonte de Cd em solos de pastagens na Austrália e Nova Zelândia.

**Tabela 2.** Teores médios de elementos-traço em fertilizantes fosfatados.

Fertilizantes	Cd	Ni	Fe	Cu	Mn	Zn
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----					
Supertriplo (ST)	1,7	785,3	1063,3	8,9	163,6	8,4
Termof. magnesiano (TY)	37,2	589	1529,9	51,4	2613,5	494,9
Carolina Norte (FCN)	46,6	33,5	1023,8	6,6	17,4	404
Fosfato Arad (FA)	17,5	58,5	309,6	19,2	---	493,1

Fonte: Adaptado de Camargo et al. (2000).

Mendes et al. (2006) determinaram a concentração dos elementos-traço Cd e Pb em diferentes fertilizantes fosfatados utilizados no Rio Grande do Norte (Tabela 3), bem como a absorção desses metais por mucuna preta (*Mucuna aterrina* L.). Os teores de Cd e Pb no fosfato de Araxá encontraram-se dentro da faixa citada na literatura (KPOMBLEKOU; TABATABAI, 1994; ALVES, 2003) e corrobora a afirmativa de outros autores, segundo os quais os fosfatos naturais brasileiros apresentam baixo teor de elementos-traço (LANGENBACH; SARPA, 1985; CAMARGO et al., 2000), bem como a variação apresentada na concentração de metais em fosfatos obtidos de diferentes localidades. No entanto, os teores de Cd e Pb no superfosfato triplo apresentaram-se acima dos obtidos em outros trabalhos (PROCHNOW et al., 2001; McBRIDE; SPIERS, 2001). Quanto à disponibilidade, a do Pb não foi alterada pela aplicação dos fertilizantes testados, porém a absorção de Cd pelas plantas foi significativamente aumentada pela aplicação de qualquer um dos fertilizantes, sendo esta absorção proporcional às doses aplicadas. Dentre os fertilizantes utilizados, o termofosfato de Yorin e o superfosfato triplo foram responsáveis pelas maiores concentrações de Cd na parte aérea das plantas, enquanto as menores foram observadas com a aplicação dos fosfatos naturais.

**Tabela 3.** Teores de chumbo (Pb) e cádmio (Cd) em alguns fertilizantes fosfatados comercializados no Rio Grande do Norte.

Fertilizantes	Pb	Cd
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----	
Fosfato de Gafsa	238 (355,4)	61 (91,1)
Superfosfato Triplo	45 (45,9)	28 (28,5)
Termofosfato de Yorin	110 (256,3)	11 (25,6)
Fosfato de Araxá	51 (55,7)	15 (16,4)

Fonte: Mendes et al. (2006).

No caso de utilização de adubos para suprir deficiências de micronutrientes, deve-se considerar que estes possuem uma composição que, além dos elementos desejáveis, também, podem conter elementos tóxicos, como Cd, Pb e o Cr (Tabela 4). Entre os micronutrientes, existem vários elementos-traço que são classificados como essenciais (Cu, Fe, Mn, Mo e Zn), sendo indispensáveis para o desenvolvimento das plantas e, assim, benéficos (Co, Ni e V), mas sua falta não é considerada um fator limitante, e não essenciais ou tóxicos (Cd, Cr, Hg, Pb), prejudiciais às plantas (MALAVOLTA, 1994).

**Tabela 4.** Concentrações de cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) nos adubos utilizados como fonte de micronutrientes.

Adubo	Cd	Pb	Cr
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----		
Stimussed Plus	4,0	1623	6500
BR-12 Especial	164	6132	104
FTE-Cerrado	323	1713	169
Zincogran	99	1464	1111
Micronutri 121	10,8	1960	292

Fonte: Gonçalves Júnior e Pessoa (2002).

Além dos adubos químicos e orgânicos, a água contaminada pode causar sérios impactos no ambiente, em especial em áreas agrícolas associados ao uso intensivo de fertilizantes e pesticidas. Salviano et al. (2005a) realizando trabalho de monitoramento da qualidade da água subterrânea utilizada para irrigação na região do polo fruticultor de Mossoró, RN, constataram que 81% e 100% das amostras de água apresentaram, respectivamente, teores de Cd e Pb acima dos limites máximos permitidos pela Resolução 357 (BRASIL, 2005) para águas destinadas ao consumo

humano e para irrigação de hortaliças e frutíferas; 59% e 100% dessas amostras apresentaram teores de Cd e Pb superiores aos valores de intervenção definidos pela COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB) (2005). Os mesmos autores concluíram que podem ser adicionados ao solo, por ciclo da cultura por hectare, até 0,168 kg de Cd, 19,348 kg de Cu, 2,348 kg de Fe, 0,193 kg de Mn, 0,553 kg de Pb e 14,918 kg de Zn.

### Dinâmica de elementos-traço para a cadeia alimentar

Considera-se um solo contaminado aquele que apresenta concentrações de determinada espécie química acima do esperado em condições naturais. Atualmente, não existe no Brasil, definição clara para concentrações que determinam ser um solo contaminado ou não (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000), exceto para o Estado de São Paulo (Tabela 5) e para a região do Cerrado (Tabela 6).

**Tabela 5.** Valores orientadores para solo e águas subterrâneas definidos para o Estado de São Paulo.

Substâncias inorgânicas	Solos (mg.kg <sup>-1</sup> de peso seco)		
	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção Agrícola - APMáx <sup>1</sup>
Cádmio (Cd)	<0,5	1,3	3
Chumbo (Pb)	17	72	180
Cobalto (Co)	13	25	35
Cobre (Cu)	35	60	200
Cromo (Cr)	40	75	150
Ferro (Fé)	-	-	-
Manganês (Mn)	-	-	-
Níquel (Ni)	13	30	70
Zinco (Zn)	60	300	450

<sup>1</sup>valor de intervenção para solos no Cenário Agrícola/Área de Proteção Máxima. Fonte: CETESB (2005).

**Tabela 6.** Concentrações de alguns elementos-traços na crosta terrestre e em rochas e solos de diferentes regiões do mundo e em solos do Cerrado, no Brasil, derivados de diferentes materiais de origem<sup>(1)</sup>.

Elemento	Crosta terrestre	Rocha ígnea		Rocha sedimentar				Solo do Cerrado (mat. origem) <sup>(2)</sup>		Solos do mundo <sup>(3)</sup>
		Ultra máfica	Máfica	Granítica	Calcáreo	Arenito	Pelítica	Sedimentar	Basalto	
-----mg kg <sup>-1</sup> -----										
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	-	-	-
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22	-	-	-
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	3-1	8-9	13-8
Cr	100	2.980	200	4	11	35	90	118-76	85-41	109-42
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	10-8	159-54	34-15
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	-	-	-
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850	216-131	1428-292	794-1032
Mo	1,5	0,3	1	2	0,16	0,2	2,5	-	-	-
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68	8-5	38-11	22-13
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	9-6	14-3	134-320
Se	0,05	0,13	0,05	0,05	0,03	0,01	0,5	-	-	-
V	160	40	250	72	45	20	130	175-79	802-114	161-78
Zn	75	58	100	52	20	30	120	22-9	79-20	87-180

<sup>1</sup>Valores para crosta terrestre e rochas são expressos como médias

<sup>2</sup>Valores para solos do cerrado são expressos como média, desvio-padrão, tendo como base o peso da amostra seca em estufa

<sup>3</sup>Valores para solos do mundo expressos como mínimo-média-máximo

Fonte: Adaptado de Guilherme et al. (2005).

A fitodisponibilidade de um elemento-traço no solo e, conseqüentemente, sua entrada na cadeia alimentar são controladas pelo teor total e, principalmente, pela forma química na qual este metal se encontra no sistema solo-água-plantas. Conhecer o seu comportamento é essencial para avaliar o impacto ambiental provocado pela disposição de resíduos e fertilizantes contendo esses elementos em solos agrícolas (SPOSITO et al., 1982; CANET et al., 1997); e a extensão desse impacto está diretamente relacionada com a capacidade do solo em adsorvê-los (ELLIOTT et al.,

1986; SILVEIRA et al., 2003). A mobilidade desses elementos depende, fundamentalmente, das reações de adsorção e dessorção que ocorrem entre eles e os componentes sólidos do sistema. Estas reações são influenciadas por vários fatores, com destaque para a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (ALLOWAY, 1995; McBRIDE, 1994).

Como a concentração de elementos-traço na solução da maioria dos solos é baixa, geralmente na faixa de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ , não são raros os casos em que esses teores são menores que  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , normalmente abaixo do limite de detecção da maioria dos métodos-padrão de análise (McBRIDE, 1994). Nestas condições, esses elementos tendem a ser retidos no solo via adsorção, principalmente na forma não-trocável (McBRIDE, 1989). É importante ressaltar que a capacidade de formar complexos de elevada estabilidade apresentada por alguns elementos-traço no solo, geralmente responsável pela sua toxicidade, permite algumas alterações nas funções metabólicas e pode, também, torná-los menos disponíveis no solo, pois as reações com os minerais passam a prevalecer (HAYES; TRAINA, 1998). Algumas formas aniônicas tóxicas, geralmente apresentam maior mobilidade no solo (Tabela 7), embora condições específicas encontradas em solos tropicais, por exemplo, altos teores de óxidos de Fe e Al, possam reduzir o deslocamento do elemento no perfil do solo (Tabela 8).

**Tabela 7.** Mobilidade relativa de alguns elementos-traço em solos<sup>(1)</sup>.

Elementos	Base para mobilidade	Mobilidade relativa*
Cádmio (Cd)	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas	M
	Forma carbonato insolúvel e com sulfeto precipita	B
Chumbo (Pb)	Cátion se comporta de modo semelhante ao Cu	B
Cobalto (Co)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma sulfetos insolúveis em pH alto	B
Cobre (Cu)	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas	B
	Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos	B
	Forma complexos solúveis em pH alto	M
Cromo (Cr)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma precipitado insolúvel do óxido do metal	B
Manganês (Mn)	Altamente dependente das condições de pH do solo	B-A
Níquel (Ni)	Cátion se comporta de modo semelhante ao Cu	B
Zinco (Zn)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas, forma sulfetos insolúveis	B
	Em baixo pH, é adsorvido fracamente, forma complexos solúveis em pH alto	A

\*B=baixa, M=média, A=alta. Fonte: Guilherme et al. (2005).

**Tabela 8.** Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traço

Atributos do solo	Base para impacto	Impacto na mobilidade
Ligantes inorgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Baixo pH	Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Aumento da adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
	Precipitação crescente de oxiânions	Diminuição
Alto pH	Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos do metal	Diminuição
	Aumenta na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Complexação crescentes de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
	Aumento da adsorção de cátions por material humificado sólido	Diminuição
	Redução na adsorção de ânions	Aumento
Alto conteúdo de argila	Aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Diminuição
Alto conteúdo de húmus	Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos ou de revestimentos de Fe, Al ou Mn.	Aumento na adsorção de cátions com o aumento do pH	Diminuição
	Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo de pH	Diminuição
Potencial Redox	Diminuição da solubilidade em baixo pe na forma de sulfetos do metal quando na presença de S	Diminuição

Fonte: Adaptado de Hayes e Traina (1998) e Guilherme et al. (2005).

Quando adicionados aos solos, os elementos contidos nos resíduos passam por inúmeras reações, as quais são responsáveis pelas várias espécies químicas e físicas (ESSINGTON; MATTIGOD, 1991). A espécie química do elemento controla a dinâmica e distribuição no solo, em consequência dos processos de adsorção, dessorção, precipitação, dissolução e complexação (ALLOWAY, 1995; MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994; SILVEIRA et al., 2003). Esses processos, por sua vez, são dependentes da reação do solo (valor de pH), teor e qualidade de matéria orgânica, textura e composição mineral

(teor e tipos de argilas; teores de óxidos de Fe, Al e Mn), capacidade de retenção de cátions, potencial de oxirredução, composição da solução do solo e temperatura ambiente (ALLOWAY, 1995; ROSS, 1994, KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A disponibilidade dos metais deverá diminuir com o aumento do pH, capacidade de troca de cátions (CTC) e teor de matéria orgânica do solo (ABREU JÚNIOR et al., 2000; OLIVEIRA, 2000; SILVEIRA et al., 2003).

Dentre os principais componentes do solo envolvidos na adsorção de elementos-traço, destacam-se as formas hidratadas dos óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e minerais de argila (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Além dos fatores relacionados com a fração sólida do solo, a mobilidade e a disponibilidade desses elementos às plantas dependem da dinâmica da água no perfil, da concentração iônica, pH da solução do solo e presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (CORNU et al. 2001; FONTES; ALLEONI, 2006).

O impacto ambiental causado pela adição desses elementos ao solo depende fundamentalmente de três processos, os quais controlam o seu destino e biodisponibilidade:

- Remoção dos elementos da solução do solo por meio da adsorção pelos colóides do solo.
- Liberação do metal das partículas do solo por dessorção.
- Dissolução-precipitação do metal como fase independente da matriz do solo.

Com relação às características do solo, o pH tem papel fundamental na disponibilidade e solubilidade de elementos-traço e de micronutrientes para as plantas (ABREU et al., 2001). Geralmente, o aumento de pH do solo promove redução nos teores desses elementos por meio de reações de precipitação e pelo aumento da adsorção por colóides de carga variável (SHUMAN, 1998). Também, pode causar efeitos na distribuição de suas diferentes formas químicas no solo, tendo implicações importantes na retenção e mobilidade desses elementos, destacando-se solos contaminados (SIMS, 1986; NASCIMENTO, 2001). O efeito negativo do aumento do pH na fitodisponibilidade dos elementos-traço é atribuído, principalmente, ao aumento da capacidade de troca catiônica e à formação de hidróxidos e carbonatos de baixa solubilidade, como, por exemplo:  $\text{Cd}(\text{OH})_2 \text{ Kps} = 2,5 \times 10^{-14}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \text{ Kps} = 3 \times 10^{-16}$ ,  $\text{CdCO}_3 \text{ Kps} = 1,8 \times 10^{-14}$ ,  $\text{ZnCO}_3 \text{ Kps} = 1 \times 10^{-10}$  (ALLOWAY, 1995). Segundo Martinez e Motto (2000), para Pb, Zn e Cu, os valores de pH 5,2, 6,2 e 5,5, respectivamente, são

limitares de toxidez em solos tropicais. Acima desses valores, tornam-se menos móveis e, portanto, pouco disponíveis no solo.

Os microrganismos ainda produzem ácidos orgânicos que podem influenciar na redução de alguns elementos na solução do solo, principalmente nos ácidos com cargas negativas variáveis, dependendo do pH (SABEY, 1980). Existe, ainda, diferença marcante entre os efeitos do potencial de oxirredução e os do pH sobre a mobilidade e biodisponibilidade dos elementos-traço no solo. A exemplo de Pb, Cu e Cr que são menos solúveis, enquanto Mn, Ni, Zn e, principalmente, Cd são relativamente móveis, apresentando maior risco de contaminação do ambiente (TYLER et al., 1989).

As principais preocupações em relação à adição de elementos-traço ao solo são sua entrada na cadeia alimentar, a redução da produtividade agrícola decorrente dos efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação dos recursos hídricos. Para isso, os processos que conduzem à solubilização dos elementos no solo são os mais importantes em relação ao aumento da disponibilidade e mobilidade desses elementos (CAMARGO et al., 2001).

A avaliação dos riscos de elementos-traço na cadeia alimentar por atividades antropogênicas requer conhecimento da dinâmica e transferência de cada elemento do solo para as plantas. Coeficientes de transferência desses elementos-traço no sistema solo-planta são sumarizados na Tabela 9, de acordo com Kloke et al., (1984). A quantidade de elementos-traço nos alimentos está associada à sua concentração no solo (SENESI et al., 1999).

**Tabela 9.** Coeficientes de transferência para elementos-traço no sistema solo-planta.

Elemento	Coefficiente de transferência
As	0,01 - 0,1
Be	0,01 - 0,1
Cd	1 - 10
Co	0,01 - 0,1
Cr	0,01 - 0,1
Cu	0,1 - 1
Hg	0,01 - 0,1
Ni	0,1 - 1
Pb	0,001 - 0,1
Se	0,1 - 10
Sn	0,01 - 0,1
Ti	1 - 10
Zn	1 - 10

Fonte: Kloke et al. (1984).

Alguns elementos-traço se apresentam em altos teores nos tecidos das plantas comestíveis quando se elevam a quantidade dos elementos nos solos ácidos (Cd, Ni) ou alcalinos (Mo). A seleção de cultivares tolerante e com potencial de exclusão pode ser utilizada para reduzir os riscos de contaminação dos alimentos. Nwosu et al. (1995) observaram que o aumento de Pb e Cd no solo resultou em aumentos das concentrações destes elementos nos tecidos das plantas, sendo que a absorção de Cd foi superior à de Pb. Este resultado, segundo os autores, decorre do seguinte fato: o Cd é absorvido por difusão passiva e é transportado livremente no solo, enquanto o Pb é mais fortemente adsorvido pelos solos. Na literatura encontram-se vários relatos de quantificação de elementos-traço em plantas medicinais e amostras de alimentos (LOPES et al., 2002; MACARI et al., 2002; BORDAJANDI et al., 2004; CALDAS; MACHADO, 2004; KANNAMKUMARATH et al., 2004; PALMIERI et al., 2005; DELAPORTE et al., 2005).

Em estudos sobre a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Mossoró, RN, utilizando-se o modelo matemático descrito pela equação de Langmuir, Paiva et al. (2005), concluiu-se que, apesar desse solo adsorver grande quantidade de Cu, Zn e Ni, a energia que os mantêm adsorvidos, nem sempre é suficiente para que estes metais fiquem "retidos" no ambiente. Provavelmente, predomina a ocorrência de ligações mais facilmente reversíveis, como interação eletrostática ou força de Van der Waals e, portanto, o processo de adsorção pode não impedir a entrada desses íons na cadeia alimentar ou sua movimentação no perfil do solo. A capacidade máxima de adsorção dos solos para os metais estudados variou de 67,57  $\text{mg g}^{-1}$  a 81,30  $\text{mg g}^{-1}$ , na camada superficial (0-20 cm), e de 50,76  $\text{mg g}^{-1}$  a 80  $\text{mg g}^{-1}$ , na camada subsuperficial (20-40 cm) para o Cu e o Ni, respectivamente, apresentando a seguinte sequência:  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ , para ambas as profundidades. A energia de ligação com que os íons estão adsorvidos ao solo também foi maior na camada superficial, exceto para o Cu, tendo apresentado a seguinte ordem de afinidade:  $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Esse parâmetro variou de 0,42  $\text{mg L}^{-1}$  para o Ni a 0,13  $\text{mg L}^{-1}$  para o Zn. Já a camada subsuperficial apresentou a seguinte sequência de afinidade entre os metais avaliados:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , tendo a energia de ligação variado de 0,34  $\text{mg L}^{-1}$  para o Cu e 0,08  $\text{mg L}^{-1}$  para o Zn.

Também, em solos da região do Polo fruticultor Açú-Mossoró, Estado do Rio Grande do Norte, foram realizados estudos sobre a capacidade de sorção de Cd e para identificar as principais características que influenciar a retenção deste elemento nos solos. Os resultados obtidos mostraram que

os sítios de adsorção, para o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Cambissolo Háplico, apresentaram os valores mais altos de energia de ligação e capacidade máxima adsorviva (BRAGA et al., 2005). Neste caso, supõe-se a ocorrência de formação de ligações específicas e não apenas interação eletrostática entre os sítios de adsorção e o  $\text{Cd}^{2+}$ . Nas demais amostras de solo estudadas, os valores de capacidade máxima de adsorção estão próximos, no entanto, a energia de ligação com a qual o íon  $\text{Cd}^{2+}$  está retido é relativamente menor, indicando a atuação de ligações menos intensas, como a interação eletrostática ou força de Van der Waals. Tais resultados indicam certa capacidade atenuadora da disponibilidade e/ou mobilidade do  $\text{Cd}^{2+}$  relativamente maior das amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo e do Cambissolo Háplico, uma vez que estes solos foram capazes de reter maiores quantidades de  $\text{Cd}^{2+}$ . A capacidade máxima de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  variou entre 40,4793  $\text{mg g}^{-1}$  e 23,2520  $\text{mg g}^{-1}$ , na camada superficial dos solos Latossolo e Neossolo Quartzarênico, respectivamente, e de 36,4897  $\text{mg g}^{-1}$  a 22,6711  $\text{mg L}^{-1}$ , na camada subsuperficial dos mesmos solos.

## Ecotoxicologia dos elementos-traço

**Efeitos nas plantas** - Excessivas concentrações de elementos essenciais e não essenciais aplicados ao solo para o desenvolvimento das plantas podem resultar em fitotoxidez. Nesse sentido, Kabata-Pendias e Pendias (2001) citam como possíveis causas desta fitotoxidez: mudanças na permeabilidade da membrana celular, reação de grupos sulfidril ( $\text{SH}$ ) com cátions de metais, competição com metabólitos essenciais por sítios de ligação, afinidade para reagir com grupos fosfato e grupos atuantes de difosfato de adenosina (ADP) e trifosfato de adenosina (ATP), substituição de íons essenciais, ocupação de sítios essenciais para grupos como fosfato e nitrato. As plantas apresentam variado grau de suscetibilidade à fitotoxidez e, segundo King (1996), existe variação até entre cultivares de plantas da mesma espécie.

Os sintomas de toxicidade observados em plantas, em presença de quantidades excessivas de elementos-traço podem decorrer das faixas de interações em escala celular (HALL, 2002) e pode ser resultado da ligação dos metais a grupos sulfídricos nas proteínas, causando inibição de atividade ou ruptura da estrutura. As enzimas são um dos principais alvos dos íons metálicos e, a prolongada exposição do solo a estes elementos resultará em marcante decréscimo na sua atividade (TYLER et al., 1989). A interação dos metais com grupos funcionais das enzimas define, primariamente, sua toxicidade e a inibição da ação pode ser



atribuída ao mascaramento de sua atividade catalítica ou a desnaturação de proteínas (DAS et al., 1997). Além disso, o excesso de metais pode estimular a formação de radicais livres e de espécies reativas oxidantes (GROPPA et al., 2001; SANDALIO et al., 2001; FORNAZIER et al., 2002). Assim, para tolerar a toxidez de metais ou para manter o teor dos metais dentro de uma faixa fisiológica adequada, as plantas desenvolvem mecanismos complexos que servem para controlar a absorção, o acúmulo e a destoxificação dos metais. Apesar da absorção de elementos-traço pelas plantas ocorrer abaixo dos teores que causam prejuízos na produção (JEEVAN RAO; SHANTARAN, 1996), sintomas de toxidez têm sido bastante estudados em várias espécies e sob diferentes condições (SANITÁ DI TOPPI; GABRIELLI, 1999) e os efeitos visíveis quando da exposição a altas doses desses elementos são, em geral, descritos como redução severa do crescimento, clorose internerval, morte do ápice e atrofia foliar.

Cádmio (Cd) - É um elemento tóxico para as plantas. Tem características semelhantes às do Zn; apresenta grande mobilidade no solo podendo ser absorvido facilmente e translocado para os diferentes compartimentos das plantas, mas a capacidade em absorver, acumular e tolerar Cd varia entre os vegetais. De acordo com Alloway (1995), a toxidez de Cd provoca clorose nas folhas, murchamento e redução de crescimento, porém, esses sintomas são raramente encontrados. A toxidez causada pelo Cd provoca diminuição das taxas de crescimento relativo, dos pesos das matérias seca e fresca em raízes e diminuição nos conteúdos de clorofila e carotenoides (OLIVEIRA et al., 1994a, 2001; SALVIANO et al., 2005b). Conforme Prasad (1995), esse elemento provoca alteração nas taxas de absorção líquida de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), na eficiência do uso de água, na condução dos estômatos e na transpiração. Segundo o mesmo autor, o metal causa efeito nocivo sobre a clorofila e sobre o desenvolvimento do cloroplasto, influenciando negativamente no processo fotossintético. Alguns sintomas de toxidez desse metal em plantas, já foram relatados para várias culturas como milho, repolho, trevo branco e fumo (YANG et al., 1996; SALVIANO et al., 2005b).

Interações entre os elementos-traço capazes de modificarem a nutrição de plantas são conhecidas. Olsen (1983) cita a interação entre o Zn e o Fe, quando a absorção excessiva do Zn interfere nas funções metabólicas do Fe. Interações entre o Cd e o Zn (antagônica) e Cd e Pb (sinérgica) são, também, possíveis (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A necrose e a clorose foliar são descritas como sintomas de toxidez de Zn e Cd e, frequentemente, indicam distúrbios na nutrição mineral, como deficiência de Fe e redução da absorção e transporte de água e de vários elementos (Ca,

Mg, K e Mn) pelas plantas (SIEDLECKA; KRUPA, 1996; BENAVIDES et al., 2005).

A clorose das folhas por excesso de Zn, Cu e Cd parece ser uma consequência da deficiência de ferro decorrente da competição pelos sítios de absorção destes elementos nas raízes (PAGE et al., 1972; FOY et al., 1978), pela reduzida translocação de Fe para as folhas (WONG et al., 1984), alterações na relação Fe:Zn nas folhas (ROOT et al., 1975) ou redução na biossíntese de clorofilas a e b (OLIVEIRA et al., 1994b; PUSHINIK et al., 1984). Decréscimos nos conteúdos de clorofila e nicotina também foram observados em plantas de fumo, em função do aumento da concentração de Cd no substrato de crescimento (LI et al., 1992; SALVIANO et al., 2005b). Em estudos realizados por Melo et al. (2009) em solo contaminado por As ( $0 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  e  $200 \text{ mg dm}^{-3}$ ) com plantas forrageiras como estilosante, amendoim, aveia e azevém foi constatado redução significativa no desenvolvimento das plantas com o aumento das doses de As e teores muito elevados nos diferentes compartimentos das plantas, principalmente no sistema radicular com  $557 \text{ mg kg}^{-1}$ , no caule e folhas de algumas plantas chegando a atingir até 13 vezes mais quando comparado com a faixa considerada normal para planta que é de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  (WAUCHOPE, 1983). O comportamento dessas espécies requer alerta quando cresce em solos contaminados por esse elemento, pois pode ser ingerido pelos animais e causar sérios impactos na cadeia trófica, contaminando carne, leite, ovos e inclusive no homem.

Cobre (Cu) - É conhecido como um mineral essencial para o crescimento das plantas, exercendo funções na síntese de proteínas, no metabolismo de carboidratos e na fixação simbiótica de nitrogênio  $\text{N}_2$  (MARSCHNER, 1995). No entanto, concentrações desse elemento entre  $20\text{-}100 \text{ mg Kg}^{-1}$  na matéria seca da parte aérea são consideradas tóxicas para um grande número de espécies (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001) manifestadas pelo menor desenvolvimento das raízes com reflexos na absorção de água e nutrientes (MENGEL; KIRKBY, 2001).

Chumbo (Pb) - Vários estudos descrevem o efeito tóxico do Pb sobre processos como: fotossíntese, mitose e absorção de água. Entretanto, os sintomas tóxicos nas plantas não são muito específicos. Efeitos subcelulares podem ser descritos como inibição da respiração e fotossíntese, por causa de distúrbios nas reações de transferência de elétrons (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Vários outros efeitos tóxicos

têm sido descritos, dentre eles o fato de provocar distúrbios nutricionais (HUANG; CUNNINGHAM, 1996; SOARES, 1999; PAIVA, 2000).

**Níquel (Ni)** - A fitotoxicidade do Ni é resultado de sua ação no fotossistema, causando distúrbios no ciclo de Calvin e inibição do transporte elétrico por causa das quantidades excessivas de ATP e nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reduzida (NADPH) acumuladas pela ineficiência das reações de escuro (KRUPA et al., 1993). Os sintomas de toxidez de Ni não estão bem definidos para os estádios iniciais de toxicidade, porém nos estádios moderados e agudos, a toxidez produz clorose, geralmente semelhante aos sintomas de deficiência de Fe. Nos cereais, as cloroses são brancas ou amarelo-claro, podendo se apresentar na forma de estrias nas folhas. Nas dicotiledôneas, aparecem manchas cloróticas entre as nervuras das folhas, semelhante à deficiência de Mg. Liu e Wang (1993) determinaram a fitotoxicidade de Ni em arroz e milho e concluíram que houve redução de produção com as doses de Ni entre 14 mg kg<sup>-1</sup> e 403 mg kg<sup>-1</sup> de solo, sendo este efeito mais acentuado para o milho. Piccini e Malavolta (1992) avaliaram a toxidez de Ni em diferentes cultivares de feijão utilizando solução nutritiva. Nestes estudos, a produção de feijão foi inversamente proporcional à concentração de Ni que, na dose máxima, 4 mg L<sup>-1</sup> de Ni em solução, as cultivares não produziram sementes. Os mesmos autores observaram queda na produtividade de arroz e feijão cultivados em vasos, quando a dose de Ni estava acima de 30 mg kg<sup>-1</sup>.

**Cromo (Cr)** - A absorção de Cr pelas plantas está associada às características da cultura e do meio onde a planta se desenvolve. Neste sentido, o estado de oxidação do elemento no solo exerce importante papel, tomando-o mais ou menos solúvel. Na forma hexavalente (Cr<sup>6+</sup>), apresenta-se como cromato, é solúvel; penetra facilmente na membrana celular e atua com ação tóxica aguda, podendo ser um forte agente oxidante. Na forma trivalente (Cr<sup>3+</sup>) é solúvel somente a valores de pH menores que cinco ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular e tem pouca mobilidade na membrana celular (MARTINES, 2005). Uma pequena translocação do Cr absorvido pelas raízes para a parte aérea das plantas tem sido constatada em diversos estudos. Lahouti e Peterson (1979) cultivando diversas plantas em solução nutritiva com Cr<sup>3+</sup> ou Cr<sup>6+</sup>, verificaram que, aproximadamente, 98% do elemento absorvido permanecem retidos nas raízes. De forma geral, as plantas submetidas à toxidez por Cr, apresentam redução na produção de biomassa tanto da parte aérea quanto de raízes. No caso de toxidez por Cr<sup>3+</sup>, inicialmente a folha apresenta ondulações na superfície. A coloração esverdeada do limbo é de maior intensidade, havendo o surgimento de pontos amarelécidos. Em

estágio posterior, ocorre aumento dessa área, com caminhamento do sintoma da ponta para a bainha da folha e há surgimento de ondulações por todo o limbo (MARQUES, 2002).

Além disso, a absorção de alguns elementos-traço pelas plantas poderá interferir na qualidade dos alimentos, conforme verificado por Soares et al. (2002), com o acúmulo em todos os tecidos, podendo transferi-los para a cadeia alimentar. Esta acumulação é, atualmente, um dos temas de interesse ambiental, não apenas pela sua fitotoxicidade, mas também pelos potenciais efeitos nocivos na saúde dos animais e do homem (MAIGA et al., 2005).

**Efeitos na saúde humana** - Atualmente, tem-se verificado que os níveis de elementos-traço raramente causam danos graves ao ambiente; no entanto, há a preocupação de que um grande segmento da população possa estar sofrendo de doenças relacionadas ao envenenamento por elementos-traço sem ao menos perceber. De fato, a maioria destes elementos tende a acumular-se em tecidos mamários, mesmo havendo a exposição a doses pequenas, portanto, representa um perigo à saúde humana (SENESI et al., 1999).

A avaliação dos efeitos de baixos níveis de elementos-traço sobre a saúde, em longo prazo, é difícil e onerosa, além disso, os riscos mundiais de envenenamento por elementos-traço estão longe de serem universalmente aceitos, especialmente quando benefícios econômicos contrapõem-se aos riscos de exposição (SENESI et al., 1999).

Os sintomas de toxidez por elementos-traço são, usualmente, não específicos e alterações nos sinais vitais tornam-se visíveis apenas depois que o processo de intoxicação está avançado (ZEISE et al., 1987). No homem, a toxicidade produzida por elementos-traço geralmente envolve neurotoxicidade, hepatotoxicidade e nefrotoxicidade (STOHS; BAGCHI, 1995). De acordo com esses autores, diferenças na solubilidade, absorção, transporte e reatividade química resultarão em diferenças na toxicidade nos humanos (STOHS; BAGCHI, 1995) e, apesar de alguns serem considerados essenciais ao desenvolvimento humano e desempenharem funções vitais (Tabela 10), os limites de tolerância a estes microelementos, de modo geral, é muito baixa.

**Tabela 10.** Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos-traço importantes.

Elemento	Função biológica	Toxicidade relativa <sup>1</sup>		Classificação de risco <sup>3</sup>	
		Plantas <sup>2</sup> mg kg <sup>-1</sup>	Mamíferos	2001 mg kg <sup>-1</sup>	2003
Alumínio (Al)	Pode ativar a glutamato desidrogenase	M (50-200)	B	186	194
Arsênio (As)	Nenhuma conhecida em animais. Constituinte de fosfolípidios em algas e fungos	MA (5-20)	A	1	1
Cádmio (Cd)	Nenhuma conhecida	MA (5-30)	A (acumulativo)	7	7
Cobalto (Co)	Essencial para mamíferos. Co-fator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N <sub>2</sub>	MA (15-50)	M	49	49
Cromo (Cr)	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos	MA (5-30)	Cr <sup>6+</sup> :A Cr <sup>3+</sup> :M	18 76	17 76
Cobre (Cu)	Essencial para todos os organismos. Cofator em enzimas redox e no transporte de O <sub>2</sub>	MA (20-100)	M	129	141
Fluor (F)	Fortalece os dentes em mamíferos	BM (50-500)	M	261	269
Ferro (Fe)	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas e proteínas heme	B (>1.000)	B	-	-
Mercúrio (Hg)	Nenhuma conhecida	A (1-3)	A (acumulativo)	3	3
Manganês (Mn)	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese	BM (300-500)	M	138	131
Molibdênio (Mo)	Essencial para quase todos os organismos. Cofator enzimático na fixação de N <sub>2</sub> e na redução do NO <sub>3</sub>	M (10-50)	M	-	-
Níquel (Ni)	Nenhuma conhecida em mamíferos. Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima uréase	MA (10-100)	M	53	51
Chumbo (Pb)	Nenhuma conhecida	M (30-300)	A	2	2

<sup>1</sup>Letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A).

<sup>2</sup>Números entre parênteses denotam a concentração do elemento no tecido foliar (base seca) que indica toxicidade em plantas que não são nem altamente sensíveis nem tolerantes.

<sup>3</sup>Elementos não classificados não se enquadram na lista de 275 poluentes prioritários ([www.atsdr.cdc.gov/clist.htm#list](http://www.atsdr.cdc.gov/clist.htm#list)).

Fonte: Adaptado de Guilherme et al. (2005).

Alguns metais têm funções principalmente catalíticas no organismo, agindo como grupo prostético em sítios ativos e/ou como cofator para metaloenzimas (MERTZ et al., 1994). Assim, os alvos da ação tóxica são os processos bioquímicos que ocorrem nas células, especificamente as enzimas e/ou membranas de células e organelas. O efeito tóxico do metal envolve, geralmente, interação entre o metal livre\*na forma de íon com o sítio alvo, e sua toxicidade é determinada pela dose nos níveis moleculares/celulares e, assim, fatores como a forma química e capacidade de ligação tornam-se críticos (KLAASEN, 1996).

**Cobalto (Co)** - É um elemento relativamente raro e necessário para a formação da vitamina B12. Estudos experimentais com animais e observações na raça humana têm demonstrado que o Co é bem absorvido pelo trato gastrointestinal e pela via respiratória, sendo a velocidade de absorção, provavelmente, dependente da solubilidade dos compostos deste elemento em meio biológico (ELINDER; FRIBERG, 1986). Do ponto de vista ocupacional, as principais vias de exposição são a respiratória e a dérmica, e de acordo com os relatos de Tolot et al. (1970) e Kusaka et al. (2001), diferentes tipos de reações podem afetar tanto o trato respiratório superior como também a árvore brônquica e o parênquima pulmonar. O efeito no trato respiratório superior ocorre ou como resultado de ação irritativa de partículas contendo Co, ou por intermédio de reação imunológica e pode resultar em asma e fibrose pulmonar intersticial também chamada de doença de metais duros (STEFANIAK, et al., 2007; KUMAR et al., 2005; KELLERER et al., 2000).

**Cobre (Cu)** - É um componente essencial de enzimas como a tirosinase, citocromo oxidase e superóxido dismutase e, apesar de ser um elemento essencial ao ser humano, cujo nível é controlado homeostaticamente, pode tornar-se nocivo pela ingestão em elevada dosagem (CARROLL et al., 2004; FURUKAWA; O'HALLORAN, 2006). A mais conhecida enfermidade decorrente do acúmulo de cobre nos tecidos é a doença de Wilson, um transtorno congênito que se transmite por herança autossômica recessiva, associada, a um defeito no transporte de cobre, com diminuição de ceruloplasmina, provocando um acúmulo patológico deste elemento, principalmente no fígado, cérebro e córnea (WEISS, et al., 2008; BRASILEIRO FILHO et al., 2006). De acordo com Waggoner et al. (1999), o cobre também está associado a doenças neurodegenerativas, como a esclerose e as doenças como síndrome de Menkes e Alzheimer. O excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos SH de muitas proteínas e enzimas sendo, também, associado a outras doenças

como epilepsia, melanoma e artrite reumatoide, bem como à perda de paladar (SARGENTELLI et al., 1996).

Manganês (Mn) - O Mn está presente em metaloproteínas como a piruvato descarboxilase, superóxido dismutase, arginase, dentre outras, além de ser essencial para a fisiologia animal, especialmente na função reprodutora, na formação de ovos e metabolismo de carboidratos e lipídios (BURTON; GUILARTE, 2009; SIQUEIRA, 1984). De um lado, o Mn e seus compostos foram classificados pela International Agency for Research on Câncer (IARC) como pertencente ao grupo D - não carcinógeno humano (ESTADOS UNIDOS, 2008), por outro lado, vários trabalhos ressaltam seus efeitos altamente tóxicos à saúde. Os sintomas dos danos provocados pelo Mn no sistema nervoso central podem ser subclínicos (distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados), início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor), e clínicos (psicose maníaco-depressiva e síndrome que lembra o Parkinsonismo) (BURTON; GUILARTE, 2009). Além de efeitos neurotóxicos, tem-se grande incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia, pelo fato de o trato respiratório ser a principal via de introdução e absorção desse metal nas exposições ocupacionais. No homem, pode causar redução na qualidade do sêmen (MEEKER et al., 2008).

Cromo (Cr) - O Cr é necessário para o metabolismo do colesterol, gordura e glicose onde a toxicidade dos seus compostos varia, pelo menos em parte, por causa das diferentes solubilidades que apresentam. De um modo geral, os compostos hexavalentes ( $Cr^{6+}$ ) são mais solúveis do que os trivalentes ( $Cr^{3+}$ ). O  $Cr^{6+}$  é prontamente absorvido através das membranas celulares, é reduzido a  $Cr^{3+}$  o que leva à liberação de radicais livres que causam alterações no DNA (PATLOLLA et al., 2009; KUMAR et al., 2005). Os principais efeitos incluem corrosão da pele e das mucosas, reações alérgicas e carcinogenicidade (KUMAR et al., 2005; GRANDJEAN, 1998). Segundo a classificação da IARC, a forma  $Cr^{6+}$ , é considerado agente carcinogênico para o homem (grupo 1), sendo que o Cr metálico e o  $Cr^{3+}$  não são classificáveis quanto à sua carcinogenicidade para o homem (grupo 3) (STOUT et al., 2009; IARC, 1990).

Níquel (Ni) - O Ni participa da regulação de lipídeos e síntese de fosfolipídeos (KLASSEN; WATKINS, 2001). É um dos metais mais tóxicos da tabela periódica, estando relacionado a numerosos problemas de saúde, notavelmente nas dermatites de contato (KULIGOWSKI; HALPERIN, 1992;

NIELSEN, 1996). Compostos de partículas de Ni são carcinogênicos e alcançam as células-alvo por fagocitose e liberação intracelular de seus íons. Acredita-se que sua carcinogenicidade esteja relacionada à hipermetilação que causa nos genes supressores de tumor (COSTA, et al., 1994). A maior parte do Ni ingerido é excretada nas fezes, entretanto uma alta porcentagem é absorvida quando o organismo tem deficiência de ferro. No sangue, o Ni é transportado, principalmente, ligado à albumina sérica. Ainda não está bem esclarecida a função do Ni em seres humanos, entretanto, supõe-se que esteja ligado a metaloenzimas específicas como componente estrutural, além de cofator biológico que facilita a absorção intestinal do íon férrico (NIELSEN, 1986).

Cádmio (Cd) - Alguns estudos têm atribuído a ocorrência do câncer de pulmão à exposição a Cd, por via inalatória, enquanto a sua ingestão não se associou à ocorrência de tumores. Segundo classificação da IARC, o Cd é carcinogênico para o homem (grupo 1). Esta classificação baseou-se em estudos efetuados em humanos que demonstraram possível associação entre a exposição ao Cd e o câncer de pulmão (IARC, 1993). Nos seres humanos, após ser absorvido pelas vias digestivas (10% do ingerido) e respiratória (40% do inalado), entra na circulação sanguínea e se deposita no fígado e nos rins, onde permanece por 20-30 anos. Alterações da função renal são indicadas por proteinúria, diminuição da taxa de filtração glomerular e por uma frequência aumentada de litíase renal. Lesões glomerulares só ocorrem em exposições muito intensas ao metal. Os efeitos respiratórios, em resposta à irritação das vias aéreas, incluem bronquite e edema pulmonar grave. Fibrose peribrônquica e enfisema pulmonar também foram observados como resultado de exposição crônica ao Cd, por inalação (BRASILEIRO FILHO et al., 2006; KUMAR et al., 2005). O Cd também está relacionado a danos ao DNA e no homem, diminui a qualidade do sêmen (MEEKER et al., 2008).

Outros elementos são considerados exclusivamente tóxicos, como por exemplo, o Pb, conhecido por induzir várias disfunções em animais de laboratório e humanos: 1) alterando a atividade antioxidante por inibição do grupo funcional SH em muitas enzimas; 2) competindo com o íon cálcio; 3) inibindo enzimas associadas a membranas, como, por exemplo, nucleotidase e as bombas de sódio-potássio, e 4) prejudicando a produção da 1,25-dihidroxitamina D (metabólito ativo da vitamina D) (KUMAR et al., 2005). Os efeitos do Pb na saúde humana dependem da intensidade e duração da exposição, pois é absorvido pelas vias digestiva e respiratória, sendo distribuídos aos tecidos como o muscular, adiposo e nervoso por

meio da circulação. Posteriormente, é levado aos ossos (85%) onde se deposita e de onde volta lentamente à circulação e aos tecidos moles (BRASILEIRO FILHO et al., 2006).

Dependendo do nível de exposição, pode resultar em uma série de efeitos cumulativos no organismo, provocando doença crônica (saturnismo), cujos efeitos tóxicos podem ser exemplificados como hematológicos (anemia), efeitos sobre o sistema nervoso central (encefalopatia saturnina e retardo mental variável, sendo mais comum em crianças, cefaleia e perda de memória em adultos), renais (nefropatia tubular com proteinúria, hematuria), no tubo gastrointestinal (cólica abdominal intensa, com enrijecimento da parede abdominal), mutagenicidade e sobre a reprodução (pode causar infertilidade masculina por alterações testiculares, na mulher, pode causar falha na implantação de óvulos), (BRASILEIRO FILHO et al., 2006; KUMAR et al., 2005; PAOLIELLO; CHASIN, 2001; FISCHBEIN, 1992). A possibilidade de o Pb causar câncer em seres humanos não é bem conhecida. Entretanto, pesquisas revelam que roedores, quando expostos a alta dose do metal, desenvolvem tumores. O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos tem constatado a possibilidade dos acetatos e fosfatos de Pb serem carcinogênicos.

Uma vez que o Cd e o Pb não têm utilidade metabólica conhecida, e que os mesmos têm potencial de se acumular na cadeia alimentar, o interesse no estudo destes elementos tem aumentado. A preocupação é crescente a respeito dos efeitos à saúde humana da ingestão de alimentos contendo estes elementos. Exposição crônica a teores elevados de Cd tem sido ligada a problemas renais e doença óssea (RYAN et al., 1982), enquanto a exposição a Pb está associada a desordens metabólicas e déficits neurológicos em crianças (NRIAGU, 1988).

A preocupação com a transferência de Cd para a cadeia alimentar é consideravelmente maior que a de outros elementos (BERNHARD; LAUWERYS, 1984) em razão de sua alta biodisponibilidade, alta toxicidade e sua retenção no corpo por longo tempo. A dieta humana, e em particular a de vegetarianos, representa a maior fonte de exposição a Cd (SHERLOCK, 1984). Portanto, sua alta mobilidade no sistema solo-planta representa um perigo em potencial para a saúde humana quando seus teores no solo são elevados por adições antropogênicas de naturezas diversas. O elevado conteúdo de Cd determinado em solos poluídos da bacia do Rio Jintsu, no Japão, tem sido relacionado ao desencadeamento de uma doença, conhecida como "Itai-itai", que provoca dores severas nos ossos (TAKEUCHI et al., 1990). Plantações cultivadas nesta área, associadas ao

consumo de água, resultaram em contaminação elevada por Cd na população, a qual atualmente ainda causa disfunção renal tubular seguida de osteoporose

## Legislação

Limites numéricos para contaminantes em fertilizantes têm sido estabelecidos por órgãos reguladores, com base em resultados de avaliações de risco ambiental. Um bom exemplo de limite de elemento-traço em fertilizantes foi estabelecido pelo Departamento de Alimentação e Agricultura da Califórnia (CDFA) (1998), nos Estados Unidos, para As, Cd e Pb. Os limites numéricos derivados deste estudo foram adotados como parte da regulamentação de fertilizantes na Califórnia e outros estados também tomaram ações reguladoras para definir limites para teores desses elementos em fertilizantes (Tabela 11). As agências reguladoras de fertilizantes na Califórnia, Oregon e Washington monitoram os fertilizantes e, via internet, publicam os níveis de substâncias não nutrientes em fertilizantes fontes de macro e micronutrientes, registrados para vendas nos estados. A União Europeia propôs limite de 60 mg Cd kg<sup>-1</sup> por %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em fertilizantes fosfatados para 2006, 40 mg kg<sup>-1</sup> por %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para 2010 e 20 mg kg<sup>-1</sup> por %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para 2015 (OOSTERHUIS, 2000). A Tabela 12 mostra os limites de Cd para fertilizantes fosfatados em países da União Europeia.

**Tabela 11.** Limites numéricos para As e Cd em fertilizantes fosfatados em três estados americanos.

Estados	As	Cd
Washington*	0.33 kg ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>	0.089 kg ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>
Califórnia	2 mg kg <sup>-1</sup> por % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 mg kg <sup>-1</sup> por % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Oregon	9 mg kg <sup>-1</sup> por % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.5 mg kg <sup>-1</sup> por % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

\*Baseado em padrões canadenses em 45 anos de adições cumulativas.

Fonte: Chen (2005).

**Tabela 12.** Limites de teores de Cádmio em fertilizantes fosfatados em países da União Europeia.

Pais	Concentração Máxima Permitida (mg kg <sup>-1</sup> de Cd por % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Áustria	75
Bélgica	90
Dinamarca	47
Finlândia	21,5
Alemanha	40-90
Suécia	43
Portugal	40-70

Fonte: Oosterhuis (2000).

O uso desses produtos pode aumentar a concentração de elementos-traço nos solos, tornando-os disponíveis para as plantas, principalmente em solos ácidos, com sua eventual transferência para a cadeia alimentar. É importante conhecer a proporção dessas transferências e quanto representam para a saúde humana e de animais a fim de evitar uma eventual acumulação excessiva nos sistemas vitais (MALAVOLTA, 1994).

A concentração de elementos-traço nas rochas fosfáticas nacionais e importadas comercializadas no Brasil deve ser determinada, bem como a sua fitodisponibilidade em solos brasileiros, a fim de gerar um banco de dados que ajude no desenvolvimento de um regulamento de aplicação das rochas fosfáticas.

Os elementos As, Cd, Se, Mo, vanádio (V) e U estão em maior concentração na maioria dos depósitos de rochas fosfatadas, em relação à média para a crosta terrestre ou solo, e grande proporção destes elementos permanece nos fertilizantes fosfatados processados (RAVEN; LOEPPERT, 1997). Por exemplo, a concentração de Cd na rocha fosfatada varia num intervalo que pode ir de zero a um valor excessivo de 500 mg kg<sup>-1</sup> (McLAUGHLIN et al., 1996).

No Brasil, em 2006, o Ministério da Agricultura, com objetivo de reduzir os riscos de contaminação do solo e transferência para a cadeia alimentar de elementos-traço tóxicos pelo uso de fertilizantes, corretivos e resíduos industriais, baixou a Instrução Normativa SDA n<sup>o</sup> 27. Esta, definiu limites máximos admitidos em fertilizantes minerais (Tabelas 13, 14, 15 e 16).

**Tabela 13.** Limites máximos de elementos-traço tóxicos (metais pesados) admitidos em fertilizantes minerais que contenham P, micronutrientes isolados e em mistura com os demais nutrientes

Metal	Valor admitido (mg kg <sup>-1</sup> ) por ponto percentual (%) de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e por ponto percentual (%) da somatória de micronutrientes		Valor máximo admitido (mg kg <sup>-1</sup> ) na massa total do fertilizante *	
	Coluna A	Coluna B	Coluna C	Coluna D
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Somatório da garantia de micronutrientes	Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes	Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes
As	2,00	500,00	250,00	4.000,00
Cd	4,00	15,00	57,00	450,00
Pb	20,00	75,00	1.000,00	10.000,00
Cr	40,00	500,00	-	-
Hg	0,05	10,00	-	-

Fonte: Brasil (2006).

Para os fertilizantes minerais fornecedores exclusivos de micronutrientes e de macronutrientes secundários, o valor máximo permissível do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B da Tabela 13. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna D.

Os fertilizantes mistos e complexos que contém P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e micronutrientes, o valor máximo permitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B, somado ao valor obtido pela multiplicação do maior percentual de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, garantido ou declarado pelo valor da coluna A. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C. Para os fertilizantes mistos e complexos que contenham nitrogênio e/ou potássio e micronutrientes, sem garantia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela

multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B, somado ao valor definido no Anexo II da Instrução normativa no. 27 (Tabela 14). O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C.

**Tabela 14.** Limites máximos de elementos-traço tóxicos (metais pesados) admitidos para os fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os com até 5 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e para os demais não especificados na Tabela 13.

Metal	Valor máximo admitido (mg kg <sup>-1</sup> ) na massa total do fertilizante
As	10,00
Cd	20,00
Pb	100,00
Cr	200,00
Hg	0,20

Fonte: Brasil (2006).

**Tabela 15.** Limites máximos de elementos-traço tóxicos (metais pesados) admitidos em corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e para silicato de cálcio, silicato de magnésio, carbonato de cálcio e magnésio e escória silicatada.

Metal	Valor máximo admitido (mg kg <sup>-1</sup> )
Cd	20,00
Pb	1000,00

Fonte: Brasil (2006).

**Tabela 16.** Limites máximos de elementos-traço tóxicos (metais pesados) admitidos em substratos para plantas e condicionadores de solo.

Metal	Valor máximo admitido (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
As	20,00
Cd	8,00
Pb	300,00
Cr	500,00
Hg	2,50
Ni	175,00
Se	80,00

Fonte: Brasil (2006).

**Tabela 17.** Limites máximos de elementos-traço tóxicos (metais pesados) admitidos em fertilizantes orgânicos.

Metal	Valor máximo admitido (mg kg <sup>-1</sup> )
As	20,00
Cd	3,00
Pb	150,00
Cr	200,00
Hg	1,00
Ni	70,00
Se	80,00

Fonte: Brasil (2006).

## Considerações finais

O uso de fertilizantes na agricultura é muito importante para assegurar a produção de alimentos em quantidades suficientes para atender a demanda da população brasileira, todavia, faz-se necessário um adequado controle da sua qualidade, principalmente no que diz respeito a presença de metais pesados.

Apesar da normatização dos teores máximos de elementos-traço tóxicos permitidos nos fertilizantes comercializados no Brasil está sendo aprimorada, há necessidade de se intensificar as pesquisas para gerar mais informações sobre a concentração dos metais avaliados nesses

fertilizantes. Além disso, ainda não se têm definidos claramente os valores máximos de metais pesados permitidos para os solos, bem como estudos que definam coeficientes de transferência e mobilidade desses elementos no sistema solo-planta, nas nossas condições edafoclimáticas. Estes coeficientes auxiliariam nos processos de avaliação do risco potencial do uso desses fertilizantes para a saúde, decorrente da presença de contaminantes, pois nessas avaliações todas são consideradas vias pelas quais as pessoas podem ser expostas aos contaminantes (ingestão involuntária do produto ou do solo contaminado, contato epidérmico, cadeia alimentar, dentre outros), e uma significativa parte deste estudo refere-se à absorção de metais pelas culturas, expressa pelo coeficiente de transferência (Tc), e a relação entre concentração de metal na planta e a concentração do metal no solo.

Assim, para aprimoramento das normas brasileiras, faz-se necessário, além do incentivo ao desenvolvimento dos estudos anteriormente citados, a realização do monitoramento contínuo de teores de contaminantes nos insumos, no solo e nas plantas, interpretados e discutidos à luz do conhecimento científico.

## Referências bibliográficas

ABREU JÚNIOR, C. H.; MURAOKA, T.; LAVORANTE, A. F.; ALVAREZ V., F. C. Condutividade elétrica, reação do solo e acidez potencial em solos adubados com composto de lixo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 24, p. 635-647, 2000.

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, D. C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B. van, ANDRADE, J. C. de, CANTARELLA, H., QUAGGIO, J. A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 240-250

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

ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: CURTI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J.

M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2003. v. 3, p. 291-334.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

ALVES, R. N. **Avaliação de um fosfato natural e termofosfatos quanto aos teores totais de metais pesados e à disponibilidade de micronutrientes**. 2003. 35 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química de metais pesados no solo. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: aplicações**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. p. 249-312.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARROS, N. F.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F. Efeito de um resíduo da indústria de Zn sobre a química de amostras de solo e plantas de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 20, p. 271-276, 1996.

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, MG, v. 16, p. 271-276, 1992.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. de. Formas químicas de zinco e sua absorção por plantas de milho cultivadas em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG v. 18, n. 2, p. 313-320, 1994.

ANDREWS, P.; TOWN, R. M.; HEDLEY, M. J.; LOGANATHAN, P. Measurement of plant available cadmium in New Zealand soils. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 34, p. 441-452. 1996.

ARTAXO, P.; CAMPOS, R. C.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNANDEZ-JIMENEZ, M. T.; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace elements measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**, New York, v. 34, p. 4085-4096, 2000.

BENAVIDES, M. P.; GALLEGO, S. M.; TOMARO, M. L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Piracicaba, v. 17, n. 1, p. 21-34, 2005.



BERNHARD, A.; LAUWERYS, R. Cadmium in the human population. **CMLS: Cellular and Molecular Life Sciences Experientia**, Basel, v. 40, n. 2, p. 143-152, 1984.

BORDAJANDI, L. R.; GÓMEZ, G.; ABAD, E.; RIVERA, J.; FERNÁNDEZ-BASTON, M. M.; BLASCO, J.; GONZÁLEZ, J. Survey of persistent organochlorine contaminants (PcBs, PCDD/FS and PAHS), heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb and Hg), and arsenic in food samples from Huelva (Spain): levels and health implications. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, p. 992-1001, 2004.

BRAGA, D. F.; SALVIANO, A. M.; DUDA, G. P.; HOLANDA, J. S. de; SANTOS, G. C. dos; OLIVEIRA, D. S. Isotermas de adsorção de langmuir para cádmio em solos do Rio Grande do Norte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Solos, sustentabilidade e qualidade ambiental: anais**. Recife: SBCS, Embrapa Solos-UEP Recife, UFRPE, 2005.1 CD-ROM.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa SDA nº 27, de 5 de junho de 2006. Trata das concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 9 jun. 2006. Seção 1, p. 15-16.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 53, 18 de mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

BRASILEIRO FILHO, G.; PITELLA, J. E. H.; PEREIRA, F. E. L.; BAMBIRRA, E. A.; BARBOSA, A. J. A. **Bogliolo patologia**. 7. ed. Rio de Janeiro. Guanabara Koogan, 2006. 1492 p.

BURTON, N. C.; GUILARTE, T. R. Manganese neurotoxicity: lessons learned from longitudinal studies in nonhuman primates. **Environmental Health Perspectives**, Cary, v. 117, p. 325-32, 2009.

CALDAS, E. D.; MACHADO, L. L. Cadmiun, mercury and lead in medicinal herbs in Brazil. **Food Chemical and Toxicology**, Oxford, v. 42, p. 599-603, 2004.

CAMARGO, M. S.; ANJOS, A. R. M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. Adução fosfatada e metais pesados em latossolo cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n. 3, p. 513-518, jul./set. 2000.

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

CAMELO, L. G. L.; MIGUEZ, S. R.; MARBÁN, L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. **The Science of the Total Environment**, New York, v. 204, p. 245-250, 1997.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N. da; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, Brasília, DF, v. 40, n. 4, p. 361-367, abr. 2005.

CANET, R.; POMARES, F.; TARAZONA, F. Chemical extractability and availability of heavy metals after seven years application of organic wastes to a citrus soil. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 13, n. 3, p. 117-121, 1997.

CALIFORNIA DEPARTMENT OF FOOD AND AGRICULTURE AND THE HEAVY METAL TASK FORCE. **Development of risk-based concentrations for arsenic, cadmium, and lead in inorganic commercial fertilizers**. Sacramento: Foster Wheeler Environmental Corporation, 1998. 300 p.

CHEN, W. **Modeling trace element mass balance in cropland soils**. 2005. 252 p. Thesis (PhD in Environmental Sciences) - California University, Riverside.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (SP). **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2005. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acesso em: 12 ago. 2007.

CORNU, S.; NEAL, C.; AMBROSI, J. P.; WHITEHEAD, P.; NEAL, M.; SIGOLO, J.; VACHIER, P. The environment impact of heavy metals from

sewage sludge in ferrasols (São Paulo, Brazil). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 271, p. 27-48, 2001.

COSTA, M.; SALNIKOW, K.; COSENTINO, S.; KLEIN, C. B.; HUANG, X.; ZHUANG, Z.. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 102, p. 127-130, 1994.

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

DELAPORTE, R. H.; GUZEN, K. P.; TAKEMURA, O. S.; MELLO, J. C. P. Estudo mineral das espécies vegetais *Alternanthera brasiliana* (L.) Kuntze e *Bouchea fl uminensis* (Vell) Mold. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, João Pessoa, v. 15, n. 2, p. 133-136, 2005.

EGREJA FILHO, F. B. **Avaliação da ocorrência e distribuição química de metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano**. 1993. 174 f. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

ELINDER, C. G.; FRIBERG, I. Cobalt. In: NORDBERG, G.; FOWLER, B.; NORDBERG, M. FRIBERG, L. (Ed.). **Handbook on the toxicology of metals**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1986. cap. 9, p. 68-78.

ELLIOT, A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 15, p. 214-217, 1986.

ESSINGTON, M. E.; MATTIGOD, S. V. Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 55, p. 350-356, 1991.

ESTADOS UNIDOS. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for manganese**. Atlanta, 2008. 539 p.

FERNANDES, R. B. A.; LUZ, W. V.; FONTES, M. P. F.; FONTES, L. E. F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, p. 81-93, 2007.

FISCHBEIN, A. Occupational and environmental lead exposure. In: ROM, W. N (Ed.). **Environmental and occupational medicine**. 2. ed. Boston: Little Brown, 1992. p. 735-758.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, p. 589-608, 2006.

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**, Prague, v. 45, p. 91-97. 2002.

FOY, C. D.; CHANEY, R. L.; WHITE, M. C. The physiology of metal toxicity in plants. **Annual Review of Plant Physiology**, Palo Alto, v. 29, p. 11-566. 1978.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; PESSOA, A. C. S. dos. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em argissolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Piracicaba, v. 3, p. 19-23, 2002.

GRANDJEAN, P. Health significance of metal exposures. In: WALLACE, R. B.; DOEBBELING, B. M. (Ed.). **Maxcy-Rosenau-Last public health and preventive medicine**. 14 ed. Norwalk: Appleton & Lange, 1998. p. 494-497.

GROPPA, M. D.; TOMARO, M. L.; BENAVIDES, M. P. Polyamines as protectors against cadmium or copper-induced oxidative damage in sunflower leaf discs. **Plant Science**, Limerick, v. 161, p. 481-488. 2001.

GUERREIRO, C. R.; VASSILIEFF, I. **1º Relatório da avaliação do impacto na saúde dos moradores do Recanto dos Pássaros, referente a contaminação ambiental do antigo site Shell – Química, Município de Paulínia - SP – BR**. Paulínia: Secretária de Saúde de Paulínia: ACPO, 2001, 30 p. Disponível em: <[http://www.acpo.org.br/inf\\_atualizadas/2001/pag\\_e\\_pdf/SSPaulinia.htm](http://www.acpo.org.br/inf_atualizadas/2001/pag_e_pdf/SSPaulinia.htm)>. Acesso em: 15 out 2009.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M.; MARCHI, G. Elementos traços em solos e ambientes aquáticos. In: NOVAIS, R. F. de; ALVAREZ VENEGAS, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: SBSCS, 2005. v. 4, p. 345-390.

HALL, J. L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. **Journal of Experimental Botany**, London, v. 53, p. 1-11, 2002.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P. M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998. p. 45-84. (SSSA Special Publication, 52).

HUANG, J. W.; CUNNINGHAM, S. D. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. **New Phytologist**, Oxford, v. 134, n. 1, p. 75-84, 1996.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry**. Lyon, 1993. 453 p. (IARC. Monographs, 48). Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol58/mono58.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2010.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Chromium, nickel and welding**: summary of data reported and evaluation. Lyon, 1990. 36 p. (IARC. Monographs, 49). 1990. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/volume49.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2010.

JEEVAN, R. K.; SHANTARAM, M. V. Effect of urban solid wastes on dry matter yield, uptake of micronutrients and heavy metals by maize plants. **Journal of Environmental Biology**, Muzaffarnagar, v. 17, n. 1, p. 25-32, 1996.

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

KANNAMKUMARATH, S. S.; WUILLOUD, R. G.; CARUSO, J. A. Studies of various elements of nutritional and toxicological interest associated with different molecular weight fractions in Brazil nuts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, p. 5773-5780, 2004.

KELLERER, P.; PACHECO, K.; NEWMAN, L. S. Inorganic dust pneumonias: the metal-related parenchymal disorders. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 108, p. 685-696, aug. 2000. Supplement 4.

KELLER, A.; STEIGER, B. V.; ZEE, S. E. A. T. van der; SCHULIN, R. A. Stochastic empirical model for regional heavy-metal balances in agroecosystems. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 1976-1989, 2001.

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG: SBCS: UFV, 1996. p. 823-836.

KLAASEN, C. D. (Ed.). **Casarett and Doull's toxicology**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1996.

KLASSEN, C. D.; WATKINS, J. B. **Toxicologia: a ciência básica dos tóxicos de Casarett e Doull**. 5. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 2001. 864 p.

KLOKE, A.; SANERBECK, D. R.; VETTER, H. The contamination of plants and soil with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chain, In: NRIAGU, J. O. (Ed.). **Changing metal cycles in human health**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. p. 113-141.

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M. A. Metal contents of phosphate rocks. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 17/18, p. 2871-2882, 1994.

KRUPA, Z.; SIEDLECKA, A.; MAKSYMIEC, W.; BASZYNSKI, Y. T. In vivo response of photosynthetic apparatus of *Phaseolus vulgaris* L. to nickel toxicity. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v. 142, p. 664-668, 1993.

KULIGOWSKI, J., HALPERIN, K.M. Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 23, n. 2, p. 211-215, 1992.

KUMAR, V.; ABBAS, A. K.; FAUSTO, N. **Robbins e Cotran patologia estrutural e funcional**. 7. ed. Rio de Janeiro: W. B. Saunders, 2005.

KUSAKA, Y.; SATO, K.; SUGANUMA, N.; HOSODA, Y. Metal-induced lung disease: lessons from Japan's experience. **Journal of Occupational Health**, Tokyo, v. 43, p. 1-23, 2001.

LAHOUTI, M.; PETERSON, P. J. Chromium accumulation and distribution in crop plants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 30, p. 136-142, 1979.

LANGENBACH, T.; SARPA, M. Teor de cádmio nos fertilizantes fosfatados brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 9, p. 179-181, 1985.

LI, Y.; WANG, H. X.; WU, Y. S. Effects of cadmium and iron, and their complex pollution on some physiological indicators in tobacco leaves. **Acta Ecologica Sinica**, Beijing, v. 12, p. 147-154, 1992.

LIMA, G. J. E. O. **Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do Noroeste de Minas Gerais**. 2001. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

LIU, C. L.; WANG, Y. P. Effect of nickel contamination in different soils on the growth of crops. **Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society**, Taipei, v. 31, p. 172-182, 1993.

LOGANATHAN, P.; MACKAY, A. D.; LEE, J.; HEDLEY, M. J. Cadmium distribution in hill pastures as influenced by 20 years of phosphate fertilizer application and sheep grazing. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 33, p. 859-871, 1995.

LOPES, M. F. G.; ALMEIDA, M. M. B.; NOGUEIRA, C. M. D.; MORAIS, N. M. T.; MAGALHÃES, C. E. C. Estudo mineral de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Curitiba, v. 12, p. 115-116. 2002. Suplemento 1.

MACARI, P. A. T.; SOUSA, R. R.; CRESPO, M. L. L.; MARTINS, P. A.; VIEIRA, J. D. D.; VELOSA, A. C.; FÁVERO, O.; GOMES, E. P. C. Comparação entre os metais presentes em *Croton floribundus* Spreng. e *Baccharis dracunculifolia* DC. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Curitiba, v. 12, p. 76-77, 2002. Suplemento 1.

MAGALHÃES, V. F.; PFEIFFER, W. C. Arsenic concentration in sediments near a metallurgical plant (Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Journal of Geochemical Exploration**, Philadelphia, v. 52, p. 175-181, 1995.

MAIGA, A.; DIALLO, D.; BYE, R.; PAULSEN, B. S. Determination of some toxic and essential metal ions in medicinal and edible plants from Mali. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, p. 2316-2321, 2005.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MARQUES, M. O. Os Metais pesados e o uso de bio-sólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M. T.; CAMPARINI, J. B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. (Ed.). **Bio-sólidos na agricultura**. 2. ed. São Paulo: ABES, 2002. p. 365-402

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MARTINES, A. M. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo**. 2005. 62 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

MARTINEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollution**, London, v. 107, n. 1, p. 153-158, 2000.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em**

**diferentes valores de pH**. 1994. 197 f. Tese (Livre-Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba.

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

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

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

McLAUGHLIN, M. J.; SINGH, B. R. **Cadmium in soils and plants: developments in plant and soil sciences**. London: Kluwer Academic, 1999. 271 p.

MCLAUGHLIN, M. J.; TILLER K. G.; NAIDU R.; STEVENS D. P. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. **Australian Journal Soil Research**, Victoria, v. 34, n. 1, p. 1-54, 1996.

MEEKER, J. D.; ROSSANO, M. G.; PROTAS, B.; DIAMOND, M. P.; PUSCHECK, E.; DALY, D.; PANETH, N.; WIRTH, J. J. Cadmium, lead, and other metals in relation to semen quality: human evidence for molybdenum as a male reproductive toxicant. **Environmental Health Perspectives**, Cary, v. 116, p. 1473-1479, 2008.

MELO, R. F.; DIAS, L. E.; MELLO, J. W. V.; OLIVEIRA, J. A. Potencial de quatro espécies herbáceas forrageiras para fitorremediação de solo contaminado por arsênio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 33, p. 455-465, 2009.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; MEDEIROS, A. D. L.; LIMA, J. A. G.; AMORIM, L. B. de; NASCIMENTO, C. W. A. Influência do tempo de cultivo no acúmulo de metais pesados em um Cambissolo Háplico Ta Eutrófico Típico cultivado com melão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Conquistas e desafios da ciência do solo brasileira: anais**. Porto Alegre: SBSCS, 2007 1 CD-ROM.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 4, p. 328-332, 2006.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4. ed. Bern: International Potash Institute, 2001. 849 p.

MERTZ, W.; ABERNATHY, C. O.; OLINS, S. S. (Ed.). **Risk assessment of essential elements**. Washington: ILSI Press, 1994.

MORTVEDT, J. J. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 16, p. 137-142, 1987.

NASCIMENTO, C. W. A. do. **Dessorção extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos**. 2001. 60 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

NIELSEN, F. H. Nickel. In: MERTZ, W. (Ed.). **Trace elements in human and animal nutrition**. 5. ed. San Diego : Academic Press, 1986. v. 1, p. 245-273.

NIELSEN, F. H. Other trace elements. In: ZIEGLER, E. E.; FILER JÚNIOR, L. J. (Ed.). **Present knowledge in nutrition**. 7. ed. Washington, DC: ILSI Press, 1996. p. 353-377.

NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning?. **Environmental Pollution**, Kidlington, v. 50, p. 139-161, 1988.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. **Nature**, London, v. 333, n. 6169, p. 134-139, 1988.

NWOSU, J. U.; HARDING, A. K.; LINDER, U. Cadmium and lead uptake by edible crops grown in a silt loam soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 54, p. 570-578, 1995.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de "resíduo orgânico" e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba.

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, 1994b.

OLIVEIRA, J. A.; OLIVA, M. A.; CAMBRAIA, J.; ALVAREZ V. A. Absorption, accumulation and distribution of cadmium by two soybeans CVS. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Londrina, v. 6, p. 91-95, 1994a.

OLIVEIRA, J. A. de; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, C. P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Londrina, v. 13, n. 3, p. 329-341, 2001.

OLSEN, S. R. Interacciones de los micronutrientes. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (Ed.). **Micronutrientes en agricultura**. México: AGT, 1983. p. 267-290.

OOSTERHUIS, F. H.; BROUWER, F. M.; WIJNANTS, H. J. **A possible EU wide charge on cadmium in phosphate fertilizers: economic and environmental implications**. Amsterdam: Institute for Environmental Studies, 2000. 75 p. (Report Number, E-00/02). Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/enveco/taxation/pdf/cadium.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2009.

PAGE, A. L.; BINGHAM, F. T.; NELSON, C. Cadmium absorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 1, p. 288-291, 1972.

PAIVA, H. N. **Toxidez de Cd, Ni, Pb e Zn em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.)**. 2000. 283 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

PAIVA, V. F. L.; SALVIANO, A. M.; DUDA, G. P.; HOLANDA, J. S. de; BRAGA, D. F.; SANTOS, G. C. dos. Isotermas de adsorção para Cu, Zn e Ni em um latossolo vermelho-amarelo do Rio Grande do Norte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Solos, sustentabilidade e qualidade ambiental: anais**. Recife: SBCS: Embrapa Solos/UEP Recife: UFRPE, 2005.1 CD-ROM.

PALMIERI, R. M.; LA PERA, L.; DI BELLA, G.; DUGO, G. Simultaneous determination of Cd (II), Cu (II), Pb (II) and Zn (II) by derivative stripping chronopotentiometry in *Pittosporum tobira* leaves: a measurement of local atmospheric pollution in Messina (Sicily, Italy). **Chemosphere**, Bethesda, v. 59, n 8, p. 1161-1168, 2005.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. 150 p.

PATLOLLA, A. K.; BARNES, C.; HACKETT, D.; TCHOUNWOU, P. B. Potassium dichromate induced cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress in human liver carcinoma (HepG2) cells. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 6, p. 643-653, 2009.

PICCINI, D. F.; MALAVOLTA, E. Effect of nickel on two common bean cultivars. **Journal of Plant Nutrition**, Athens, v. 15, p. 2343-2350, 1992.

PRASAD, M. N. V. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 35, p. 525-545, 1995.

PROCHNOW, L. I.; PLESE, L. M.; ABREU, M. F. Bioavailability of cadmium contained in single superphosphates produced from different Brazilian raw materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, p. 283-294, 2001.

PUSHINIK, J. C.; MILLER, G. W.; MANWARING, J. H. The role of iron in higher plant chlorophyll biosynthesis, maintenance and chloroplast biogenesis. **Journal of Plant Nutrition**, Athens, v. 7, p. 1-5, 1984.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, 2000.

RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H. Heavy metals in the environment: trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 55, p. 1-557, 1997.

ROOT, A. R.; MILLER, R. J.; KOEPPE, D. E. Uptake of cadmium - its toxicity and effect on the iron ratio in hidroponically grown corn. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 4, p. 473-476, 1975.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant-systems**. New York: John Wiley, 1994. 469 p.

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

SABEY, B. R. The use of sewage as a fertilizer. In: BEWICK, M. W. **Handbook of organic waste conversion**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1980. p. 72-107.

SALVIANO, A. M.; DUDA, G. P.; LIMA, J. A. G.; HOLANDA, J. S. de; AMORIM, L. B.; PAZ, K. K. R. da. Teores de metais pesados na água subterrânea utilizada para irrigação no município de Baraúna-RN. In: CONGRESSO NACIONAL DE IRRIGAÇÃO E DRENAGEM, 15.; SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE USO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA AGRICULTURA IRRIGADA, 2005, Teresina. **Anais...** Teresina: ABID; Governo do Estado do Piauí; Embrapa meio Norte; DNOCS; CODEVASF, 2005a. 1 CD-ROM.

SALVIANO, A. M.; FONTES, R. L. F.; PEREIRA, J. M.; NOGUEIRA, C. P. A. Doses de cádmio no crescimento e na quantidade de clorofila em duas

cultivares de fumo cultivadas em solução nutritiva. **Caatinga**, Mossoró, v. 18, n. 1, p. 6-12, 2005b.

SANDALIO, L. M.; DALURZO, H. C.; GOMEZ, M.; ROMERO-PUERTAS, M. C.; RÍO, L. A. del. Cadmium-induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. **Journal of Experimental Botany**, London, v. 52, n. 364, p. 2115-2126, 2001.

SANITÁ DI TOPPI, L.; GABBRIELLI, R. Response to cadmium in higher plants. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 41, p. 105-130, 1999.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SENESI, G. S.; BALDASSARRE, G.; SENESI, N.; RADINA, B. Trace elements inputs into soils by anthropogenic activities and implications for humans health. **Chemosphere**, Bethesda, v. 39, n. 2, p. 343-377, 1999.

SHARPLEY, A. N.; MENZEL, R. G. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. **Advances in Agronomy**, New York, v. 41, p. 297-324, 1987.

SHERLOCK, J. Cadmium in foods and the diet. **Experientia**, Basel, v. 40, p. 152-156, 1984.

SHUMAN, L. M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. **Communications in Soil Science and Plant Analansis**, Philadelphia, v. 29, p. 2939-2952, 1998.

SIEDLECKA, A.; KRUPA, Z. Interaction between cadmium and iron and its effects on photo-synthetic capacity of primary leaves of *Phaseolus vulgaris*. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 34, p. 833-841, 1996.

SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; CHANG, A. C. Uptake of trace elements by soybean in typic quartzipsamment soil treated with different phosphorous fertilizers in Brazil. In: BANUELOS, G. S.; LIN, Z. Q. (Org.). **Development and uses of biofortified agricultural products**. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 253-264.

SILVA, R. C. A.; ARAÚJO, M. T. Contaminação da água do manancial subterrâneo por metais pesados, em áreas urbanas de Feira de Santana – Bahia - Brasil, 2000. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y-AMBIENTAL, 28., 2002, Cancún, México. **Anais...Cancún**. AIDIS, 2002. 1 CD-ROM.

- SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; GUILHERME, L. R. G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, p. 793-806, 2003.
- SIMS, J. T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 50, p. 367-373, 1986.
- SIQUEIRA, M. E. P. B. **Avaliação do ácido homovanílico urinário e da adenosina desaminase plasmática como índice de exposição ocupacional ao manganês**. 1984. 243 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SOARES, C. R. F. S. **Toxidez de zinco, cobre, cádmio e chumbo para o eucalipto em solução nutritiva**. 1999. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- SOARES, F.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, p. 535-542, 2002.
- SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C. Trace metal chemistry in arid-zone field soil amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 260-264, 1982.
- STEFANIAK, A. B.; DAY, G. A.; HARVEY, C. J.; LEONARD, S. S.; SCHWEGLER-BERRY, D. E.; CHIPERA, S. J.; SAHAKIAN, N. M.; CHISHOLM, W. P. Characteristics of dusts encountered during the production of cemented tungsten carbides. **Industrial Health**, Saitama, v. 45, p.793-803, 2007.
- STOHS, S. J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 18, p. 321-336, 1995.
- STOKER, N. S.; SEAGER, S. L. **Química ambiental contaminación del aire y del agua**. Barcelona: BLUME, 1981. 320 p.
- STOUT, M. D.; HERBERT, R. A.; KISSLING, G. E.; COLLINS, B. J.; TRAVLOS, G. S.; WITT, K. L.; MELNICK, R. L.; ABDO, K. M.; MALARKEY, D. E.; HOOTH, M. J. Hexavalent chromium is carcinogenic to F344/N rats and B6C3F1 mice after chronic oral exposure. **Environmental Health Perspectives**, Cary, v. 117, p. 716-22, 2009.
- TAKEUCHI, T.; NAKANO, Y.; AOKI, A.; OHMORI, S.; KASUYA, M. Elemental concentrations in hair of inhabitants of a cadmium contaminated area. In: JIAN'AN, T.; PETERSON, P. J.; RIBANG, L.; WUYI, W. **Environmental life elements and health**. Beijing: Science Press, 1990. p. 253-259.
- TOLOT, F.; GIRARD, R.; DORTIT, G.; TABOURIN, G.; GALY, P.; BOURRET, J. Manifestations pulmonaires des métaux durs. Troubles irritatifs (enquête et observations cliniques). **Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement**, Paris, v. 31, p. 453-470, 1970.
- TYLER G.; PAHLSSON, A. M.; BENGTSSON, G.; BAATH, É.; TRANVIK, L. Heavy metal ecology and terrestrial plants, microorganisms and invertebrates: a review. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 47, p.189-2150, 1989.
- VAN ASSCHE, F.; CLIJSTERS, H. Effects of metals on enzyme activity in plants. **Plant, Cell and Environment**, Oxford, v. 13, p. 195-206, 1990.
- WAGGONER, D. J.; BARTNIKAS, T. B.; GITLIN, J. D. The role of copper in neurodegenerative disease. **Neurobiology of Disease**, San Diego, v. 6, p. 221-230, 1999.
- WAUCHOPE, R. D. Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. In: LEDERER, W. H.; FENSTERHEIM, R. J. (Ed.). **Arsenic: industrial, biomedical, environmental perspectives**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983. p. 348-374
- WEISS, K. H.; LOZOYA, J. C.; TUMA, S.; GOTTHARD, D.; REICHERT, J.; EHEHALT, R.; STREML, W.; FÜLLEKRUG, J. Copper-induced translocation of the Wilson disease protein ATP7B independent of Murr1/COMMD1 and Rab7. **American Journal of Pathology**, Hagerstown, v. 173, p. 1783-94, 2008.
- WILCKE, W.; LIFIENFEIN, J.; LIMA, S. C.; ZECH, W. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 162, p. 539-548, 1999.
- WONG, M. K.; CHUAN, G. K.; KOH, L. L. The uptake of cadmium by *Brassica chinensis* and its effect on plant zinc and iron distribution. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 24, p.189-195, 1984.
- YANG, X.; BALIGAR, V. C.; MARTENS, D. C. L.; 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.
- ZEISE, L.; WILSON, R.; CROUCH, E. A. C. Dose-response relationships for carcinogens: a review. **Environmental Health Perspectives**, Cary, v. 73, p. 259-308, 1987.