

CARACTERIZAÇÃO MULTIELEMENTAR DE INSUMOS AGRÍCOLAS, EM SISTEMA INTENSIVO DE PRODUÇÃO ANIMAL, PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Odo Primavesi^{1,3}

Ricardo Marcelo Piasentim²

Maria José Aguirre Armelin²

Ana Cândida Primavesi¹

RESUMO

São apresentados os resultados analíticos multielementares de insumos, como calcários, fertilizantes minerais e ração concentrada, utilizados em sistema intensivo de produção de leite bovino a pasto, empregando a técnica de análise por ativação com neutrons instrumental (AANI), seguida pela espectrometria de radiação gama. Foram analisados 26 elementos, alguns dos quais, devido ao volume utilizado dos insumos, apresentam potencial elevado de interferência nos processos produtivos, sugerindo necessidade de monitoramento freqüente. A técnica de AANI mostrou ter grande potencial para controle de qualidade de insumos.

Palavras-chave: Insumos agrícolas, análise multielementar, ativação com nêutrons.

1. Embrapa Pecuária Sudeste, CP 339, CEP 13560-970, São Carlos, SP, odo@cnpse.embrapa.br;

2. Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP, CP 11.049, CEP 05422-970, São Paulo, SP, marmelin@curiango.ipen.br;

3. Bolsista do CNPq.

ABSTRACT

MULTIELEMENTAL CHARACTERIZATION OF AGRICULTURAL INPUTS IN INTENSIVE ANIMAL PRODUCTION SYSTEM BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Multielemental characterization of inputs of on pasture intensive dairy production system, like limestone, mineral fertilizer and complete ration, were performed with the instrumental neutron activation analysis technic (INAA), followed by gama ray spectrometry. Twenty six elements were analised, some of which, because of the amount of input used, present high interference potencial in production processes, suggesting a frequent monitoring need. The INAA technic presents potential for input quality control.

Key words: Agricultural inputs, multielemental analysis, neutron activation.

INTRODUÇÃO

Com o advento da globalização, em que os produtos agrícolas gerados necessitam ser mais competitivos, ocorre a necessidade de maior conhecimento e controle das características químicas dos recursos gerenciados, com a finalidade de otimizar seu uso e o processo de produção, evitando excessos ou deficiências. Dentre os recursos estão os insumos, como corretivos de acidez do solo, fertilizantes minerais e alimentos para os animais, e que devem ser administrados de forma controlada. Isso, tanto para atender a demanda por uma agricultura de precisão, como para evitar que em sistemas intensivos de produção, que requerem uso mais intenso de insumos, leve a acúmulos indesejados e talvez prejudiciais de elementos minerais, que normalmente constituem impurezas destes insumos.

A caracterização química dos insumos, normalmente restringe-se aos nutrientes essenciais (N, P, K, Ca, Mg, S, Zn, B, Cu, Fe, Mn e outros) para a nutrição de plantas e animais, e eventualmente é ampliada

para os denominados elementos tóxicos para vegetais (As, Br, Cr, Cd, Hg, Pb e outros)(Amaral Sobrinho *et al.*, 1992; Cravo *et al.*, 1998), que podem estar em fertilizantes e corretivos ou em resíduos industriais e urbanos destinados à comporem fertilizantes para uso agrícola ou destinados à reciclagem em atividades agrícolas.

Desde os anos 70, porém, existem estudos procurando avaliar o efeito de diferentes elementos minerais na cadeia solo-planta-animal-homem, sendo atualmente muitos os trabalhos que tentam rastrear, por meio da análise multielementar, os chamados "ultra-micronutrientes" que poderão beneficiar ou trazer danos à saúde animal e humana, dependendo de sua concentração nos alimentos e o teor ingerido. Assim, o lantânio e os lantanídeos podem alterar a conformação estrutural do DNA (Tajmair-Riahi *et al.*, 1993) ou interferir negativamente no metabolismo de sódio e potássio (David & Karlish, 1991) e de cálcio (Marley *et al.*, 2000) em bovinos. E os actinídeos poderiam trazer danos à saúde humana quando em concentrações elevadas nos alimentos (Sheppard *et al.*, 1989), cujo risco, porém, parece não ser tão provável mesmo em ambientes contaminados (Whicker *et al.*, 1999). Em áreas contaminadas, o urânio pode estar mais disponibilizado na água e o tório em alimentos vegetais e animais (Pietrzak-Flis *et al.*, 2001).

O arsênio está sendo um elemento bastante estudado devido ao seu perigo para a saúde pública, com risco de câncer (Morales *et al.*, 2000; Simeonova & Luster, 2000), em especial quando presente na água de abastecimento (Hopenhayn-Rich *et al.*, 2000; Santos-Burgoa & Down, 2000; Smith *et al.*, 2000a; Smith *et al.* 2000b), ou em produtos de cultivos sobre solos próximos a vulcões ativos (Queirolo *et al.*, 2000). Estudos sobre sua presença em carne bovina tem sido realizados (Lopez-Alonso *et al.*, 2000). Porém, no sistema solo-raiz-parte aérea vegetal de gramíneas, verificou-se que pode ocorrer um grau elevado de atenuação de sua concentração no final da cadeia, o que pode reduzir o risco de intoxicação por ingestão de forragem (Armelin *et al.*, 2000), tal como verificado para cádmio (Loganathan *et al.*, 1997). Iyengar & Nair (2000) alertam para a necessidade de um controle mais rigoroso nas práticas que aumentam os níveis de As e outros metais pesados que podem entrar na cadeia alimentar e ali reduzir seriamente os teores de ferro, vitamina C e outros elementos essenciais, levando a uma redução na atividade do

sistema imunológico, ao retardamento do crescimento intrauterino, a desequilíbrios das faculdades psico-sociais e outros desequilíbrios relacionados com a mal nutrição, e que por sua vez aumentam a suscetibilidade às doenças transmissíveis, e aquelas cujos vetores são a água e os insetos.

Ding *et al.* (2000) informam que os metais reativos ao oxigênio, como arsênio, berílio, crômio, níquel e vanádio, têm sido relacionados com a patogênese do câncer. Isso, por meio de alterações moleculares, resultando em ativação ou desativação de fatores de transcrição que podem mudar a expressão gênica e levar à proliferação e diferenciação celular e à carcinogênese.

Trabalhos também vêm avaliando a concentração em alimentos e o efeito no metabolismo de: antimônio (Shimbo *et al.* 1996; Favaro *et al.*, 1997; Krachler *et al.*, 1998; Maihara *et al.*, 1998; Bibak *et al.*, 1999), tungstênio (Maihara *et al.*, 1998), escândio (Horowitz & Bondy, 1994; Shimbo *et al.* 1996; Favaro *et al.*, 1997), bromo (Favaro *et al.*, 1997), rubídio (Favaro *et al.*, 1997; Bibak *et al.*, 1999), vanádio (Shimbo *et al.* 1996; Bibak *et al.*, 1999), titânio e tântalo (Mostardi *et al.*, 1997; Bibak *et al.*, 1999) e outros, embora estes últimos sejam considerados inertes. Rubídio tem mostrado efeitos desejáveis, ora reduzindo uréia na corrente sanguínea (Yokoy *et al.*, 1996) ora ativando enzimas (Wigfield & Eatock, 1990).

Em vista disso, quando se considera o gerenciamento de sistemas intensivos de produção, deve-se estar atento para qualquer possibilidade de acúmulo de minerais não desejáveis, o que exige que se lance mão de métodos analíticos multielementares, por vezes não convencionais, para sua determinação de modo confiável.

A técnica de análise por ativação com neutrons instrumental (AANI), seguida pela espectrometria de radiação gama, devido à sua alta sensibilidade e capacidade de análise multielementar oferece uma opção analítica poderosa para verificar a composição química das mais diversas matrizes (Ehmann *et al.*, 1996; Armelin *et al.*, 1992; Glascock *et al.*, 1994).

O objetivo desse trabalho foi determinar as concentrações dos elementos normalmente detectáveis por esse método, quais sejam os metais alcalinos Na, K e Rb, os metais alcalinos terrosos Ca e Mg, os

metais pesados Fe, Zn, Cu, Mn, Co e Cr, o halogênio Br, além de Mo, Sc (escândio), As (arsênio), Se (selênio), Ti (titânio), V (vanádio), Ta (tântalo), W (tungstênio), Sb (antimônio), La (lantânio), os lantanídeos Sm (samério) e Eu (európio), e os actinídeos Th (tório) e U (urânio), nos insumos agrícolas mais utilizados em sistemas intensivos de produção de leite bovino a pasto.

MATERIAL E MÉTODOS

Na área experimental de sistema intensivo de produção de leite bovino a pasto, da Embrapa Pecuária do Sudeste, em São Carlos, SP, foram coletadas amostras compostas de 5 subamostras de:

1. corretivos de acidez do solo: calcário dolomítico e calcário calcítico.
2. fertilizantes nitrogenados: uréia e sulfato de amônio.
3. fertilizantes fosfatados: superfosfato triplo, granulado; superfosfato simples, granulado; e superfosfato simples, pó.
4. fertilizantes potássicos: cloreto de potássio, granulado, e cloreto de potássio, pó.
5. formulação de micronutrientes: FTE BR-12.
6. insumos para alimentação animal: farelo de soja tostada, e concentrado completo.

A garantia de composição mínima exigida por lei (Brasil, sem data), e a que normalmente é garantida pelos produtores (Anda, 1975; entre parêntesis), para cada insumo seria que os corretivos de acidez do solo apresentem 380 g kg^{-1} da soma $\text{CaO} + \text{MgO}$, sendo que no calcário dolomítico deve haver mais que 120 g kg^{-1} de MgO (70 a 130 g kg^{-1} Mg, e 180 a 280 g kg^{-1} Ca), e no calcário calcítico menos que 50 g/kg de MgO (6 a 30 g kg^{-1} Mg, e 320 a 390 g kg^{-1} Ca; aplicado de $0,5$ a $3 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$); dentre os fertilizantes nitrogenados a uréia contenha 440 (450) g kg^{-1} de N (aplicadas $0,1$ a $1,4 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), e o sulfato de amônio 200 (210) g kg^{-1} de N (vindo acompanhado de 220 a 240 g kg^{-1} de S; aplicadas $0,3$ a $3 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$); dentre os fertilizantes fosfatados o superfosfato triplo contenha 410 (420 a 460) g kg^{-1} P_2O_5 (180 a 200 g kg^{-1} P; vindo acompanhado de 100 a 110 g kg^{-1} Ca e 10 a 20 g kg^{-1} S; aplicadas $0,2$ a $0,6 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$); o superfosfato simples contenha 180 (190 a 210) g kg^{-1} P_2O_5 (80 a 90 g kg^{-1} P; vindo acompanhado de 180 a 200 g kg^{-1} Ca e 120

g kg⁻¹ S; aplicadas 0,5 t ha⁻¹ ano⁻¹); dentre os fertilizantes potássicos o cloreto de potássio contenha 580 (600 a 620) g kg⁻¹ de K₂O (500 a 510 g kg⁻¹ K; vindo acompanhado de 470 g kg⁻¹ Cl; aplicadas 0,1 a 0,8 t ha⁻¹ ano⁻¹). A formulação de micronutrientes FTE BR-12, deve conter, segundo a garantia do produtor: 90 g kg⁻¹ Zn, 18 g kg⁻¹ B, 8 g kg⁻¹ Cu, 30 g kg⁻¹ Fe, 20 g kg⁻¹ Mn e 1 g kg⁻¹ Mo (aplicados 30 a 60 kg ha⁻¹ ano⁻¹). O farelo de soja entra na composição da ração completa de bovinos de leite, na proporção de 300 kg por tonelada de ração. O concentrado completo, no caso das amostras analisadas, além de 630 kg t⁻¹ de milho em grão, soja, 10 kg t⁻¹ de uréia, recebeu 60 kg t⁻¹ de uma formulação de sais, considerando a composição por kg: 200 g Ca, 90 g Cl, 80 g P, 66 g Na, 53 g Mg, 34 g S, 1,6 g Zn, 1,5 g Mn, 1,1 g Fe, 0,73 g F, 0,5 g Cu, 0,2 g K, 24 mg I, 20 mg Se e 10 mg Co. Esta ração é ingerida na média de 7 (máximo 10) kg por vaca de alta produção por dia no verão, com lotação média de 8 UA (unidades animal) ha⁻¹ nos 5 meses de chuva (vacas menos produtivas ingerem média de 4,5 kg por animal por dia, com uma lotação de 3 UA ha⁻¹ nos 5 meses de chuva). A maior parte dos minerais é excretada pela urina e fezes, de forma muito irregular pela pastagem.

Da amostra composta destes materiais foram retiradas 300 g, colocadas em sacos de plástico, identificadas e enviadas para o Laboratório de Radioquímica do IPEN.

a) Preparo das amostras:

Para a irradiação, tomaram-se 200 mg das amostras secas, transferidas para envelopes de polietileno, previamente tratados com HNO₃ p.a. 1:5, para eliminação de possíveis impurezas.

b) Preparo de padrões

Os padrões foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução dos elementos ou de seus compostos espectroscopicamente puros. Alíquotas de 25 µl, 50 µl ou 100 µl, dependendo da concentração dessas soluções, foram transferidas, por meio de micropipetas, para papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente 1 cm² de área. Depois de

seco, o papel de filtro foi dobrado e introduzido em envelope de plástico, previamente tratado para eliminação das impurezas externas, e selado.

Os padrões preparados apresentaram as seguintes massas: K (395 µg), Ca (1,735 mg), Mg (550 µg), Na (67,44 µg), Zn (24,3 µg), Fe (205 µg), Mn (4,487 µg), Mo (46 µg), Co (0,98 µg), Cr (2,4 µg), La (25,5 µg), Eu (2,2 µg), Th (5,69 µg), As (11,4 µg), Sb (18,48 µg), Sc (14,21 µg), Ta (25,36 µg), U (2,61 µg), W (25 µg), Cu (52,88 µg), Ti (50 µg), Br (10,63 µg), Se (9 µg), Sm (27,25 µg), Rb (9,93 µg) e V (25 µg).

c) Irradiação e medida da radiação gama

Nos insumos, os elementos Cu, Ca, K, Mg, Mn, Na, Ti e V foram determinados, irradiando as amostras e os padrões juntos, dentro de um recipiente de nylon, sob um fluxo de neutrons térmicos de $1,42 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por um período de 2 ou 3 minutos, dependendo do insumo, no reator IEA-R1. Após a irradiação, amostras e padrões foram transferidos para recipientes adequados para a medida da radiação gama (contagem). Os padrões Cu-Ti-V, Ca-Mg, K-Mn-Na foram agrupados em recipientes independentes.

O espectro da radiação gama das amostras foi medido duas vezes. Na primeira vez, cada amostra foi medida por 3 minutos após um tempo de esfriamento de 3 minutos, para a medida dos fotopicos correspondentes aos seguintes radionuclídeos: ^{49}Ca em 3083 keV, ^{27}Mg em 1014 keV, ^{66}Cu em 1039 keV, ^{51}Ti em 320 keV e ^{52}V em 1434 keV. Em seguida mediu-se os padrões Cu-Ti-V por 2 minutos, os padrões Mg-Ca durante 4 minutos e os padrões Mn-K-Na por 6 minutos.

A segunda medida das amostras foi feita depois de um tempo de esfriamento mínimo de 20 minutos. Nesta etapa cada amostra foi contada por 15 minutos para a medida dos fotopicos correspondentes à radiação gama do ^{42}K em 1525 keV, ^{56}Mn em 1811 keV e ^{24}Na em 1368 keV.

Para a determinação dos elementos As, Br, Cr, Co, Eu, Fe, La, Sb, Sc, Se, Mo, Sm, Zn, U, Th, Rb e Ta nos insumos, subamostras de 200 mg foram irradiadas juntamente com os padrões dos elementos, sob um fluxo de neutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por 8 horas. Após cerca de 3 dias de esfriamento, cada amostra e cada padrão foram transferidos para plaquetas de aço inoxidável para a contagem. Neste

caso, as amostras foram contadas por aproximadamente 3 horas, para as medidas os fotopicos correspondentes aos seguintes radionuclídeos: ^{76}As em 559 keV, ^{82}Br em 277 keV, ^{140}La em 1596 keV, ^{99}Mo em 140 keV, ^{122}Sb em 563 keV, ^{239}Np em 277 keV (^{239}U decai por beta para ^{239}Np que é medido) e ^{153}Sm em 103 keV. Os padrões foram contados por 10 minutos cada.

Uma segunda contagem das amostras foi feita com um tempo de esfriamento mínimo de 10 dias, por um tempo que variou de 3 a 8 horas, dependendo do insumo, para a medida dos fotopicos correspondentes aos radionuclídeos: ^{60}Co em 1332 keV, ^{51}Cr em 320 keV, ^{152}Eu em 1406 keV, ^{59}Fe em 1098 keV, ^{46}Sc em 889 keV, ^{75}De em 264 keV, ^{65}Zn em 1115 keV, ^{233}Pa em 311 keV (^{233}Th decai por beta para ^{233}Pa , que é medido), ^{86}Rb em 1076 keV e ^{182}Ta em 1221 keV.

Uma vez terminadas as contagens, as áreas sob os fotopicos dos radionuclídeos de interesse das amostras foram comparadas com as respectivas áreas sob os fotopicos dos padrões para a determinação das concentrações dos elementos analisados.

As medidas da radiação gama foram realizadas num detetor de Ge hiperpuro da EG & ORTEC POP TOP, modelo 20190P, com resolução de 1,80 keV para o fotopico de 1332 keV do ^{60}Co , e de 0,80 keV para o fotopico de 122 keV do ^{57}Co . O detetor foi conectado a um sistema composto por um cartão ACE, modelo 916A MCB, com 8192 canais, marca EG & ORTEC, amplificador, fonte de alta tensao e computador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os teores minerais dos elementos K, Ca, Mg, Fe e Ti (mg g^{-1}), bem como de Na, Zn, Cu, Mn, Mo, Co, V, Cr, Br, Rb, Th, Sm, Sc, Ta, U, W, Sb, La, Eu, As e Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) em diferentes insumos utilizados em sistemas intensivos de produção de leite bovino a pasto, e que o método analítico de AANI, sem destruição de amostra, pode detectar.

Pode ser verificado que, além dos minerais garantidos, os insumos apresentam outros, por vezes em quantidades consideráveis, especialmente em função do volume aplicado de cada insumo, por unidade de área:

Tabela 1. Composição química de diferentes insumos agrícolas.

elem. unid.	FSoj	Conc	Ca90	CaCa	Sspó	SSgr	STgr	SA	Uréia	Kpó	Kgr	FTE	
K	mg g ⁻¹	24,3	7,85	2,31	2,03	-	-	-	3,02	-	463	423	23
Ca	mg g ⁻¹	2,83	8,85	252	291	190	53	-	-	-	-	0,75	80
Mg	mg g ⁻¹	2,54	2,4	49	16	-	1,02	-	-	-	-	-	-
Fe	mg g ⁻¹	0,23	0,25	4,94	8,13	14,0	11,7	11,9	0,03	0,002	0,55	1,16	93,37
Ti	mg g ⁻¹	-	-	-	-	1,65	2,8	4,5	-	-	-	-	-
Na	ug g ⁻¹	4,08	3272	170	218	1873	2050	980	0,26	0,88	20540	9963	21,2
Zn	ug g ⁻¹	42,3	72	16,7	21,3	185	255	31	0,8	0,3	5,1	3,5	87000
Cu	ug g ⁻¹	20	-	-	-	-	-	-	-	14,3	-	-	-
Mn	ug g ⁻¹	33	56	239	1247	398	497	586	0,53	0,024	9,4	30,4	6685
Mo	ug g ⁻¹	4,78	-	0,89	-	74	-	-	-	0,18	-	-	1181
Co	ug g ⁻¹	0,07	0,45	-	1,48	34	7	9	0,24	-	0,23	0,15	175
V	ug g ⁻¹	0,24	0,77	2,8	5,1	22	33	107	-	-	-	-	-
Cr	ug g ⁻¹	1,2	0,15	8,75	5,6	39	45	10	0,33	0,03	1,13	0,84	542
Br	ug g ⁻¹	2,76	4,14	-	0,24	-	37	21	5,6	-	873	131	44
Rb	ug g ⁻¹	21	8	8,5	13	-	-	-	-	-	92	121	-
Th	ug g ⁻¹	0,04	0,11	1,16	0,84	141	145	48	0,03	-	-	-	1,15
Sm	ug g ⁻¹	0,01	0,14	-	0,81	170	146	65	0,04	-	1,13	0,22	0,95
Sc	ug g ⁻¹	0,02	-	0,89	0,75	23,28	17,2	14,8	-	-	0,17	0,12	1,23
Ta	ug g ⁻¹	-	0,02	-	0,04	7,4	-	-	-	-	0,05	0,03	-
U	ug g ⁻¹	-	-	-	0,36	33	30	11	-	-	-	-	-
W	ug g ⁻¹	-	-	0,621	0,309	-	-	-	-	-	-	-	22
Sb	ug g ⁻¹	0,024	0,021	0,382	0,616	0,692	-	-	-	0,009	-	-	53
La	ug g ⁻¹	0,08	1,2	-	5,1	842	1036	618	0,16	0,004	7,1	1,3	4,8
Eu	ug g ⁻¹	0,003	0,15	0,12	1,32	36	38	16,2	0,014	-	2,1	0,4	-
As	ug g ⁻¹	0,02	0,08	2,13	11,2	-	6,5	9,3	-	-	-	-	42
Se	ug g ⁻¹	-	1,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
uso	t ha ⁻¹	3,6	12	4	4	0,5	0,5	0,6	3	1,4	0,8	0,8	0,05

Obs: Elem = elemento; unid= unidade; FSoja=farelo de soja; Conc= concentrado completo; Ca90= calcário dolomítico, CaCa= calcário calcítico; SSpó= superfosfato simples pó; SSgr = superfosfato simples granulado; STgr = superfosfato triplo granulado; SA= sulfato de amônio; Kpó= cloreto de potássio pó; Kgr = cloreto de potássio granulado; FTE= FTE BR-12. mg/g/10=%, ug⁻¹= ppm, ug/g/10.000=%; uso= quantidade máxima aplicada ha⁻¹ ano⁻¹.

1) os adubos fosfatados podem conter genericamente Fe, Ti, Na, La, Mn, Sm, Sc, Co, As. O superfosfato simples ainda pode conter Cr, Zn, Th e U, e o superfosfato triplo o V;

2) os calcários podem conter genericamente Mn, W, Sb, e considerando a quantidade utilizada, serão levadas quantidades apreciáveis de Fe, Cr, As e Co ao campo;

3) considerando a quantidade que pode ser aplicada, o sulfato de amônio e a uréia podem introduzir Br e Na ao sistema de produção,

4) o cloreto de potássio pode trazer quantidades consideráveis de Na, Br e Rb;

5) os micronutrientes FTE BR-12, introduzem os elementos Cr, Sb, La e As.

Embora pareça que o método apresente problemas para detectar o cobre, na ração concentrada e no FTE BR-12, surpreendeu a presença de Cu na uréia, um elemento que do ponto de vista da fisiologia vegetal influi sobre o metabolismo do N. Deve ser considerado que muitas vezes pode ocorrer contaminação dos fertilizantes quando não vêm diretamente da sua produtora, mas manipulados pelas misturadoras de adubos.

O Na aparece em quantidade considerável nos cloretos de potássio e fosfatos, e em função da quantidade empregada não pode ser desprezada sua presença nos calcários. O Se, um elemento potencialmente tóxico, mas necessário para a nutrição animal, só foi constatado na ração concentrada, embora possa ocorrer em calcários (Malavolta, 1980). Outros elementos potencialmente tóxicos encontrados foram o Br (em cloreto de potássio), Cr (em fosfato e FTE) e As (em calcários, fosfatos e FTE). O Br e Cr podem em doses muito pequenas trazer efeito positivo para algumas plantas. Elementos não considerados na nutrição mineral de plantas (Malavolta, 1980), mas aparecendo em quantidade apreciável nos insumos foram Sb (no FTE), W (nos calcários), Th e U (no superfosfato simples). O vanádio, introduzido com o superfosfato triplo, já vem sendo mais estudado como possível interferente no metabolismo do Mo em leguminosas, sendo as doses responsivas e as tóxicas semelhantes ao do Mo (Primavesi *et al.*, 1993). O fosfato muito utilizado em nossa agricultura, constitui veículo de elementos tóxicos reais (Williams & David, 1973; Watanabe, 1983; Loganathan *et al.*, 1997; López-Camelo *et al.*, 1997) e potenciais, como indicado nesse trabalho.

As concentrações de metais pesados e elementos tóxicos aparecerem em concentrações baixas nos fertilizantes e corretivos, como também verificado por Gabe & Rodella (1999), porém, considerando a soma da quantidade máxima de insumos aplicados por unidade de área (hectare; Tabela 1), no sistema de produção de leite bovino a pasto, as quantidades de minerais não essenciais ou úteis aplicadas por ha ano⁻¹ aparecem, às vezes, em volume próximo ao de micronutrientes úteis para a produção vegetal, como Mo: 370 g ha⁻¹ de La, 105 g ha⁻¹ de Br, 74 g ha⁻¹ de Th, 64 g ha⁻¹ de V, 51 g ha⁻¹ de As, 30 g ha⁻¹ de Cr, 15 g ha⁻¹ de U, 3 g ha⁻¹ de Sb, 1,2 g ha⁻¹ de W, e 10 kg ha⁻¹ de Na, afora os

aproximadamente 40 kg ha⁻¹ de Na ingeridos pela ração concentrada, considerando que todas as fezes e urina produzidos pelos animais seriam lançados nas pastagens.

O método analítico mostrou ser viável para determinar uma série de minerais. Verificou-se que os valores, eventualmente mais baixos de elementos em alguns insumos, se devem ao fato de as amostras não terem sido submetidas à secagem a 105°C, podendo haver diluição dos valores em aproximadamente 8%. Este método analítico deverá ser ampliado para detectar alterações no teor de minerais não convencionais em folhas de forrageiras tratadas, a fim de verificar se as plantas estão absorvendo e disponibilizando estes elementos para os animais, com potencial para trazer danos a sua saúde. No caso de alimentos, pode ser verificado que o método detectou o selênio acrescentado à ração concentrada, indicando que houve garantia de selênio na matéria prima adquirida, boa mistura da ração, coleta adequada da amostra e sensibilidade do método analítico.

CONCLUSÕES

1. Os corretivos de acidez do solo e os fertilizantes minerais introduzem muito mais elementos potencialmente ativos, nos sistemas de produção agrícola, que os garantidos pelos fabricantes;

2. para administrar com eficiência os sistemas intensivos de produção é necessário realizar controle multielementar dos insumos utilizados e assim evitar futuros problemas nutricionais de plantas e animais e também humanos;

3. A técnica de análise por ativação com neutrons instrumental, seguida pela espectrometria de radiação gama, é ferramenta potencial para o controle de qualidade de insumos agrícolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDA, 1975. **Manual de Adubação**. 2.ed., São Paulo: Anda. 346p.
 AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.;
 VELLOSO, A.C.X., 1992. Metais Pesados em Alguns Fertilizantes

- e Corretivos. **R. Bras. Ci. Solo**, 16:271-276.
- ARMELIN, M.J.A.; MAIHARA, V.A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; FÁVARO, D.I.T.; NASCIMENTO, V.F., 1992. Application of Neutron Activation Analysis to Estimate the Distribution of Inorganic Elements Among Five Varieties of Brazilian Corn. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters**, 164(4):265-274.
- ARMELIN, M.J.A.; PIASENTIN, R.M.; PRIMAVESI, O., 2000. Monitoração do Arsênio em Sistemas Intensivos de Produção de Gado pela Análise por Ativação com Neutrons. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES/ ENAN, 5., 2000, Rio de Janeiro. **Anais (CD-Rom)**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN). 3p.
- BIBAK, A.; STURUP, S.; HAAHR, V.; GUNDERSEN, P.; GUNDERSEN, V., 1999. Concentrations of 50 Major and Trace Elements in Danish Agricultural Crops Measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. 3. Potato (*Solanum tuberosum* Folva). **J. Agric. Food Chem.**, 47(7):2678-2684.
- BRASIL (sem data). **Inspeção e Fiscalização da Produção e do Comércio de Fertilizantes, Corretivos, Inoculantes, Estimulantes ou Biofertilizantes, Destinados à Agricultura: Legislação**. Brasília: Ministério da Agricultura/ Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária/Secretaria de Fiscalização Agropecuária/Divisão de Fiscalização de Corretivos e Fertilizantes. 86p.
- CRAVO, M.S.; MURAOKA, T.; GINÉ, M.F., 1998. Caracterização Química de Compostos de Lixo Urbano de Algumas Usinas Brasileiras. **R. Bras. Ci. Solo**, 22(3):547-553.
- DAVID, P.; KARLISH, S.J., 1991. Characterization of Lanthanides as Competitors of Na⁺ and K⁺ in Occlusion Sites of Renal (Na⁺, K⁺)-ATPase. **J. Biol. Chemistry**, 226(23):14896-14902.
- DING, M.; SHI, X.; CASTRANOVA, V.; VALLYATHAN, V., 2000. Predisposing Factors in Occupational Lung Cancer: Inorganic Minerals and Chromium. **J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.**, 19(1-2):129-138.
- EHMANN, W.D.; VANCE, D.E., 1996. Studies of Trace Element Involvement in Human Disease by In Vitro Activation Analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles**, 203(2):429-445.
- FÁVARO, D.J.; HUI, M.L.; COZZOLINO, S.M.; MAIHARA, V.A.; ARMELIN, M.J.A.; VASCONCELLOS, M.B.; YUYAMA, L.K.;

- BOAVENTURA, G.T.; TRAMONTE, V.L., 1997. Determination of Various Nutrients and Toxic Elements in Different Brazilian Regional Diets by Neutron Activation Analysis. **J. Trace Elem. Med. Biol.**, **11**(3):129-136.
- GABE, U.; RODELLA, A.A., 1999. Trace Elements in Brazilian Agricultural Limestones and Mineral Fertilizers. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, **30**(5/6):605-620.
- GLASCOCK, M.D.; NEFF, H.; STRYKER, K.S.; JOHNSON, T.N., 1994. Sourcing of Archaeological Obsidian by an Abbreviated-NAA Procedure. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles**, **180**:29-35.
- HOPENHAYN-RICH, C.; BROWNING, S.R.; HERTZ-PICCIOTTO, I.; FERRECCIO, C.; PERALTA, C.; GIBB, H., 2000. Chronic Arsenic Exposure and Risk of Infant Mortality in Two Areas of Chile. **Environ. Health Perspect.**, **108**(7):667-673.
- HOROWITZ, C.T.; BONDY, S.C., 1994. The Effect of Metal Ions on Free Radical Formation in Lung and Brain of Rats. **J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.**, **8**(3-4):167-171.
- IYENGAR, G.V.; NAIR, P.P., 2000. Global Outlook on Nutrition and the Environment: Meeting the Challenges of the Next Millennium. **Sci. Total Environ.**, **249**(1-3):331-346.
- KRACHLER, M.; ROSSIPAL, E.; IRGOLIC, K.J., 1998. Trace Elements in Formulas Based on Cow and Soy Milk and in Austrian Cow Milk Determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Biol. Trace Elem. Res.**, **65**(1):53-74.
- LISON, D.; BUCHET, J.P.; HOET, P., 1997. Toxicity of Tungsten. **Lancet**, **349**(9044):58-59.
- LOGANATHAN, P.; HEDLEY, M.J.; GREGG, P.E.H.; CURRIE, L.D., 1997. Effect of Phosphate Fertilizer Type on the Accumulation and Plant Availability of Cadmium in Grassland Soils. **Nutr. Cycl. Agroecosyst.**, **46**(3):169-178.
- LOPEZ-ALONSO, M.; BENEDITO, J.L.; MIRANDA, M.; CASTILLO, C.; HERNANDEZ, J.; SHORE, R. F., 2000. Arsenic, Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Cattle from Galicia, NW Spain. **Sci. Total Environ.**, **246**(2-3):237-248.
- LÓPEZ-CAMELO, L.G. DE; MIGUEZ, S.R. DE; MARBÁN, L., 1997. Heavy Metals Input with Phosphate Fertilizers Used in Argentina.

- Sci. Total Environ.**, **204**(3):245-250.
- MAIHARA, V.A.; VASCONCELLOS, M.B.; CORDEIRO, M.B.; COZZOLINO, S.M., 1998. Estimate of Toxic Element Intake in Diets of Pre-School Children and Elderly Collected by Duplicate Portion Sampling. **Food Addit. Contam.**, **15**(7):782-788.
- MALAVOLTA, E., 1980. **Elementos de Nutrição Mineral de Plantas**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres. 251p.
- MARLEY, P.D.; BALES, P.J.; ZERBES, M.; POWIS, D.A.; FARREL, M., 2000. Mobilizing Store Ca(2+) in the Presence of La (3+) Evokes Exocytosis in Bovine Chromaffin Cells. **J. Neurochemistry**, **75**(3):1162-1171.
- MORALES, K.H.; RYAN, L.; KUO, T.L.; WU, M.M.; CHEN, C.J., 2000. Risk of Internal Cancers from Arsenic in Drinking Water. **Environ. Health Perspect.**, **108**(7):665-661.
- MOSTARDI, R.A.; MEERBAUM, S.O.; KOVACIK, M.W.; GRADISAR, I.A., 1997. Response of Human Fibroblasts to Tantalum and Titanium in Cell Culture. **Biomed. Sci. Instrum.**, **1997**:33514-33518.
- PIETRZAK-FLIS, Z.; ROSIAK, L.; SUPLINSKA, M.M.; CHRZANOWSKI, E.; DEMBINSKA, S., 2001. Daily Intakes of ²³⁸U, ²³⁴U, ²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁸Th and ²²⁶Ra in the Adult Population of Central Poland. **Sci. Total Environ.**, **273**(1-3):163-169.
- PRIMAVESI, O.; PRIMAVESI, A.C.P.A.; NOVAES, N.J., 1993. Micronutrientes, Cobalto e Vanádio na Produção de Matéria Seca de Guandu, em Latossolo Vermelho-Escuro, Fase Cerrado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24, 1993, Goiânia. **Resumos**, v.2. Goiânia: SBCS. p.179-180.
- QUEIROLO, F.; STEGEN, S.; RESTOVIC, M.; PAZ, M.; OSTAPCZUK, P.; SCHWUGER, M. J.; MUNOZ, L., 2000. Total Arsenic, Lead and Cadmium Levels in Vegetables Cultivated at the Andean Villages of Northern Chile. **Sci. Total Environ.**, **255**(1-3):75-84.
- SANTOS-BURGOA, C.; DOWNS, T.J., 2000. Selecting High-Priority Hazardous Chemicals for Tri-National Control: a Maximum-Utility Method Applied to Mexico. **Int. J. Occup. Environ. Health**, **6**(3):220-237.
- SHEPPARD, S.C.; EVENDEN, W.G.; POLLOCK, R.J., 1989. Uptake

- of Natural Radionuclides by Field and Garden Crops. **Canadian J. Soil Sci.**, **69**(4):751-767.
- SHIMBO, S.; HAYASE, A.; MURAKAMI, M.; HATAI, I.; HIGASHIKAWA, K.; MOON, C.S.; ZHANG, Z. W.; WATANABE, T.; IGUCHI, H.; IKEDA, M., 1996. Use of a Food Composition Database to Estimate Daily Dietary Intake of Nutrient or Trace Elements in Japan, with Reference to its Limitation. **Food Addit. Contam.**, **13**(7):775-786.
- SMITH, A.H.; LINGAS, E.O.; RAHMAN, M., 2000a. Contamination of Drinking-Water by Arsenic in Bangladesh: a Public Health Emergency. **Bull. World Health Organ.**, **78**(9):1093-1103.
- SMITH, A.H.; ARROYO, A.P.; MAZUMDER, D.N.; KOSNETT, M.J.; HERNANDEZ, A.L.; BEERIS, M.; SMITH, M.M.; MOORE, L.E., 2000b. Arsenic-Induced Skin Lesions Among Atacamento People in Northern Chile Despite Good Nutrition and Centuries of Exposure. **Environ. Health Perspect.**, **108**(7):617-620.
- SIMEONOVA, P.P.; LUSTER, M.I., 2000. Mechanisms of Arsenic Carcinogenicity: Genetic or Epigenetic Mechanisms? **J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.**, **19**(3):281-286.
- TAJMAIR-RIAHI, H.A.; AHMAD, R.; NAOUI, M., 1993. Interaction of Calf-Thymus DNA with Trivalent La, Eu and Tb Ions. Metal Ion Binding, DNA Condensation and Structural Features. **J. Biomolecular Structure & Dynamics**, **10**(5):865-877.
- WATANABE, H., 1984. Accumulation of Chromium from Fertilizers in Cultivated Soils. **Soil Sci. Plant Nutr.**, **30**(4):543-554.
- WHICKER, F.W.; HINTON, T.G.; ORLANDINI, K.A.; CLARK, S.B., 1999. Uptake of Natural and Anthropogenic Actinides in Vegetable Crops Grown on a Contaminated Lake Bed. **J. Environ. Radioactivity**, **45**(1):1-12.
- WIGFIELD, D.C.; EATOCK, S.A., 1990. The Effect of Metals on the Activity of L-Phenylalanine Hydroxylase. **J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.**, **4**(3):143-146.
- WILLIAMS, C.H.; DAVID, D.J., 1973. The Effect of Superphosphate on the Cadmium Content of Soils and Plants. **Aust. J. Soil Res.**, **11**:43-56.

YOKOI, K.; KIMURA, M.; ITOKAWA, Y., 1996. Effect of Low Dietary Rubidium on Plasma Biochemical Parameters and Mineral Levels in Rats. **Bio. Trace Elem. Res.**, 51(2):199-208.