



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA COSTA BRESSY

**DETERMINAÇÃO DE MICRONUTRIENTES E CONTAMINANTES EM
AMOSTRAS DE TOMATES POR TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS**

Salvador

2011

FERNANDA COSTA BRESSY

**DETERMINAÇÃO DE MICRONUTRIENTES E CONTAMINANTES EM
AMOSTRAS DE TOMATES POR TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química, área de Química Analítica,
da Universidade Federal da Bahia, como requisito
parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn
Bolsista: FAPESB

Salvador, BA, Brasil

2011

A

Meus Pais, Suzana e Roque, por ter me ensinado a ser quem sou.

Meu marido, Leandro, pelo amor incondicional, apoio e paciência em todos os momentos.

BRESSY, F. C.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos membros da comissão examinadora.

A minha orientadora, Gal, pela orientação, apoio, cuidado, incentivo e constantes ensinamentos.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa em química analítica (GPQA), em especial Geysa e Isa pelas muitas bancadas que dividimos e trabalhos que fizemos juntas e principalmente pela amizade. Thaís pela ajuda e apoio. Dany, Nane e Andréa pelas orientações e valorosas discussões sobre os trabalhos.

Aos colegas do GPQQ pelos muitos momentos de parceria

A Prof. Vanessa Hatje, pela disponibilidade na utilização dos equipamentos no LOQ e seus alunos, em especial Gilmara, pela boa vontade em ajudar.

A todos os professores e colegas que colaboraram e contribuíram com o nosso aprimoramento.

A todos os funcionários que colaboraram direta ou indiretamente para o sucesso deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, pela oportunidade de realização deste trabalho.

A FAPESB pela bolsa concedida.

Aos queridos amigos da Universidade que estão sempre presentes, dividindo os momentos bons e difíceis Jacqueline, Marcio, Tadeu, Elisângela.

Aos meus dedicados pais, que desde tenra idade acreditaram e investiram em meu potencial.

Ao meu maridão, Léo, por todas as noites que foi dormir sozinho, porque tive que ficar trabalhando. Por todas as viagens que deixamos de fazer, pelas praias e cinemas que deixamos de ir, enfim pela paciência e compreensão que teve, inclusive nos dias que eu estava com os nervos a flor da pele, e por achar que todo o esforço vale a pena em nome de nosso amor.

À minha irmã Manu, que apesar de morarmos longe uma da outra, estamos sempre vibrando uma pela outra.

Minha amiga, madrinha e afilhada Carla Taiana pela amizade, cumplicidade, apoio em todos os momentos.

A meus dindos Paula e Beto pelo incentivo e torcida.

A minha amiga e shiatzuterapeuta Angela, que me ajuda a diminuir os estresses e a arrumar as idéias.

A todos os meus amigos e familiares.

MUITO OBRIGADA!

BRESSY, F. C.

RESUMO

A cultura do tomate tem ocupado lugar de destaque em todo mundo. O aumento na produtividade da hortaliça provocou um aumento na utilização de insumos agroquímicos, fazendo-se necessário o monitoramento de elementos essenciais e elementos potencialmente contaminantes. Neste trabalho foram determinadas as concentrações de elementos essenciais e elementos potencialmente contaminantes em tomates das espécies caqui, itália e cereja, em cultivos convencional e orgânico, em fase inicial e final de maturação. As amostras foram coletadas em vários estabelecimentos da cidade de Salvador, Bahia, Brasil visando avaliar as diferenças nas concentrações entre os estágios de maturação, tipo de cultivo e espécie, no fruto inteiro e em suas partes (casca, polpa e semente). Os elementos estudados foram Al, Ba, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V e Zn. Após otimização do procedimento de preparo, as amostras foram submetidas à digestão em forno de micro-ondas com cavidade, usando a mistura de 3,5 mL de ácido nítrico concentrado destilado, 3,5 mL de água ultra pura e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio. Para determinação dos elementos foram empregadas as técnicas espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Através dos resultados obtidos, foi possível comparar a concentração dos elementos estudados nos estágios de maturação, cultivo e espécies dos tomates analisados. Quanto ao estágio de maturação, os tomates em estágio final de maturação apresentaram maiores valores de concentração para a maioria dos elementos medidos, nas três espécies estudadas. Na comparação quanto ao tipo de cultivo, as amostras provenientes do manejo orgânico apresentaram maiores valores de micronutrientes e menores de elementos com potencial contaminante quando em comparação com as amostras de tomates oriundas de cultivo convencional. Em relação às diferentes espécies estudadas, observou-se que as amostras de tomate contribuem significativamente para a ingestão diária recomendada de Cr, Cu e Mn, sendo a espécie caqui a que mais contribui para a ingestão de Cu, a itália de Cr e a cereja de Mn. As concentrações dos elementos potencialmente tóxicos, encontradas para as amostras das três espécies de tomate, estão abaixo dos teores regulamentados pela ANVISA.

Palavras-Chave: tomate; contaminantes; micronutrientes; espectrometria.

ABSTRACT

The tomato crop has occupied a prominent place in the whole world. The increase in productivity of vegetables caused an increase in the use of agrochemical inputs, making it necessary the monitoring of essential elements and elements contaminants potentially. In this work we determined the concentrations of essential and elements potential contaminants in tomato species persimmon, cherry and Italy, in conventional and organic crops, early and late maturation. The samples were collected at various establishments in the city of Salvador, Bahia, Brazil to evaluate the differences in concentrations between the stages of maturation, culture type and species, the whole fruit and in its parts (peel, pulp and seed). The elements studied were Al, Ba, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V and Zn. After optimization of the preparation procedure, samples were digested in a microwave oven cavity, using a mixture of 3.5 mL of concentrated nitric acid distillate, 3.5 of ultra pure water and 1.0 mL of hydrogen peroxide. To determine the elements we used the optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES) and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). Through the results, it was possible to compare the stages of maturation, the cultivation and species of tomatoes analyzed. In the stage of maturation, the tomatoes in the final stages of maturation showed higher concentration values for most elements measured in the three species. In comparison to the type of cultivation, samples from organic management had higher values of micronutrients and minor contaminants when compared with the samples of conventionally grown tomatoes originated. For the different species studied, we observed that the tomato samples significantly contribute to the recommended daily intake of Cr, Cu and Mn and the species persimmon is the which contributes most to the intake of Cu, the Italy of Cr and the Cherry of Mn. The concentrations of potentially toxic elements, found in samples of three species of tomato are below the levels regulated by ANVISA.

Keywords: tomato; contaminants; micronutrients; spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Amostras de tomate (a) itália, (b) caqui e (c) cereja.....	49
Figura 2.	(a) ICP OES Vista Pró-VARIAN e (b) Tocha na configuração axial	51
Figura 3.	ICP-MS Thermo Scientific XSERIES 2.....	52
Figura 4.	Forno micro-ondas Ethos EZ - Milestone.....	53
Figura 5.	Amostras de tomate para (a) secagem e (b) despelagem.....	54
Figura 6.	Amostras de tomate seca (a) antes e (b) depois de moída.....	54
Figura 7.	Moinho de Bolas (SPEX SamplePrep 8000M Mixer MILL).....	55
Figura 8.	Espectros do ICP-MS para a escolha dos isótopos dos analitos a serem determinados (a) vanádio, (b) cromo, (c) cobalto.....	57
Figura 9.	Espectros do ICP-MS para a escolha dos isótopos dos analitos a serem determinados (a) ferro, (b) arsênio, (c) selênio, (d) cádmio.....	58
Figura 10.	Espectros do ICP-MS para a escolha dos isótopos dos analitos a serem determinados (a) antimônio, (b) mercúrio, (c) chumbo.....	59
Figura 11.	Curvas analíticas de calibração para avaliação do efeito de matriz para os elementos (a) Cádmio.....	67
Figura 12.	Curvas analíticas de calibração para avaliação do efeito de matriz para os elementos (a) Cobalto, (b) Cromo, (c) Mercúrio, (d) Níquel, (e) Antimônio e (f) Selênio para os diferentes meios.....	68
Figura 13.	Comparação entre os estágios de maturação da espécie caqui, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP OES.....	71
Figura 14.	Comparação entre os estágios de maturação da espécie itália, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos	72

	quantificados por ICP OES.....	
Figura 15.	Comparação entre os estágios de maturação da espécie cereja, no fruto inteiro com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP OES.....	72
Figura 16.	Comparação entre os estágios de maturação da espécie caqui, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP-MS.....	73
Figura 17.	Comparação entre os estágios de maturação da espécie itália, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP-MS.....	73
Figura 18.	Comparação entre os estágios de maturação da espécie cereja, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP-MS.....	74
Figura 19.	Concentração dos analitos na casca do tomate da espécie caqui, em fase inicial e final de maturação, quantificados por ICP OES.....	71
Figura 20.	Concentração dos analitos na semente do tomate da espécie caqui, em fase inicial e final de maturação, quantificados por ICP OES.....	76
Figura 21.	Concentração dos analitos na polpa do tomate da espécie caqui, em fase inicial e final de maturação, quantificados por ICP OES.....	77
Figura 22.	Comparação entre os estágios de maturação da espécie caqui, com relação a concentração dos analitos, na casca, quantificados por ICP-MS.....	77
Figura 23.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, no fruto inteiro, quantificados por ICP OES.....	80
Figura 24.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na casca, quantificados por ICP OES.....	80
Figura 25.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na semente, quantificados por ICP OES.....	81

Figura 26.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na polpa, quantificados por ICP OES.....	81
Figura 27.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, no fruto inteiro, quantificados por ICP-MS.....	82
Figura 28.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na casca, quantificados por ICP-MS.....	82
Figura 29.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na semente, quantificados por ICP-MS.....	83
Figura 30.	Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na polpa, quantificados por ICP-MS.....	83
Figura 31.	Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio inicial de maturação, no fruto inteiro, quantificados por ICP OES.....	85
Figura 32.	Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio final de maturação, no fruto inteiro, quantificados por ICP OES.....	86
Figura 33.	Concentração dos analitos nas espécies itália e cereja de cultivo orgânico, em estágio inicial e final de maturação, no fruto inteiro, quantificadas por ICP OES.....	87
Figura 34.	Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio inicial de maturação, no fruto inteiro.....	89
Figura 35.	Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio final de maturação, no fruto inteiro.....	89
Figura 36.	Concentração dos analitos nas espécies itália e cereja de cultivo orgânico, em estágio inicial de maturação, no fruto inteiro.....	90
Figura 37.	Concentração dos analitos nas espécies itália e cereja de cultivo orgânico, em estágio final de maturação, no fruto inteiro	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição dos frutos de tomate (% na matéria seca)	29
Tabela 2	Teores de vitaminas nos frutos maduros de tomate (valores médios por 100g de fruto fresco).....	29
Tabela 3	Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana.....	32
Tabela 4	Efeito da exposição dos agrotóxicos.....	32
Tabela 5	Toxicidade e persistência ambiental de alguns agrotóxicos (escala 1 a 5)...	33
Tabela 6	Dinâmica/destino de agrotóxico no ambiente	33
Tabela 7	Composição, fórmula e teores de nutrientes de fertilizantes comerciais.....	34
Tabela 8	Doenças do tomateiro e seus tratamento.....	36
Tabela 9	Inseticidas registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para controle de traça-do-tomateiro.....	37
Tabela 10	Inseticidas registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para controle de mosca-branca.....	37
Tabela 11	Sintomas de deficiência nutricional, fatores associados e medidas de correção.....	38
Tabela 12	Níveis adequados de nutrientes obtidos em análise de tomateiro.....	39
Tabela 13	Artigos relacionados com preparo e determinação elementar das amostras	45
Tabela 14	Espécies, cultivos e estágios de maturação das amostras investigadas.....	50
Tabela 15	Condições operacionais do ICP OES.....	51
Tabela 16	Condições operacionais do ICP-MS.....	52
Tabela 17	Primeiro programa testado para digestão das amostras em forno micro-ondas com cavidade.....	56
Tabela 18	Programa escolhido para digestão das amostras em forno micro-ondas com cavidade.....	56
Tabela 19	Linhas de Emissão Investigadas para cada analito por ICP OES.....	63
Tabela 20	Isótopos investigados para cada analito por ICP-MS.....	64
Tabela 21	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Cd, Co, Cr, Hg, Ni e Sb em amostras de material certificado após determinação por ICP-MS.....	65
Tabela 22	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sr e Zn em amostras de material certificado após determinação por ICP OES.....	65
Tabela 23	Valores obtidos para LOD e LOQ, para o procedimento proposto e quantificação por ICP-MS.....	66

Tabela 24	Valores obtidos para LOD e LOQ, para o procedimento proposto e quantificação por ICP OES.....	66
Tabela 25	Comparação dos teores dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP-MS, com os valores certificados para o material de referência NIST 1573a (n = 3).....	69
Tabela 26	Comparação dos teores de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP OES, com os valores certificados para o material de referência NIST 1573a (n = 3).....	69
Tabela 27	Comparação dos teores, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP-MS.....	70
Tabela 28	Comparação dos teores, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP-MS.....	70
Tabela 29	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Al, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate caqui, Itália e cereja, verdes e maduros, de cultivo convencional em determinação por ICP OES.....	71
Tabela 30	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Co, Cr, Hg, Ni, e V em amostras de tomates caqui, Itália e cereja de cultivo convencional após determinação por ICP-MS.....	72
Tabela 31	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate caqui de cultivo convencional após determinação por ICP OES.....	76
Tabela 32	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Co, Cr, Hg, Ni, e V em amostras de tomate caqui de cultivo convencional após determinação por ICP-MS.....	77
Tabela 33	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate Itália, em estágio final de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP OES.....	79
Tabela 34	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate Itália, em estágio final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP OES.....	79
Tabela 35	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate Itália, em estágio final de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP-MS.....	81

Tabela 36	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate Itália, em estágio final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP-MS.....	82
Tabela 37	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate Itália, caqui e cereja inteiros, em estágio inicial de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP OES.....	85
Tabela 38	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate Itália, caqui e cereja inteiros, em estágio final de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP OES.....	86
Tabela 39	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate Itália e cereja inteiros, em estágio inicial e final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP OES...	87
Tabela 40	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate Itália, caqui e cereja, em estágio inicial de maturação, de cultivo convencional e determinação por ICP-MS.....	88
Tabela 41	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate Itália, caqui e cereja, em estágio final de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP-MS.....	89
Tabela 42	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate Itália e cereja, em estágio inicial de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP-MS.....	90
Tabela 43	Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate Itália e cereja, em estágio final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP-MS.....	90
Tabela 44	Informação nutricional das amostras de tomate, considerando uma porção $\mu\text{g}/100\text{g}$.	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- **AGRIANUAL:** Anuário da Agropecuária Brasileira
- **ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- **CCD:** do inglês *Charge Coupled Device*
- **CRM:** Material de Referência Certificado, do inglês *Standard Reference Material*
- **EMBRAPA:** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- **ET AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*
- **F AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês *Flame Vapor Atomic Absorption Spectrometry*
- **FMA:** Fungos Micorrízicos Arbusculares
- **FUNDACENTRO:** Fundação Jorge Duprat Figueirêdo de Segurança e Medicina do Trabalho
- **HG AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos, do inglês *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*
- **IA:** Ingrediente ativo
- **IBAMA:** Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais
- **ICP-MS:** Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- **ICP OES:** Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- **IFOAM:** Federação Internacional dos Movimentos Agrícolas Orgânicos, do inglês *International Federation of Organic Agricultural Movements*
- **IUPAC:** *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- **LOD:** Limite de Detecção, do inglês *Limit Of Detection*
- **LOQ:** Limite de Quantificação, do inglês *Limit Of Quantification*
- **MAPA:** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- **MS:** Ministério da Saúde
- **OGS:** sistema de garantia orgânica, do inglês *organic guarantee system*

- **PA:** Pureza Analítica
- **PTFE:** Politetrafluoretileno
- **RSD:** desvio padrão relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*
- **SBR:** Razão Sinal/Ruído, do inglês *Signal-to-Background Ratio*
- **SD:** Desvio padrão, do inglês *Standard Deviation*
- **SEAGRI:** Secretária de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Objetivos.....	22
1.1.1	Geral.....	22
1.1.2	Específicos.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	TOMATE.....	25
2.1.1	Origem.....	25
2.1.2	Taxonomia.....	26
2.1.2.1	Variedades.....	27
2.1.3	Composição Nutricional	29
2.2	Insumos Agroquímicos.....	30
2.2.1	Fertilizantes.....	34
2.3	Cultivos.....	35
2.3.1	Manejo Convencional	35
2.3.2	Manejo Orgânico.....	39
2.4	Elementos Químicos.....	41
2.5	Preparo e Determinação Elementar.....	45
3	PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1	Reagentes e Soluções.....	48
3.2	Limpeza e descontaminação de materiais.....	48
3.3	Amostra e material de referência certificado.....	49
3.4	Instrumentação.....	50
3.4.1	ICP OES.....	50
3.4.2	ICP-MS.....	52
3.4.3	Equipamento para digestão de amostras por radiação micro-ondas.....	53
3.5	Procedimentos Experimentais.....	53
3.5.1	Pré-tratamento da amostras.....	53

3.5.2	Procedimento para digestão das amostras por radiação micro-ondas	55
3.5.2.1.	Estudo de acidez do meio e determinação do programa para digestão das amostras.....	55
3.5.3.	Procedimento para quantificação dos analitos por ICP OES	56
3.5.4.	Procedimento para quantificação dos analitos por ICP-MS..	57
3.5.5.	Validação dos Procedimentos.....	59
3.5.5.1.	Limites de detecção e quantificação.....	59
3.5.5.2.	Efeito de Matriz.....	60
3.5.5.3.	Precisão.....	61
3.5.5.4.	Exatidão.....	61
3.5.5.4.1	Adição e recuperação	61
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	62
4.1	Procedimento analíticos para preparo das amostras.....	63
4.1.1	Acidez do meio para digestão das amostras.....	63
4.2	Linhas de emissão selecionadas	64
4.3	Isótopos selecionados.....	65
4.4	Validação dos procedimentos e determinação dos analitos por ICP OES e ICP-MS	66
4.4.1	Limites de detecção e quantificação.....	66
4.4.2	Efeito de Matriz.....	68
4.4.3	Precisão.....	69
4.4.4	Exatidão.....	69
4.5	Determinação dos elementos nas amostras de tomate.....	70
4.5.1	Concentração dos analitos em função do tempo de maturação.....	71
4.5.2	Concentração dos analitos em função do tipo de cultivo	78
4.5.3	Concentração dos analitos em função da espécie de tomate.....	84
5	CONCLUSÕES	94
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

O tomate é uma hortaliça originária da parte ocidental da América Central e do Sul, nas regiões andinas do Peru, Bolívia e Equador. Seus frutos eram chamados pelos indígenas mexicanos de *tomati* ou *jitomati* (EMBRAPA, 2006). Pode ser cultivado em regiões tropicais e subtropicais no mundo inteiro, tanto para consumo *in natura*, no cultivo envarado, como para a indústria de processamento, através do cultivo rasteiro, destacando-se como a segunda hortaliça mais cultivada no mundo, sendo superada apenas pela batata.

Foi a primeira olerícola a ser industrializada devido às suas características, diferentes de outros condimentos, como o alho e a cebola, que possuem tempo de uso muito maior por serem bulbos. Inicialmente, a preparação era caseira (conserva ou massa), passando depois aos processos industriais. Essa evolução ocorreu na Europa, Estados Unidos da América e no Brasil, em períodos diferentes, mas cumprindo os mesmos estágios. Em meados do século XX, a industrialização, que começou a ser organizada no Brasil, teve impulso muito forte na década de 1950, atingindo expansão, modernização e desenvolvimento nos setores produtivos e industriais até o final da década de 1990 (SILVA; GIORDANO, 2000).

A maior região produtora mundial do tomate é a América do Norte, com destaque para os Estados Unidos. O Brasil ocupa o quinto lugar neste *ranking*, e em 2006, para consumo *in natura* e industrialização a produção nacional alcançou 3,2 milhões de toneladas da hortaliça, destacando-se a região Sudeste, responsável por mais de 47% do total produzido. O nordeste não aparece, no cenário nacional, como grande produtor, entretanto para esta região a Bahia é responsável por, pelo menos, metade da produção anual (AGRIANUAL, 2008).

O lugar de destaque que o tomate tem ocupado na mesa do consumidor mostra o crescente interesse pela evolução da cultura, em virtude dos constantes aumentos na demanda, tanto do produto para processamento como para mesa.

O aumento da produtividade no setor agrícola teve por consequência uma maior frequência na utilização de insumos agroquímicos, não só para controle de pragas e doenças, mas também para regular o crescimento dos frutos. Em 2003, a cultura do tomate liderou a utilização de fungicidas com 30,9 kg de ia (ingrediente ativo).

Segundo dados publicados no relatório do Programa Nacional de Análise de Resíduos de Agrotóxicos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária de 2008, das 1.198 amostras de alimentos analisadas, mais de 17% continha resíduos de agrotóxicos não autorizados ou acima do limite máximo permitido (ANVISA, 2008).

O uso indiscriminado de agroquímicos além de causar sérios problemas ao meio ambiente e a saúde dos produtores e consumidores, vem alterando o valor nutricional de frutas e hortaliças. Segundo Lampkim (1990), o aumento da aplicação de fertilizantes nitrogenados no solo afeta os conteúdos de cálcio, fósforo, magnésio e sódio dos alimentos cultivados.

Uma alternativa que vem sendo desenvolvida para minorar os impactos ambientais e na saúde é a utilização de manejo orgânico, pois esta forma de cultura prioriza a preservação ambiental, a agrobiodiversidade, os ciclos biológicos e a qualidade de vida do homem. No mundo já são mais de 31,8 milhões de hectares manejados organicamente. No Brasil, apesar da grande variedade de produtos encontrados no mercado, ainda conta-se com apenas 0,84 milhões de ha.

Atualmente existem muitos grupos de melhoristas desenvolvendo cultivares de tomate para atender o mercado de consumo fresco e de tomate industrializados. No entanto, não se tem conhecimento de trabalhos direcionados para o desenvolvimento de genótipos adequados para o cultivo orgânico, setor da agricultura em expansão e com grande resposta de mercado. Os produtos orgânicos podem oferecer diversas vantagens, entre elas, a possibilidade de mercado e preços diferenciados, menores riscos aos agricultores e consumidores e menores impactos para o meio ambiente.

As cultivares brasileiras de tomate são derivadas basicamente de material genético cultivado na Europa e Estados Unidos. Mesmo as variedades tradicionais são originadas de sementes trazidas por imigrantes europeus, embora alguns materiais selvagens sejam encontrados eventualmente (CARELLI et al., 2006). Os tomateiros são distribuídos didaticamente em cinco grupos: Santa Cruz, Salada (Maçã, Caqui ou Tomatão), Cereja, Italiano (Saladete ou San marzano) e Agroindustrial (FILGUEIRA, 2008).

Os nutrientes estão classificados em macro e micronutrientes, sendo que sua concentração pode variar não só com o tipo de manejo, mas também com a variedade e o estágio de maturação do fruto.

O monitoramento de elementos essenciais e contaminantes inorgânicos em hortaliças é de considerável relevância, frente à necessidade agrícola de insumos agroquímicos para o desenvolvimento da cultura em larga escala, e o desenvolvimento de métodos ou procedimentos analíticos adequados para determinação destes contaminantes é de fundamental importância.

A escolha da técnica para quantificação dos nutrientes é essencial para obtenção de resultados confiáveis. Para determinação de macro, micro e elementos-traço, o ICP OES apresenta-se como uma técnica adequada, pois oferece vantagens como baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, elevada sensibilidade, amplo intervalo de linearidade, robustez, boa precisão, rapidez e versatilidade. Para determinação de elementos ultra-traços, as técnicas ICP-MS e GFAAS são as mais recomendadas, por apresentarem menores limites de quantificação que o ICP OES, maior sensibilidade, e também serem robustos, precisos e rápidos.

1.1 – OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi propor metodologia para determinação de Al, Ba, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V e Zn em amostras de diferentes espécies de tomate, produzidas em cultivo orgânico e convencional, em estado inicial e final de maturação, e comercializadas no estado da Bahia, empregando ICP OES E ICP-MS.

1.2.1 Objetivos Específicos

1. Desenvolver procedimentos para digestão das amostras, utilizando forno de micro-ondas com cavidade, visando determinação dos analitos empregando técnicas espectrométricas.
2. Propor métodos analíticos validados para monitoramento da qualidade dos tomates, nos diferentes tipos de cultivo.

3. Comparar as concentrações dos analitos, com relação às variações nos diferentes estágios de maturação, nas espécies caqui, itália e cereja, no fruto inteiro.

4. Confrontar as concentrações dos analitos, com relação às variações nos diferentes estágios de maturação, na espécie caqui, nas partes do fruto (casca, polpa e semente).

5. Estudar a relação das concentrações dos analitos, nos diferentes tipos de cultivo (orgânico e convencional), nas espécies itália e cereja, no fruto inteiro.

6. Avaliar as concentrações dos analitos, com relação às variações nos diferentes tipos de cultivo (orgânico e convencional), na espécie itália, nas partes do fruto (casca, polpa e semente).

7. Comparar as concentrações dos analitos, com relação às variações nas diferentes espécies, nas espécies caqui, itália e cereja, no fruto inteiro.

CAPÍTULO II -
REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – TOMATE

2.1.1. - Origem

O tomate é o fruto da planta *solanum Lycopersicum* (ou *Lycopersicum esculentum*) (MARTINS et al., 2006), chamado de *temistitlon* pelos astecas (MINAMI; HAAG, 1989) e pelos indígenas mexicanos de *tomati*, *jitomate* (EMBRAPA, 1993) ou *xitomate*. O cultivo da hortalíça acontecia até uma altitude de aproximadamente 2.000 m, nos Andes (JENKINS, 1948) e nas Ilhas Galápagos (RICK, 1967; CAMARGO, 1992). Foi levado pelos povos Incas até a região do sul do México, onde habitavam os astecas (PAZINATO; GALHARDO, 1997), que tornou o país o centro de domesticação do tomate cultivado, (RICK; BUTLER, 1956; MONACO, 1964) em especial na região de Puebla e Vera Cruz (JENKINS, 1948).

No Século XVI, época do descobrimento da América, quando da chegada dos espanhóis, o *jitomate* estava amplamente difundido na América Central, América do Sul e México (MINAMI; HAAG, 1989; EMBRAPA, 1993). E, por volta de 1535 os exploradores espanhóis levaram do Peru para o Sul da Europa (JENKINS, 1948; EMBRAPA, 1993; PAZINATO; GALHARDO, 1997). Contudo, por pertencer à família das SOLANÁCEAS (*solanaceae*), o tomate foi recebido com muita desconfiança pelos Europeus (TEUBNER, 2006). Pois nesta família, as cerca de 1720 espécies existentes têm quase todas efeitos tóxicos devido ao seu conteúdo de substâncias glicoalcalóides (TEUBNER, 2006), umas mais do que outras. Solaninas, $C_{45}H_{73}NO_{15}$, são glicoalcalóides presentes nas SOLANÁCEAS com toxicidade, quando em doses elevadas, para o sistema nervoso central através de ação alucinógena e para o sistema digestivo com diarreia, vômito e dor abdominal. Por outro lado, há também referência à sua capacidade de baixar o colesterol plasmático, por formação de complexos com tomatina – colesterol e insolúveis, formados no tubo digestivo, são eliminados nas fezes. (KOZUKUE; FRIEDMAN, 2003). São também exemplos desta família, a batata, o pimentão, a berinjela, a beladona, o tabaco e a figueira-do-inferno (TEUBNER, 2006).

Os povos do sul da Itália e da Turquia foram os primeiros europeus a cultivá-lo e utilizá-lo na alimentação (GARDÊ; GARDÊ, 1993), mas seu consumo foi

difundido e ampliado somente no século XIX, já que se acreditava se tratar de um fruto venenoso (MINAMI; HAAG, 1989; EMBRAPA, 1993). Na Inglaterra, inicialmente, foi utilizado como decoração. Os franceses e os austríacos atribuíram ao tomate qualidades afrodisíacas e por isso passaram a chamá-lo de maçã do amor (pomme d'amour) (TEUBNER, 2006; GERBER 2002). Os italianos, em função da coloração amarelada, chamaram-no maçã de ouro (pomo d'or), nome que também se mantém até hoje: pomodoro. Porém, o nome de *Tomatl* vem do *Nahua*, grupo de nativos do México e a palavra tomate é de origem espanhola (MINAMI; HAAG, 1989; WIEN, 1997). No Brasil o tomate foi trazido nos anos que se seguiram ao descobrimento (PAZINATO; GALHARDO, 1997).

A cultura do tomate foi sendo introduzida em quase todos os países, em maior ou menor escala (FONTES; SILVA, 2002). Em poucos anos, a tomaticultura espalhou-se pelos diferentes países. No Brasil, seu hábito de consumo foi introduzido por imigrantes europeus no final do século XIX. A importância dessa cultura no cenário mundial passou a ter destaque a partir de 1900 e, atualmente, é o segundo produto olerícola mais cultivado no mundo, sendo a quantidade produzida superada apenas pela batata, que juntamente com a cebola e o alho são os alimentos mais industrializados (FILGUEIRA, 2008). O tomate é uma das espécies de maior importância em todo mundo e apresenta diferentes segmentos para atender às mais diversas demandas desse importante mercado (MELO, 1989; SILVA; GIORDANO, 2000).

2.1.2 - Taxonomia

Olerícola, também conhecida como hortaliça, é um ramo da horticultura que abrange o estudo da produção das culturas oleráceas que possuem consistência tenra, não lenhosa e ciclo curto (FILGUEIRA, 2008). Não se adequam à designação do tomate os termos verduras, legumes, hortifrutigranjeiros e hortigranjeiros (EMATER, 1997; FILGUEIRA, 2008).

O tomateiro é uma dicotiledônea pertencente à ordem *Tubiflorae*, família da *Solanaceae* (FILGUEIRA, 2008), gênero *Lycopersicon* (CAMARGO, 1992; SILVA; GIORDANO, 2000), sub-gênero *Eulycopersicum* (MINAMI; HAAG, 1989), espécie *Lycopersicon esculentum* (PAZINATO; GALHARDO, 1997). O nome Mill veio de

MILLER que, em 1754, foi o primeiro a propor a classificação botânica e o nome de *Lycopersicon* (MINAMI; HAAG, 1989).

A árvore do tomate é uma solanácea herbácea, pode ser rasteira ou ser mais ou menos alta, até quatro metros de altura, de caule flexível, piloso, cuja arquitetura natural lembra uma moita, com abundante ramificação lateral. Suas folhas são recortadas, muito aromáticas, sendo toda coberta por pequenos pêlos. Pequenas flores amarelas florescem em grande quantidade e nos climas mais quentes os frutos podem dar ao longo de todo o ano (CÍRCULO DE LEITORES, 2006 apud COSTA, 2009).

A arquitetura do tomateiro é caracterizada por dois tipos de hábito de crescimento, modificada pela poda, de acordo com o tipo de cultura. Para a indústria, o cultivo rasteiro com as hastes atingindo cerca de um metro de altura (FILGUEIRA, 2008), para consumo *in natura*, cultivo envarado ou estaqueado, que são tutoradas e podadas e cujo caule pode ultrapassar dois metros de altura.

O tomate é dividido em lóculos onde as sementes encontram-se imersas na mucilagem placentária e, dependendo da cultivar, os frutos podem ser biloculares, triloculares, tetraloculares ou pluriloculares. O formato do fruto, número de lóculos e peso médio define os tipos e variedades do fruto no Brasil. No entanto, para escolher a variedade dentro do grupo, levam-se em consideração as características da planta, como: adaptação às condições de cultivo, produtividade, clima, solo, manejo (EMBRAPA, 1993; FONTES; SILVA, 2002), utilização e destino do fruto. Atualmente, consideram-se seis segmentos principais: santa cruz, salada ou saladete, caqui, italiano, cereja e penca (FERREIRA et al., 2004).

2.1.2.1- Variedades de Tomate

A grande maioria das cultivares brasileiras de tomate são derivadas basicamente de material genético cultivado na Europa e nos Estados Unidos (CARELLI et al, 2006).

As variedades do tomate de mesa são classificadas de acordo com o formato do fruto, em dois grupos: oblongo, quando o diâmetro longitudinal é maior que o transversa, e redondo, quando o diâmetro longitudinal é menor ou igual ao transversal (BRASIL, 1995; BRASIL, 2002), que correspondem as cultivares comerciais, *Santa Cruz* e salada (caqui ou maçã), respectivamente. Na legislação

brasileira (BRASIL, 1995) não são consideradas as variedades *cereja* ou *mini*, de cacho e italiano (FONTES; SILVA, 2002), mas na norma da Comissão Econômica Européia (ECE, 2000) e no *Codex alimentarius* (FAO, 2002), o tomate é classificado em quatro grupos: redondo, achatado com sulcos, oblongo ou alongado e tomate *cereja*, incluindo no último o tomate *cocktail*. Nos Estados Unidos (USDA, 2002), essa classificação independe de grupo, pois nesse país não é considerada a forma do fruto. Didaticamente e de acordo com suas características os tomateiros são classificados em: Santa Cruz, Salada (maçã, caqui ou tomatão), Cereja, italiano (saladete ou san marzano) e agroindustrial (FILGUEIRA, 2008).

A forma do tomate está diretamente ligada ao grupo a que pertence a cultivar. As cultivares do grupo *Santa Cruz* são identificadas pelo diâmetro longitudinal, biloculares ou três lóculos, com frutos de formato oblongo, ovalado, arredondado, redondo-alongado e quadrado (BRASIL, 1995; MARTINS; CASTRO, 1997 a, b; SILVA; GIORDANO, 2000; BRASIL, 2002; FILGUEIRA, 2008), pesam de 70 a 200 g (EMBRAPA, 1993; FILGUEIRA, 2008) com uma média de 130 a 140 g de peso (FONTES; SILVA, 2002). A cultivar *Santa Cruz* é resultado do cruzamento natural entre as cultivares *Rei Umberto* e *Chacareiro* (redondo Japonês), ocorrido em Suzano - São Paulo (SP), entre 1935 e 1940 por um tomaticultor (FILGUEIRA, 2008).

Os tomates pertencentes a variedade *salada* possuem formatos redondo achatado, globoso e globoso achatado no ápice e na base. São pluriloculares com cinco a dez lóculos e possuem peso médio variando entre 140 g e 250 g (CAMARGO, 1992; EMBRAPA, 1993; BRASIL, 1995; SAKATA, 1998; GIORDANO, et al., 2008).

Tomates do grupo *cereja*, *Lycopersicum esculentum* variedade *cerasiforme*, exibem frutos pequenos, redondos alongados, com 2 a 3 cm de diâmetro, dois lóculos, polpa fina e pesam em média 15 g a 25 g (FILGUEIRA, 2008).

O tomate italiano é um híbrido, assim como o laranja e o amarelo e tem ganhado preferência entre os consumidores. Podem ter a forma arredondada ou oblonga e pesam em média 75 g (EMBRAPA, 1993; SAKATA, 1998; SAKAMA, 2001; FILGUEIRA, 2008).

2.1.3 – Composição Nutricional do Tomate

O tomate é uma hortaliça de baixa caloria (15 a 23 calorias/100g), pobre em gordura (cerca de 1g), com 0 g de colesterol, 1 g de proteínas e 6 g de carboidrato, 1,2 g /100 g de fibras (pele e sementes - pectinas, hemicelulose e celulose). É rico em água cerca de 93% a 95%. Nos 5% a 7% restantes, encontram-se compostos inorgânicos, ácidos orgânicos, açúcares, sólidos insolúveis em álcool e outros compostos (Tabelas 1 e 2) (EMBRAPA, 2002).

Tabela 1. Composição dos frutos maduros de tomate (% na matéria seca)

COMPOSIÇÃO DOS FRUTOS DE TOMATE	% NA MATÉRIA SECA
Glucose	22
Frutose	25
Sucrose	1
Proteínas	8
Substâncias pécicas	7
Hemicelulose	4
Celulose	6
Ácido cítrico	9
Ácido málico	4
Principalmente K, Ca, Mg e P	8
Lipídios	2
Aminoácidos dicarboxílicos	2
Pigmentos	0,4
Ácido ascórbico	0,5
Voláteis	0,1
Outros aminoácidos, vitaminas e polifenóis	1,0

Fonte: www.embrapa.com.br (apud Davies; Hobson,1981)

Tabela 2. Teores de vitaminas nos frutos maduros de tomate (valores médios por 100 g de fruto fresco).

TEORES DE VITAMINAS	mg/100g DE FRUTO FRESCO
Vitamina A (b-caroteno)	900 – 1271 i.u.*
Vitamina B1 (tiamina)	50 – 60
Vitamina B2 (riboflavina)	20 – 50
Vitamina B3 (ácido pantotênico)	50 – 750
Vitamina do complexo B6	80 – 110
Ácido nicotínico (niacina)	500 – 700
Ácido fólico	6,4 – 20
Biotina	1,2 – 4,0
Vitamina C	15000 – 23000
Vitamina E (a-tocoferol)	40 – 1200

* 1 i.u. (unidade internacional) = 0,6 mg de b-caroteno.

Fonte: www.embrapa.com.br (apud Davies; Hobson,1981)

Os glicoalcalóides presentes (as solaninas) são a alfa-tomatina e a dehidrotomatina, muito mais abundantes no estágio verde e nas partes verdes da planta, cerca de 43 vezes mais, enquanto no estágio maduro são quase residuais. Durante o processo de maturação aumenta a concentração de carotenóides e diminui a concentração de vitamina C (MARTINS et al., 2007 apud COSTA, 2009).

A composição dos frutos é uma característica da cultivar, mas também pode ser influenciada pelas condições edafoclimáticas da região produtora. O estágio de maturação quando da colheita, tempo e modo de conservação e os processamentos a que foram submetidos os frutos também provocam grandes transformações nas suas características (EMBRAPA, 2002).

2.2 - INSUMOS AGROQUÍMICOS

Agrotóxicos, defensivos químicos, pesticidas, praguicidas, remédios de planta e venenos, essas são algumas das inúmeras denominações relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas (animais e vegetais) e doenças de plantas (FUNDACENTRO, 1998). Podem ser classificadas como inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (controle de plantas invasoras), desfolhantes (controle de folhas indesejadas), fumigantes (controle de bactérias do solo), rodenticidas ou raticidas (controle de roedores/ratos), nematicidas (controle de nematóides) e acaricidas (controle de ácaros).

O emprego de insumos agroquímicos, no Brasil, depende de registro concedido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), condicionado ao Ministério da Saúde (MS) e ao Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis (IBAMA).

A ANVISA, através da Portaria 03/92 para avaliação toxicológica, classificação toxicológica e fixação de limites máximos de resíduos de agrotóxicos, segurança dos aplicadores e da população em geral estabelece que:

- a) Resíduo de agrotóxico - substância ou mistura de substâncias remanescente ou existente em alimentos ou no meio ambiente decorrente do uso da presença de agrotóxicos e afins, inclusive quaisquer derivados específicos, tais como produtos de conversão e de degradação, metabólicos, produtos de reação e impurezas, consideradas tóxicas e ambientalmente importantes.

b) Resíduo Estranho - resíduo de agrotóxico e de seus produtos de transformação presentes nos alimentos, mas não provenientes de sua aplicação direta. O resíduo estranho é freqüentemente devido a contaminação ambiental ou da cadeia alimentar.

c) Limite máximo de resíduo - quantidade máxima de resíduo de agrotóxico legalmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde sua produção até o consumo, expressa em partes (em peso) do agrotóxico ou seus derivados por um milhão de partes de alimento (em peso) (ppm ou mg/kg).

Segundo a atual legislação, compete ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento realizar a avaliação de eficácia agrônômica, ao Ministério da Saúde de executar a avaliação e classificação toxicológica e ao Ministério do Meio Ambiente avaliar e classificar o potencial de periculosidade ambiental (PERES; MOREIRA, 2003).

A avaliação e a classificação do potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico são baseadas em estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos. Dessa forma um agrotóxico pode ser classificado quanto à periculosidade ambiental, em classes que variam de I a IV: produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I), produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II), produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III) e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV). A classificação dos agrotóxicos em função dos efeitos à saúde, decorrentes da exposição humana a esses agentes, pode resultar em diferentes classes toxicológicas, sumarizadas na Tabela 3. Na Tabela 4 reúne-se os efeitos causados à saúde pela exposição destes, e podem ser de dois tipos: 1) **agudos**, ou que resultem da exposição a concentrações de um ou mais agentes tóxicos, capazes de causar dano efetivo aparente em um período de 24 horas; 2) **crônicos**, ou que resultem de uma exposição continuada a doses relativamente baixas de um ou mais produtos.

Tabela 3 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana

CLASSE TOXICOLÓGICA	TOXICIDADE	DL50*	FAIXA COLORIDA
I	Extremamente Tóxica	≤ 5 mg/Kg	Vermelha
II	Altamente Tóxica	Entre 5 e 50 mg/Kg	Amarela
III	Mediamente Tóxica	Entre 50 e 500 mg/Kg	Azul
IV	Pouco Tóxica	Entre 500 e 5000 mg/Kg	Verde
-	Muito Pouco Tóxica	Acima de 5000 mg/Kg	-

Fonte: WHO, 1990; OPS/WHO, 1996, apud PERES, 1999

* Define-se dose letal (DL₅₀) como a concentração de uma substância química capaz de matar 50% da população de animais testados. Essa dose mede-se em miligramas (mg) de substância por cada quilograma (kg) de massa corporal do animal testado. A dose letal depende ainda do modo de exposição ao produto tóxico. Quanto menor for a concentração de uma substância por DL50 mais tóxica esta será.

Tabela 4 – Efeitos da exposição aos agrotóxicos

CLASSIFICAÇÃO	GRUPO QUÍMICO	INTOXICAÇÃO AGUDA	INTOXICAÇÃO CRÔNICA
Inseticida	Organofosforados e carbamatos	Fraqueza Cólica abdominal Vômito Espasmos musculares Convulsão	Efeitos neurológicos retardados Alterações cromossomais Dermatites de contato
	Organoclorados	Náusea Vômito Contrações musculares involuntárias	Arritmias cardíacas Lesões renais Neuropatias periféricas
	Piretróides sintéticos	Irritação das conjuntivas Espirros Excitação Convulsão	Alergias Asma brônquica Irritação das mucosas Hipersensibilidade
Fungicida	Ditiocarbamatos	Tonteira Vômito Tremores musculares Dor de cabeça	Alergias respiratórias Dermatites Doença de Parkinson Cânceres
	Fentalamidas	-	Teratogênese
	Dinitrofenóis e pentaclorofenol	Dificuldade respiratória Hipertermia Convulsão	Cânceres Cloroacnes
Herbicida	Fenoxiacéticos	Perda de apetite Enjôo Vômito Fasciculação muscular	Indução da produção de enzimas hepáticas Cânceres Teratogênese
	Dipiridilos	Sangramento nasal Fraqueza Desmaio Conjuntivites	Lesões hepáticas Dermatites de contato Fibrose pulmonar

Fonte: WHO, 1990; OPS/WHO, 1996, apud PERES, 1999

As conseqüências ambientais da utilização destes produtos depende de suas propriedades físico-químicas, bem como a quantidade e a frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e das condições meteorológicas (KLINGMAN; ASHTON; NOORDHOFF, 1982). A Tabela 5 e 6 relacionam a toxicidade e persistência e sua dinâmica e destino no meio-ambiente, respectivamente.

Tabela 5 – Toxicidade e persistência ambiental de alguns agrotóxicos (escala 1 a 5)

AGROTÓXICO		TOXICIDADE				PERSISTÊNCIA NO MEIO- AMBIENTE
		MAMÍFEROS	PEIXES	AVES	INSETOS	
Permetrina	Piretróide	2	4	2	5	2
DDT	Organoclorado	3	4	2	2	5
Lindano	Organoclorado	3	3	2	4	4
Etil-paration	Organofosforado	5	2	5	5	2
Malation	Organofosforado	2	2	1	4	1
Carbaril	Carbamato	2	1	1	4	1
Metoprene	Regulador do crescimento	1	1	1	2	2
<i>Bacillus thuringensis</i>	Microbiológico	1	1	1	1	1

Fonte: WHO, 1990; OPS/WHO, 1996, apud PERES, 1999

Tabela 6 – Dinâmica/destino de agrotóxicos no ambiente

PROCESSO	CONSEQUÊNCIA	FATORES
Transferência (processo que realoca a molécula sem alterar sua estrutura)		
Deriva física	Movimento pela ação do vento	Velocidade do vento, tamanho das gotas
Volatilização	Perda por evaporação do solo, da planta ou do ecossistema aquático	Pressão de vapor, velocidade do vento, temperatura
Adsorção	Remoção pela interação com plantas, solo e sedimento	Conteúdo mineral e matéria orgânica, tipo de mineral, umidade
Absorção	Absorção pelas raízes ou ingestão animal	Transporte pela membrana celular, tempo de contato, suscetibilidade
Lixiviação	Translocação lateral e vertical através do solo	Conteúdo de água, macroporos, textura do solo, quantidade do mineral e conteúdo de matéria Orgânica
Erosão	Movimento pela ação da água ou do vento	Chuva, velocidade do vento, tamanho das partículas do mineral e da matéria orgânica com moléculas adsorvidas
Degradação (processo que altera a estrutura química)		
Fotoquímica	Quebra da molécula devido a absorção de luz solar	Estrutura química, intensidade e duração da luz solar, exposição
Microbiana	Degradação microbiana	Fatores ambientais (pH, umidade, temperatura), condições de nutriente, conteúdo de matéria orgânica.
Química	Alteração por processos químicos como hidrólise e reações de oxi-redução	Alto ou baixo pH e fatores ambientais
Metabolismo	Transformação química após absorção pelas plantas e animais	Capacidade de ser absorvido, ser metabolizado e interagir com organismos

Fonte: PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1999.

2.2.1 – Fertilizantes agrícolas

Fertilizantes são substâncias naturais ou sintéticas adicionadas ao solo ou outro meio de cultivo para fornecer nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas. A utilização de fertilizantes sintéticos, com finalidade corretiva ou nutricional, na agricultura convencional pode representar risco químico para a produção de alimentos, principalmente em relação ao uso excessivo de fertilizantes nitrogenados e contaminantes presentes em alguns produtos disponíveis no mercado. Contaminantes como cádmio, chumbo, mercúrio, arsênico podem entrar na cadeia alimentar através do uso indiscriminado de fertilizantes minerais por estarem presentes como contaminantes na matéria-prima usada como fonte de macro e micro-nutrientes (EMBRAPA, 2006).

Adições globais de metais pesados ao solo por fertilizantes são da ordem de 30.000–250.000 kg ano⁻¹ de Cd, 50.000–580.000 kg ano⁻¹ de Cu, 30.000–380.000 kg ano⁻¹ de Cr, 200.000–550.000 kg ano⁻¹ de Ni, 420.000–2.300.000 kg ano⁻¹ de Pb e 260.000– 1.100.000 kg ano⁻¹ de Zn (CAMPOS, et. al, 2005). Fertilizantes fosfatados contêm metais pesados da rocha que os originou ou dos ingredientes usados na industrialização do fertilizante. Metais pesados podem persistir no solo, por causa da sua baixa mobilidade, ou serem absorvidos pelas plantas e ingressarem na cadeia alimentar (CAMELO et al., 1990; ABDEL-HALEEM et al., 2001). A Tabela 07 reúne os principais fertilizantes utilizados em hortaliças e seus teores de nutrientes.

Tabela 07. Composição, fórmula e teores de nutrientes de fertilizantes comerciais.

FERTILIZANTE	FÓRMULA	TEOR DO ELEMENTO (%)
Nitrogenados		
Nitrato de Amônio	NH ₄ NO ₃	33
Sulfato de Amônio	(NH ₄)SO ₄	20(N)24(S)
Uréia	CO(NH ₂) ₂	45
Micronutrientes		
Sulfato de zinco heptaidratado	ZnSO ₄ .7H ₂ O	21(Zn)11(S)
Sulfato de manganês	MnSO ₄ .4H ₂ O	25(Mn)14(S)
Sulfato de cobre	CuSO ₄ .5H ₂ O	25(Cu) 12(S)
Sulfato de ferro	Fe(SO ₄) ₃ .4H ₂ O	23(Fe)18(S)
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	17 B

FONTE: http://www.infobibos.com/Artigos/2007_1/CalagemHortalias/Index.htm

2.3 – CULTIVOS DO TOMATE

2.3.1 – Manejo Convencional

O Brasil é o quarto maior mercado de pesticidas ou defensivos agrícolas sintéticos no mundo e oitavo, quando se considera a utilização por área cultivada. Dentre as culturas campeãs em utilização destes produtos destaca-se o tomate, pela sua perecibilidade e por ser a espécie do grupo das hortaliças com maior volume de produção no Brasil. São comercializadas, anualmente, cerca de 3,77 milhões de toneladas, das quais 82% estão concentradas nos Estados de Goiás, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Bahia e Rio de Janeiro (AGRIANUAL, 2009).

O tomateiro é cultivado no Brasil durante o ano todo tanto no plantio “estaqueado” quanto no “rasteiro” (ARAÚJO et al., 2000), contudo, exige grandes investimentos fitossanitários, chegando a se fazer, normalmente, pulverizações a cada três dias, desde a emergência das plantas até a colheita (PAZINI et al., 1989; NAKANO, 1999). O controle de pragas, através do uso intensivo e indiscriminado de pesticidas químicos, de largo espectro de ação e grandes períodos de carência, representa um componente significativo na formação do custo de produção, além de oferecer riscos de contaminação aos trabalhadores, consumidores e meio ambiente em geral. Em função do uso intensivo, inclusive na colheita, é inevitável a presença de resíduos tóxicos nos alimentos.

Na tabela 8 estão agrupadas as principais doenças e pragas da cultura do tomate e seu tratamento, segundo o manejo convencional. Encontram-se reunidas nas Tabelas 9 e 10 os principais defensivos agrícolas utilizados no cultivo de tomates para controle de traça-do-tomateiro e mosca-branca, respectivamente.

Tabela 08. Doenças do tomateiro e seus tratamentos.

DOENÇAS	TRATAMENTO
<p>Bacterianas</p> <p>Cancro-bacteriano (<i>Clavibacter ichiganensis</i> subsp. <i>michiganensis</i>) Mancha-bacteriana (<i>Xanthomonas campestris</i> pv. <i>vesicatoria</i>), Pinta-bacteriana (<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>tomato</i>), Murcha-bacteriana (<i>Ralstonia solanacearum</i>), Talo-oco e podridão mole dos frutos (<i>Erwinia</i> spp.)</p>	<p>Usar adubação equilibrada; Evitar ferimentos nas plantas (mecânicos, insetos); Reduzir o volume de água e/ou melhorar a drenagem do terreno; Pulverizar com fungicidas cúpricos ou antibióticos.</p>
<p>Fungos</p> <p>Mancha-de-estenfílio (<i>Stemphyllium</i> spp.), Mela-de-rizoctonia (<i>Rhizoctonia solani</i>), Murcha-de-fusário (<i>Fusarium oxysporum</i> fsp. <i>lycopersici</i>), Murcha-de-verticílio (<i>Verticillium dahliae</i>), Pinta-preta (<i>Alternaria solani</i>), Podridão-de-esclerócio (<i>Sclerotium rolfsii</i>), Requeima (<i>Phytophthora infestans</i>), Septoriose (<i>Septoria lycopersici</i>)</p>	<p>Equilíbrio nutricional; Pulverizar com fungicidas; Evitar acúmulo de água, e em plantios muito densos, com crescimento vegetativo vigoroso e com baixa circulação de ar.</p>
<p>Nematóides</p> <p>Meloidogyne, dentre elas, <i>M. incognita</i> (raças 1 a 4), <i>M. javanica</i>, <i>M. arenaria</i> e <i>M. Hapla</i>.</p>	<p>Rotação de cultura com gramíneas; Não plantar em áreas muito infestadas; Fazer aração profunda; Aplicar no sulco de plantio nematicidas registrados; Plantar cultivares tolerantes.</p>
<p>Vírus</p> <p>vira-cabeça (Tomato spotted wilt virus-TSWV, Tomato Chlorotic spot virus-TCSV, Groundnut ringspot virus-GRSV e Chrysanthemum stem necrosis virus-CSNV), mosaico-do-fumo (Tobacco mosaic virus-TMV), mosaico-do-tomateiro (Tomato mosaic vírus-ToMV), Risca do tomateiro e mosaico (Potyvirus), Topo-amarelo e Amarelo-baixeiro (Luteovirus), Geminiviroses</p>	<p>Plantar sementes de boa procedência; Cuidados na produção de sementes; Produzir mudas em viveiro ou telado à prova de insetos e em local isolado de campos cultivados com plantas hospedeiras; Manter sempre limpas as mãos, instrumentos e implementos, lavando-os com sabão ou detergente após cada operação; Nunca fumar durante o manuseio das mudas; Controlar adequadamente as plantas daninhas. A aplicação de inseticidas não tem qualquer efeito no controle de viroses de transmissão não-persistente.</p>
<p>Pragas</p> <p>Traça-do-tomateiro (<i>Tuta absoluta</i>), - Mosca branca (<i>Bemisia argentifolii</i>), Ácaro-do-bronzeamento (<i>Aculops lycopersici</i>), Larva-minadora (<i>Liriomyza huidobrensis</i>, <i>L. trifolii</i>, <i>L. sativae</i>), Tripes (<i>Frankliniella</i> spp. e <i>Thrips</i> spp.), Pulgões (<i>Myzus persicae</i> e <i>Macrosiphum euphorbiae</i>), Lagarta-rosca (<i>Agrotis</i> spp), Broca-grande (<i>Helicoverpa zea</i>), Lagarta-militar (<i>Spodoptera frugiperda</i> e <i>S. littoralis</i>) e Broca-pequena (<i>Neoleucinodes elegantalis</i>), Burrinho (<i>Epicauta suturalis</i> e <i>E. attomaria</i>)</p>	<p>Adotar rotação de culturas.; Destruir os restos culturais imediatamente após a colheita; Manter a lavoura livre de plantas daninhas e outras hospedeiras de insetos e ácaros; Utilizar cultivares mais adaptadas à região; Utilizar os insumos recomendados de maneira racional, coordenada e articulada; Desinfestar sistematicamente os vasilhames e os meios de transporte; Obedecer às recomendações de controle dos insetos e ácaros quanto ao produto, dosagem, horário e frequência de pulverizações</p>

Fonte: www.embrapa.br

Tabela 9. Inseticidas registrados no Ministério da Agricultura e do Abastecimento, para o controle da traça-do-tomateiro

GRUPO QUÍMICO	INGREDIENTE ATIVO	NOME COMERCIAL
Aciluréia	Lufenuron	Match CE
Aril propil benzil éter	Etofenprox	Trebon 300 CE
Avermectina	Abamectin	Vertimec 18 CE
Benoiluréia	Chlorfluazuron	Atabron 50 CE
	Teflubenzuron	Nomolt 150
	Triflumuron	Alsystin 250
Biológico	<i>Bacillus thuringiensis</i>	Agree, Dipel, Ecotech, Xentari
Derivado da uréia	Diflubenzuron	Dimilin
Diacilidrazina	Tebufenozide	Mimic 240 SC
Ditiocarbamato	Cartap	Cartap BR 500, Thiobel 500
Fosforado	Fentoato	Elsan
	Metamidophos	Faro, Hamidop 600, Metafos, Metamidofos Fer, Nocaute, Stron, Tamaron Br
	Parathion metyl	Mentox 500 CE
Piretróide	Betacyfluthrin	Bulldock 125, Trebon 300 CE, Turbo
	Cyfluthrin	Baythroid CE
	Cypermethrin	Arrivo 200 CE, Cyprin 205 C, Galgothrin, Ripicord 100
	Deltamethrin	Decis 25 CE
	Esfenvalerate	Sumidan 25 CE
	Fenpropathrin	Danimen 300 C, Meothrin 300
	Fenvalerate	Belmark 75 CE, Somicidin 200
	Lambdacyalothrin	Karate 50 CE
	Permethrin	Ambush 500 CE, Corsair 500 C, Piredan, Pounce 384 CE, Valon 384 CE
	Zetacypermethrin	Fury 180 EW

Fonte: ANVISA

Tabela 10. Inseticidas registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, para o controle da mosca-branca.

GRUPO QUÍMICO	INGREDIENTE ATIVO	PRODUTO COMERCIAL
Ditiocarbamato	Cartap1	Cartap, Thiobel
Fosforado	Acephate1	Orthene 750BR
	Dimethoate	Tiometh 400CE
	Metamidophos1	Faro, Hamidop 600, Metafos, Metamidofos Fer, Nocaute, Stron, Tamaron BR
	Triazophos1	Hostathion 400
Fosforado + piretróide	Triazophos + Deltamethrin1	Deltaphos CE
Piretróide	Betacyfluthrin	Bulldock 125SC
	Esfenvalerate	Sumidan 25CE
	Fenpropathrin	Danimen 300CE, Meothrin 300
	Fenvalerate	Belmarck 75CE, Somicidin 200
Neonicotinóide	Acetamiprid1	Sauros PS, Mospilan
	Imidacloprid1	Confidor, Provado
	Thiamethoxan1	Thiamethoxan 250WG, Actara
	Thiacloprid1	Calypso
Piridazinonas	Pyridaben1	Sanmite
Piridil éter	Pyriproxyfen1	Cordial 100, Epingle 100, Tiger 100
Tiadiazina	Buprofezin1	Applaud

Fonte: AGROFIT

Faz-se necessário para a cultura dessa hortaliça a observância dos sintomas e causas das deficiências de nutrientes, suas medidas corretivas e exigências nutricionais, que estão contidas nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11. Sintomas de deficiência nutricional, fatores associados e medidas de correção.

NUTRIENTE	SINTOMAS	CAUSA	CORREÇÃO
Nitrogênio	Crescimento retardado, as folhas mais velhas tornam-se verde-amareladas	Insuficiência de fertilizante nitrogenado, baixo nível de matéria orgânica no solo, deficiência de Mo, compactação do solo, intensa lixiviação e seca prolongada.	aplicação de nitrogênio, preferencialmente na forma nítrica, em cobertura ou foliar.
Fósforo	A taxa de crescimento é reduzida. As folhas ficam arroxeadas. Em estágios tardios, evoluem para necroses. As folhas caem prematuramente, e há retardo na frutificação.	A acidez ou a alcalinidade do solo, o teor de umidade, a compactação do solo, o modo de aplicação dos fertilizantes e as temperaturas baixas na fase de emergência das plantas.	a aplicação de adubo fosfatado antes do plantio.
Potássio	Crescimento lento; as folhas novas afilam e as velhas amarelam as bordas, tornando-se amarronzadas e necrosadas. Falta de firmeza dos frutos.	O teor de K no solo, a taxa de lixiviação, a calagem excessiva ou a presença de altos teores de Ca, Mg e NH ₃ no solo.	A correção pode ser feita com a adubação em cobertura de sulfato ou cloreto de potássio, seguida de irrigação
Cálcio	Flacidez dos tecidos da extremidade dos frutos, que evolui para uma necrose deprimida, seca e negra. Eventualmente verificam-se deformações das folhas novas e morte dos pontos de crescimento.	Irregularidade hídrica, altos níveis de salinidade, altos teores de N, S, Mg, K, Cl e Na na solução do solo, pH baixo, utilização de altas doses de adubos potássicos e nitrogenados	A correção da deficiência é feita com pulverização foliar de cloreto de cálcio a 0,6%, dirigida às inflorescências.
Magnésio	Descoloração das margens dos folíolos mais velhos. Quando a deficiência é mais severa, as áreas amarelas vão escurecendo, tornando-se posteriormente necrosadas	Solos ácidos, arenosos, com alto índice de lixiviação e altos níveis de cálcio, potássio e amônio afetam a disponibilidade de magnésio.	Previne-se a deficiência com a aplicação de sulfato de magnésio (30 kg/ha) no solo, antes do plantio. A correção pode ser feita com pulverização foliar de sulfato de magnésio a 1,5%.
Enxofre	As folhas apresentam coloração verde-amarelada. As plantas deficientes geralmente apresentam o caule lenhoso, duro e de pequeno diâmetro.	Insuficiência de fertilizante nitrogenado, baixo nível de matéria orgânica no solo, deficiência de Mo, compactação do solo, intensa lixiviação e seca prolongada, excessivo uso de "adubos concentrados	Não há necessidade de adubação. Em casos especiais, a utilização de gesso agrícola, na dosagem de 800 kg/ha, aplicado antes do plantio, com calagem, ou sulfato de potássio ou de magnésio.
Boro	As folhas tornam-se bronzeadas, em seguida, morte das gemas e das folhas. O pecíolo torna-se quebradiço e a planta murcha nas horas mais quentes do dia, em razão dos danos provocados ao sistema radicular.	calagem excessiva, solos arenosos e elevado índice de precipitação pluviométrica.	A prevenção da deficiência faz-se com a aplicação de bórax na adubação de plantio (30 kg/ha). A correção durante o cultivo pode ser feita com pulverização foliar de bórax a 0,25%.
Molibdênio	apresentando um amarelecimento das folhas mais velhas e possíveis necroses marginais com acúmulo de nitrato	Solos com pH abaixo de 5,0 predispõem a deficiência desse nutriente.	A calagem e a aplicação de 1 a 2 kg/ha de molibdato de amônio no solo, ou com pulverização foliar a 0,3%.
Zinco	Encurtamento dos entrenós, nas partes mais novas da planta. Ligeira clorose das folhas, redução do tamanho e deformação das folhas.	Excesso de calagem, elevado índice de lixiviação e alta concentração de fósforo no solo.	A aplicação de sulfato de zinco, na dosagem de 30 kg/ha, junto com a adubação de plantio. A correção pode ser feita com pulverização foliar de sulfato de zinco, na dosagem de 15 g/L de água.

Fonte: www.embrapa.br

Tabela 12. Níveis adequados de nutrientes obtidos em análise foliar de tomateiro.

NUTRIENTE	TEOR (%)	NUTRIENTE	TEOR (ppm)
Nitrogênio	4,0 a 6,0	Boro	50 a 70
Fósforo	0,25 a 0,75	Zinco	60 a 70
Potássio	3,0 a 5,0	Cobre	10 a 20
Cálcio	1,5 a 3,0	Manganês	250 a 400
Magnésio	0,4 a 0,6	Ferro	400 a 600
Enxofre	0,4 a 1,2		

Fonte: Silva; Giordano, 2000.

2.3.2 – Manejo Orgânico

No Brasil, segundo a Lei Federal nº 10831/03, “considera-se sistema orgânico de produção agropecuária todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não-renovável, empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos, a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente” (BRASIL, 2003).

Ainda segundo a legislação supracitada, “a finalidade de um sistema de produção orgânico é:

- I – a oferta de produtos saudáveis isentos de contaminantes intencionais;
- II – a preservação da diversidade biológica dos ecossistemas naturais e a recomposição ou incremento da diversidade biológica dos ecossistemas modificados em que se insere o sistema de produção;
- III – incrementar a atividade biológica do solo;
- IV – promover um uso saudável do solo, da água e do ar, e reduzir ao mínimo todas as formas de contaminação desses elementos que possam resultar das práticas agrícolas;
- V – manter ou incrementar a fertilidade do solo a longo prazo;

VI – a reciclagem de resíduos de origem orgânica, reduzindo ao mínimo o emprego de recursos não-renováveis;

VII – basear-se em recursos renováveis e em sistemas agrícolas organizados localmente;

VIII – incentivar a integração entre os diferentes segmentos da cadeia produtiva e de consumo de produtos orgânicos e a regionalização da produção e comércio desses produtos;

IX – manipular os produtos agrícolas com base no uso de métodos de elaboração cuidadosos, com o propósito de manter a integridade orgânica e as qualidades vitais do produto em todas as etapas” (BRASIL, 2003).

Existem, no Brasil, cerca de 15 agências certificadoras da qualidade dos produtos orgânicos, no entanto apenas um número pequeno dessas agências recebem autorização da International Federation of Organic Agricultural Movements (IFOAM). O IFOAM é uma organização mundial para o movimento orgânico, que une mais de 750 organizações-membro em 116 países, e participa ativamente nas negociações agrícolas internacionais e ambiental com as Nações Unidas e das instituições multilaterais para promover os interesses do movimento da agricultura orgânica em todo o mundo, além de oferecer uma garantia de mercado para a integridade dos créditos orgânica, através do Sistema de Garantia Orgânica (OGS) que o mundo orgânico através de um sistema comum de normas, a verificação e a identidade de mercado (IFOAM).

Segundo Souza e Alcântara a produção orgânica surge como alternativa à contaminação dos alimentos por resíduos químicos ou sintéticos, pois busca oferecer produtos de boa qualidade, livre de contaminantes de natureza química, física ou biológica.

Segundo Bourn e Pescott (2002) e Ren e colaboradores (2001), é necessário que haja mais pesquisas sobre a biodisponibilidade de nutrientes dos cultivos orgânicos, comparativamente com o convencional. Segundo os autores é provável que os alimentos produzidos organicamente tenham menor resíduos de pesticidas, porém há poucos estudos sobre resíduos nestes alimentos.

2.4 – ELEMENTOS QUÍMICOS

Os elementos químicos estão classificados, de acordo com sua importância no organismo humano em: i) **elementos essenciais**: necessários às funções fisiológicas; ii) **elementos terapêuticos**: presentes em caso de ingestão de drogas, inalação ou tratamentos com os mesmos e, iii) **elementos não essenciais ou tóxicos**, presentes em caso de exposição ocupacional ou outras vias (TANAKA, 1994; TSALEV, 1984; CHRISTIAN, 1969). Atualmente, a Resolução nº 16, de 30 de abril de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), atribui a classificação dos elementos em essenciais, não-essenciais e carenciais (BRASIL, 1999).

O corpo humano é constituído por cerca de 99% de **macronutrientes** (C, H, O, N, água, glicídios, lipídeos e proteínas). Apenas 1% do corpo de um indivíduo adulto é composto de **micronutrientes**, onde se encontram 26 elementos como essenciais ao ser humano. Na faixa de gramas/100g de produto, os seguintes elementos: C, H, N, O, P, Ca, S, Cl, K, Mg e Na; na faixa de mg g⁻¹ e ng g⁻¹ os elementos: Fe, I, Zn, Se, Mn, Cu, Cr, Mo, Co, Ni, F, Si e V (UNDERWOOD, 1977; apud FÁVARA et al., 2000).

Os elementos tóxicos, Hg, Cd e Pb, possuem propriedades potencialmente tóxicas em concentrações extremamente baixas e afetam o metabolismo de alguns elementos traço essenciais, tais como, Cu, Zn, Fe, Mn e Se, pela competição por ligantes nos sistemas biológicos (ABDULLA; CHIMIECLNICKA, 1990; apud FÁVARA et al., 2000).

Os elementos traços foram distribuídos em 3 grupos pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1996 apud FÁVARA et al., 2000), em função de sua significância nutricional em humanos: elementos essenciais: I, Zn, Se, Cu, Mo, Cr, Fe e Co; elementos provavelmente essenciais: Mn, Si, Ni, B, V; elementos potencialmente tóxicos, alguns dos quais podem contudo apresentar algumas funções essenciais em níveis baixos de concentração: F, Pb, Cd, Hg, As, Al, Li, Sn.

Merecem destaque pela importância nas funções metabólicas do corpo humano os elementos: Cálcio e o Fósforo, para a estrutura óssea e dos dentes; Sódio, Potássio, Cloro e Cálcio, no equilíbrio eletrolítico dos líquidos do corpo; Ferro, Cobre e Cobalto, na síntese da hemoglobina; Magnésio e Cálcio, na formação dos tecidos moles e células do sistema nervoso, Cobalto faz parte da vitamina B12 e a

deficiência nesta vitamina causa anemia. Zinco para o crescimento e para o desenvolvimento dos órgãos reprodutores, a insuficiência nas pessoas é rara e ocorre em casos de má nutrição, mas o excesso pode perturbar a absorção do Fe e Cu a nível intestinal. O Cromo é essencial na atividade enzimática, já o Selênio acima de 1g/l é nocivo à saúde, mas a sua deficiência acarreta graves perturbações, causando a selenose, uma cardiomiopatia crônica (MOURA, 2009).

Outros elementos são indesejáveis no organismo humano como Cádmio, Chumbo, Mercúrio. A periculosidade desses elementos depende de vários fatores, tais como a forma como estão ligados e a espécie que está disponível. O As, por exemplo, é mais tóxico na forma reduzida (As^{3+}) do que oxidada (As^{5+}), podendo ser letal para os humanos, sendo carcinogênico e em grandes quantidades e provocando queimaduras no nariz e na boca e perturbações intestinais. A contaminação por Cádmio (Cd) está associada a doenças nos ossos, hipertensão, doenças cardíacas e cancro.

O Mercúrio (**Hg**) pode existir no estado sólido, líquido e gasoso, mas em condições normais é líquido e evapora-se facilmente. O metilmercúrio (CH_3Hg) é a forma mais tóxica de mercúrio: causa alterações do sistema imunitário, alterações genéticas e enzimáticas e danos no sistema nervoso. O Chumbo todas as formas são venenosas, sobretudo as mais solúveis.

2.5 – PREPARO E DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para progredir nas etapas que formam uma análise química. Idealmente, um procedimento de digestão de uma amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos (SANTELLI; ARRUDA, 1997).

As amostras de tomate possuem muita água e uma grande quantidade de matéria orgânica, sendo necessário um tratamento da amostra para ocorrer à solubilização e que assim possa ser introduzidos no sistema de nebulização dos equipamentos. Dessa forma, faz-se necessário investigar o preparo da amostra, que é a etapa mais crítica, demorada e custosa, e objetiva que os analitos presentes na

amostras estejam em uma forma adequada para serem determinadas por uma técnica ou método analítico (PRIEGO-CAPOTE; CASTRO, 2004).

A utilização de radiação micro-ondas inicialmente proposta em 1975 ainda hoje é intensamente estudada e eficiente para a decomposição de amostras com matrizes predominantemente orgânicas e apresenta-se hoje como uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo de amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação, dependendo do frasco usado no processamento. A energia micro-ondas é uma radiação eletromagnética não-ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna, causando o aquecimento pela interação entre as micro-ondas e as moléculas da amostra (SANTELLI, ARRUDA, 1997).

O instrumento típico, usado no aquecimento de amostras para as diversas aplicações analíticas, consiste de seis componentes básicos: o gerador de micro-ondas (chamado de magnetron), o guia de ondas, a cavidade das micro-ondas, o agitador (para espalhar as ondas), um circulador e um exaustor de ar. As micro-ondas são produzidas pelo magnetron, propagadas através do guia de ondas, e inseridas diretamente dentro da cavidade do forno onde o espalhador as distribui em diferentes direções sendo, então, absorvidas pelas moléculas de amostras e solventes (SANTELLI, ARRUDA, 1997).

A técnica que emprega o uso da radiação micro-ondas para a digestão de amostras apresenta algumas vantagens sendo uma delas, o controle da potência do forno, o que pode permitir a redução no tempo da digestão. Para que haja efetiva decomposição, o aquecimento da amostra geralmente é realizado na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Os ácidos devem ser suficientemente oxidantes e o aquecimento deve ser feito até temperaturas elevadas durante um intervalo de tempo adequado.

Os métodos espectroquímicos de análise que utilizam as propriedades da energia eletromagnética do espectro para efetuar a quantificação das espécies se classificam em métodos de emissão, absorção, espalhamento, luminescência e métodos indiretos.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) se baseia na emissão de radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS do espectro por átomos e íons, após excitação eletrônica em um gás a alta temperatura. É uma técnica rápida, multielementar com baixo nível de radiação de fundo, baixos limites de detecção e ampla faixa de calibração. Sua utilização está amplamente difundida na indústria metalúrgica, mineradora, agrícola, de alimentos, fertilizantes, do petróleo e inúmeros centros de pesquisas.

A espectrometria de massas é uma técnica analítica instrumental que permite separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. Sua capacidade de identificação é usada para íons de elementos, compostos simples e moléculas muito complexas. É possível utilizá-la tanto em análise qualitativa por proporcionar uma identificação no espectro de massas que gera, como em análise quantitativa por ser um processo que ocorre proporcionalmente à concentração das espécies. Esta técnica é considerada de grande sensibilidade podendo chegar a detectar espécies em nível de pg g^{-1} . Em análises inorgânicas, a sua capacidade de detecção de isótopos permite determinar a composição elementar e isotópica. (GINÉ, 1999).

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica robusta para determinação de elementos traço e ultra-traços em alimentos. De 1990 até 2004, pode-se encontrar na literatura cerca de 500 obras relacionadas com aplicação da técnica em matrizes alimentares. Nos últimos anos, a espectrometria de massas tem sido largamente utilizada nos laboratórios de pesquisa e nas atividades de controle na indústria. Este sucesso é, sem dúvida, devido a uma combinação única de uma série de características desejáveis como, baixos limites de detecção (LDs), capacidade multielementar, faixa linear dinâmica e habilidade para discriminar os isótopos (CUBADDA, 2004).

Na Tabela 13 estão mostrados alguns trabalhos que investigaram a determinação em amostras de tomates e similares.

Tabela 13. Artigos relacionados com preparo de amostra e determinação elementar.

AUTOR	MATRIZ	PREPARO	ANALITOS	TÉCNICA
Williams	Vegetais, cereais, leite, carne	Revisão de comparação de resultados entre matrizes orgânicas e convencionais		
Ballesteros, et al.	Vegetais	Digestão assistida por micro-ondas	Metais traços	GFAAS
Väisänen	Agulhas de pinheiro	Digestão assistida por micro-ondas, digestão assistida por ultra-som e calcinação.	Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn	ICP OES
Zbinden	alimentos	Bomba Paar	Elementos traço	ICP-MS
Cubadda	alimentos	Revisão de determinação de elementos traço por ICP-MS		
Ventura	Frutas e vegetais	Bloco digestor	Se	HG-AFS
Assis et al.	Suco de uva	Bloco digestor	Elementos traço e Na	HG-ICP-MS
Demirbas	Tomate	Bloco digestor	Pb, Cd, Fe, Cu, Zn, Ca, Mg e K	GFAAS e FAAS
Todolí, et al.	Tomate	Extração por sonicação	Mn, Zn, Fe, Al Cu e resíduos orgânicos	HPLC-ICP-AES
Polat	Tomate	Método descrito por Kosac(1995)	K, Ca, Na, Mg, Mn, Fe, Zn e Cu	FAAS
Kelly	Tomate e alface	Digestão UV	Elementos traço	ICP-MS
Santos	Tomate	Digestão nitroperclórica 2:1	Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Pb e Co	FAAS

Avaliação de elementos maiores e traços tem sido utilizada para tentar diferenciar amostras cultivadas orgânica e convencionalmente. Segundo estudiosos dinamarqueses (GUNDERSEN et al., 2000) foi possível separar cebolas e ervilhas de 19 fazendas em diferentes regimes de cultivo, no entanto este estudo foi realizado sem a pretensão de identificar razões específicas de concentração para diferenciar o cultivo orgânico do convencional. Comparações mais diretas e significativas entre as concentrações de elementos traço em produtos orgânicos e convencionais tem sido propostas na literatura. (FERNANDES et al., 2002; GHIDINI et al, 2005; LECERF, 1995; JORHEM; SLANINA, 2000; MALMAURET et al., 2002; OLSSON, 2001; WOESE, LANGE, 1997; WORTHINGTON, 2001). Na maioria destas comparações é possível verificar alegações de que alimentos orgânicos contêm concentrações mais altas de elementos traço nutricionalmente vantajosos e menores concentrações de elementos potencialmente prejudiciais.

Segundo Kelly e Batemam (2010), há evidências que sugerem que a organização sistemática nas diferenças das concentrações de certos elementos, tais como manganês ocorrem entre as culturas cultivadas sob os regimes orgânicos e convencionais, como resultado da presença de elevados níveis de fungos micorrízicos arbusculares (FMA) em solos cultivados organicamente (GOSLING, 2006). Tais diferenças nutricionais podem ser atribuídas como um "índice de qualidade" para as culturas orgânicas e, conseqüentemente, e serem usadas como um "indicador de autenticidade".

Santos e colaboradores (2002) em estudo sobre a influência do manejo agrícola na distribuição de metais pesados em tomate, coletaram amostras plantas de tomate, e analisaram os teores de metais pesados presentes. Concluiu-se que a aplicação foliar de defensivos agrícolas favoreceu o maior acúmulo de metais pesados na parte aérea das plantas, e os teores de Cu e Zn estiveram acima dos limites permitidos para metais pesados em plantas.



PARTE
PARTE
EXPERIMENTAL

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram preparadas soluções de trabalho a partir de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Al, As, Ba, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V e Zn (QUEMIS/SpecSol), em meio ácido nítrico (Merck, Alemanha). Através de alíquotas e diluição apropriadas foi preparada a solução multielementar de referência com concentração final de 50,0 mg L⁻¹. As soluções foram estocadas em frascos de polietileno previamente descontaminados.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, com resistividade específica de 18,2 MΩ cm⁻¹, de um sistema de purificação Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, USA). Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico (Merck, Alemanha) 75% v/v, peróxido de hidrogênio 30% v/v (Merck, Alemanha).

A água utilizada para lavagem do material, preparo de soluções padrões e amostras foi destilada e deionizada com um sistema Milli-Q[®]. O ácido nítrico foi destilado, num destilador de ácidos (Subpur, Millestone).

3.2 - LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAIS

A descontaminação de vidrarias, frascos plásticos e materiais em geral, foi realizada com banho de detergente por 24 h, seguida de banho de ácido nítrico 10% (v/v), por também 24 h. Posteriormente, os materiais foram lavados abundantemente com água deionizada e enxaguados, finalmente, com água deionizada. Após a lavagem, o material foi condicionado em caixas de plástico transparentes para secagem.

Os frascos de TFM[®], utilizados no forno de microondas com cavidade ETHOS EZ, eram submetidos à descontaminação em estufa com circulação de ar, a 180°C, por 4h. Após os frascos serem retirados da estufa, eram lavados com água deionizada e mergulhados em banho de ácido nítrico concentrado 10%(v/v) por 24 h. Após esse período eram lavados com água ultra-pura.

3.3 - AMOSTRAS E MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

As amostras de tomate das espécies cereja, caqui e Itália de cultivo orgânico e convencional, em estado inicial e final de maturação foram compradas em feiras livres e/ou supermercados da cidade de Salvador, BA. A Figura 01 mostra as espécies de tomate utilizadas no trabalho.

Todas as amostras coletadas foram feitas com observância dos critérios de similitude de características: forma, tamanho, estágio de maturação e defeitos. Para as amostras de tomate caqui e Itália foram analisados o fruto inteiro e suas partes (casca, semente e polpa) em estágio inicial e final de maturação. Sendo as amostras de tomate Itália provenientes de cultivos orgânicos e convencionais e a espécie caqui somente de cultivo convencional, pois não foram encontradas amostras desta espécie no cultivo orgânico, em nenhuma fase de maturação. As amostras da variedade cereja foram adquiridas em ambos os cultivos e estágios de maturação, e foram analisados apenas os frutos inteiros. A Figura 01 apresenta espécies de tomate Itália, caqui e cereja, no ato da coleta nas feiras. As espécies, cultivos e estágios de maturação das amostras investigadas estão resumidos na Tabela 14.

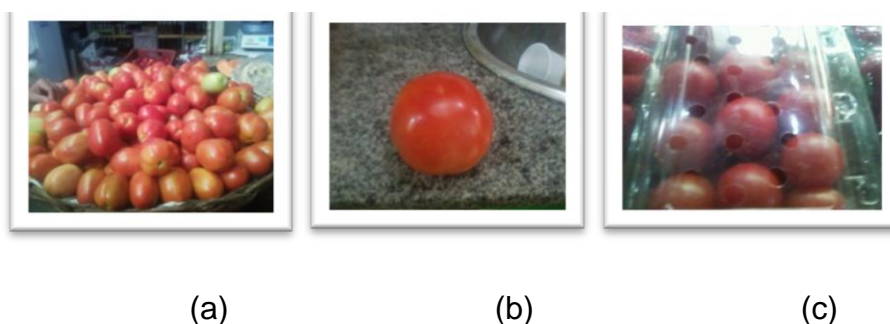


Figura 01. Amostras de tomate (a) Itália, (b) caqui e (c) cereja.

Tabela 14. Espécies, cultivos e estágios de maturação das amostras Investigadas

Tomate	Cultivo Orgânico		Cultivo Convencional	
	Fase Inicial da Maturação	Fase Final da Maturação	Fase Inicial da Maturação	Fase Final da Maturação
CAQUI				
Inteiro	-	-	Ok	Ok
Casca	-	-	Ok	Ok
Semente	-	-	Ok	Ok
Polpa	-	-	Ok	Ok
CEREJA				
Inteiro	Ok	Ok	Ok	Ok
Casca	-	-	-	-
Semente	-	-	-	-
Polpa	-	-	-	-
ITÁLIA				
Inteiro	Ok	Ok	Ok	Ok
Casca	Ok	Ok	Ok	Ok
Semente	Ok	Ok	Ok	Ok
Polpa	Ok	Ok	Ok	Ok

Para avaliar a exatidão dos procedimentos propostos, utilizou-se o material de referência certificado folhas de tomateiro 1573a do NIST (Gaithersburg, Maryland, USA).

3.4 INSTRUMENTAÇÃO

3.4.1 ICP OES

Para a determinação dos analitos Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália) simultâneo, com arranjo axial e detector do estado sólido. O detector de estado sólido possui arranjo de Dispositivo de Carga Acoplada (CCD) e opera em comprimentos de onda na faixa de 167 a 785 nm. Possui interface *end-on gas*, que com o fluxo frontal contra-corrente de gás, protege a região pré-óptica de superaquecimento e remove a zona mais fria do

plasma. A Figura 2 apresenta a visão do ICP OES e sua tocha, na configuração axial.

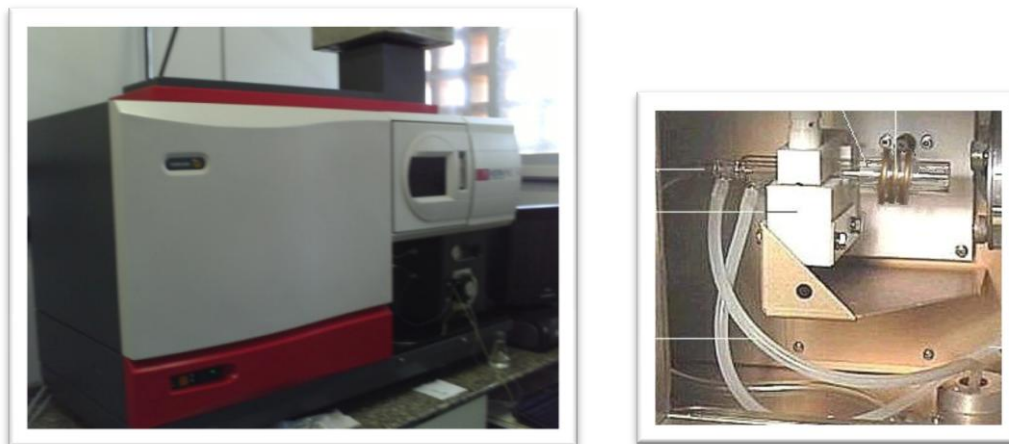


Figura 2. Espectrômetro de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado e tocha na configuração axial

O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução estoque multielementar enquanto que para o alinhamento óptico utilizou-se uma solução contendo Mn $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Para determinação dos analitos foram selecionadas linhas do espectro, seguindo critérios de ausência de interferências espectrais e sensibilidade adequada para a determinação de elementos em baixas e altas concentrações, mediante estudo de linhas de emissão dos elementos a serem investigados. A Tabela 15 mostra as condições operacionais do ICP OES.

Tabela 15. Condições Operacionais do ICP OES

Rádio-frequência do gerador (MHz)	40
Vazão do gás de nebulização (L min^{-1})	0,70
Potência (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	1,5
Câmara de nebulização	Sturmar – Master
Nebulizador	V-Groove

3.4.2. ICP-MS

Para determinação dos elementos As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V foi empregado um espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado, com detector quadrupolo (Thermo Scientific XSERIES 2) e amostrador automático. Este equipamento pode ser operado nos modos padrão e CCT (Collision Cell Technology, célula de colisão que utiliza 8,0% (v/v) H₂ em He como gás da colisão) com comutação automática entre as duas modalidades.

O ICP-MS foi calibrado com solução multi-elementar. Foram selecionados isótopos de acordo com a análise do espectro de massas, de forma que não houvesse interferências de massa consideráveis. A Figura 03 apresenta um ICP-MS Thermo Scientific XSERIES 2 e a Tabela 16 suas condições operacionais.



Figura 03. Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado

Tabela 16. Condições Operacionais do ICP-MS

Parâmetros ICP-MS	
Potência	1300 W
Vazão do gás do plasma	13 L min ⁻¹
Vazão do gás do nebulizador	0,87 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,7 L min ⁻¹
Modo de leitura	Peak jump
Dwell time	10 ms
Sweeps	100
Isótopos	⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁷⁵ As, ⁸² Se, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb

3.4.3. EQUIPAMENTO PARA DIGESTÃO DE AMOSTRAS AUXILIADO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Para digestão das amostras foi empregado um forno de micro-ondas com cavidade, modelo Ethos EZ (Milestone, Sorisole, Itália), (Figura 4), que possui rotor para 10 frascos de 100 mL confeccionados em TFM® (PTFE modificado). Este sistema permite a utilização de métodos com ajuste automático da potência de digestão mediante as rampas de temperatura escolhidas. Durante a digestão, a temperatura foi monitorada.

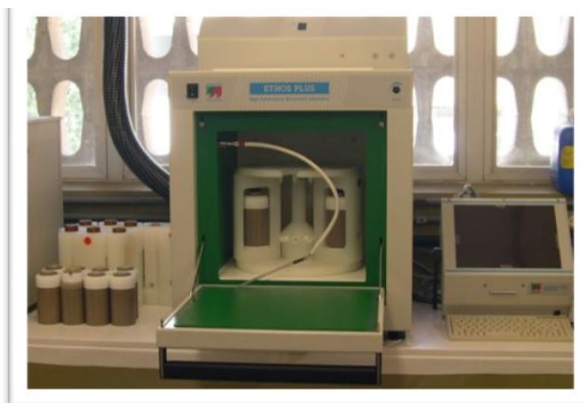


Figura 4. Forno de micro-ondas empregado neste trabalho.

3.5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.5.1. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Os tomates foram lavados com água corrente para tirar resíduos advindos das feiras e/ou supermercados, e posterior lavagem com água ultra-pura em abundância.

Para análise do fruto inteiro maduro, as amostras foram cortadas em fatias com facas descartáveis transparentes, previamente descontaminadas, colocadas em placas de Petri e levadas a estufa com circulação de ar por 72 h, a 65°C. Para

análise das partes do fruto, este foi cortado ao meio, foram coletadas as sementes, o tomate sem as sementes era colocado em um béquer de 2 L, com água ultra-pura e aquecido a 80°C, para despelagem da casca. Separados casca, semente e polpa todas as partes eram levadas a estufa com ventilação, à mesma temperatura e tempo em que eram secos os frutos inteiros. A Figura 05 mostra a amostra antes da secagem e o processo de despelagem.

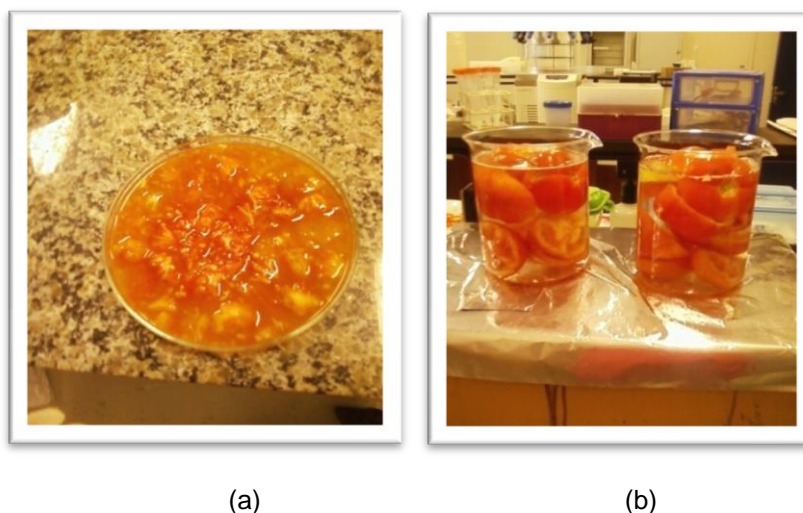


Figura 5. Amostra de tomate para (a) secagem e (b) despelagem

As amostras secas foram moídas em moinho de bolas (SPEX SamplePrep, 8000M MIXER MILL), apresentado na Figura 07, durante 1 min., e para melhor uniformização foram peneiradas numa malha de 200 μ m. O extrato seco de cada amostra, devidamente identificado, foi armazenado em dessecador. A Figura 06 mostra as amostras de tomate secas antes e depois de moídas e a Figura 07 apresenta o moinho de bolas MIXER/MILL 8000M.

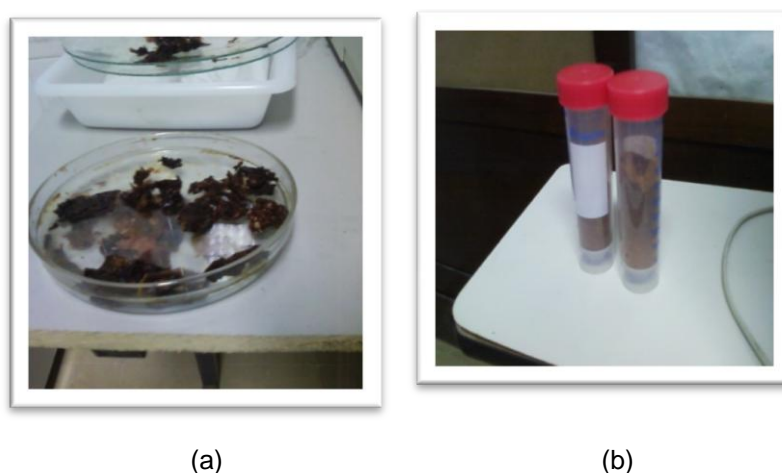


Figura 6. Amostra de tomate seca (a) antes e (b) depois de moída



Figura 7. Moinho de Bolas empregado neste trabalho.

3.5.2. PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

3.5.2.1. ESTUDO DE ACIDEZ DO MEIO E DETERMINAÇÃO DO PROGRAMA PARA DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Foi realizado estudo de para determinação do meio ácido para digestão das amostras. Foram investigados três meios para decomposição, sem alteração do programa do forno de micro-ondas ou da quantidade de amostra, apenas alterando a concentração do ácido. Como utilizou-se ácido nítrico destilado, para iniciar as investigações da acidez do meio foi necessário conhecer a real concentração deste ácido, para tanto realizou-se titulações, que forneceram a concentração de $16,2 \text{ mol L}^{-1}$, para o concentrado. Foram investigadas as seguintes concentrações de ácido nítrico: (P1) $14,2 \text{ mol L}^{-1}$; (P2) $7,1 \text{ mol L}^{-1}$; e (P3) $4,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Para P1, pesou-se cerca de 300 mg de amostra, adicionou-se 7,0 mL de HNO_3 destilado e 1,0 mL de H_2O_2 . Para P2, adicionou-se 3,5 mL de HNO_3 destilado, 3,5 mL de H_2O ultra-pura de 1,0 mL de H_2O_2 . E finalmente para P3, adicionou-se 2,0 mL de HNO_3 destilado, 5,0 mL de H_2O e 1,0 mL de H_2O_2 . Em todos os procedimentos as amostras foram aferidas para um volume final de 25,0 mL. Para os três procedimentos investigados aplicou-se inicialmente o programa de digestão das

amostras em forno micro-ondas, segundo a Tabela 17, sugerida pela biblioteca do equipamento.

Tabela 17. Primeiro programa testado para digestão das amostras em forno micro-ondas com cavidade

Etapa	Tempo(min.)	P _{máx} (W)	T(°C)	P(bar)
1	15	1000	180	35
2	15	1000	180	35
Ventilação	40	0	-	-

Entretanto, em todos os meios investigados, não foi verificada destruição total da matéria orgânica, resultando na digestão incompleta da amostra. Assim, foi necessário o desenvolvimento de um novo programa de digestão, que está mostrado na Tabela 18. Este programa foi testado para os três meios propostos com a amostra certificada, e foram avaliados os percentuais de recuperação dos analitos e a quantidade de carbono residual, para verificação da eficiência da digestão.

Tabela 18. Programa escolhido para digestão das amostras em forno micro-ondas com cavidade

Etapa	Tempo(min.)	P _{máx} (W)	T(°C)	P(bar)
1	4	1000	90	35
2	2	1000	90	35
3	6	1000	180	35
4	10	1000	180	35
Ventilação	20	0	-	-

3.5.3. SELEÇÃO DE LINHAS DOS ANALITOS POR ICP OES

No presente trabalho foi efetuado o estudo das linhas de emissão para os analitos Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn. A solução de trabalho utilizada foi preparada em meio ácido nítrico, contendo os analitos a serem avaliados na faixa linear de concentração de 0,05 a 10 µg mL⁻¹, para Al, Ba, Cu, Mn, Sn, Sr e Zn, e de 10 a 300 µg mL⁻¹, para Al, Fe, Mn, Sn, Zn.

As linhas espectrais foram selecionadas considerando-se as intensidades de emissão dos analitos e do sinal de fundo, o desvio padrão das medidas, a sensibilidade adequada para a determinação dos elementos presentes em altas e baixas concentrações nas matrizes, bem como, o perfil dos espectros e a possibilidade de interferências.

3.5.4 SELEÇÃO DOS ISÓTOS DOS ANALITOS POR ICP-MS

No presente trabalho foi efetuado o estudo dos isótopos para os analitos (As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V). A solução de trabalho utilizada foi preparada em meio ácido nítrico destilado, contendo os analitos a serem avaliados na faixa de concentração linear de 0,5 a 25 ng mL⁻¹ para todos os analitos, em meio HNO₃ (2% v/v).

Os melhores isótopos foram selecionados considerando-se as intensidades dos sinais nos espectros dos analitos e ausência de interferências isobáricas, bem como o desvio padrão das medidas, a sensibilidade adequada para a determinação dos elementos presentes nas matrizes. Os espectros dos analitos estão mostrados na Figuras 08, 09 e 10.

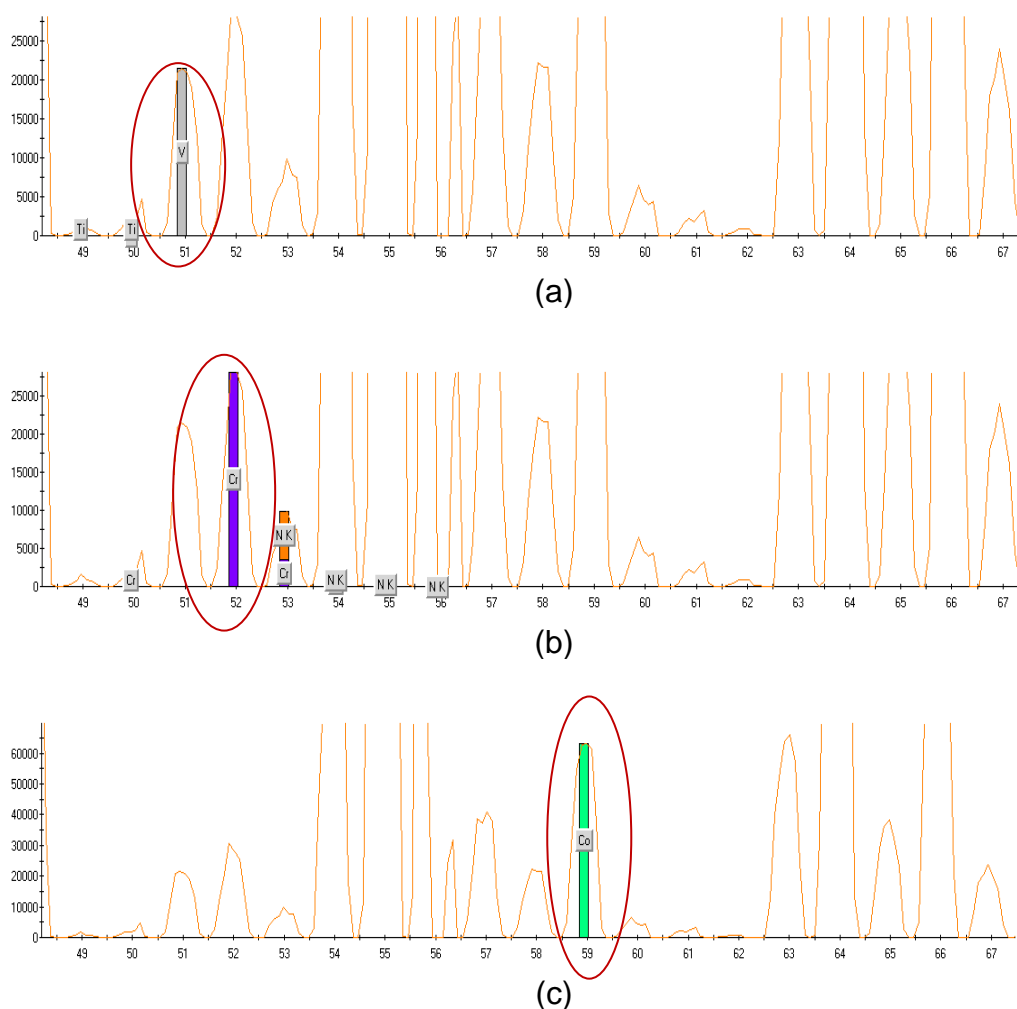


Figura 08. Espectros do ICP-MS na amostra de tomate para a escolha dos isótopos dos analitos a serem determinados (a) Vanádio, (b) Cromo, (c), Cobalto.

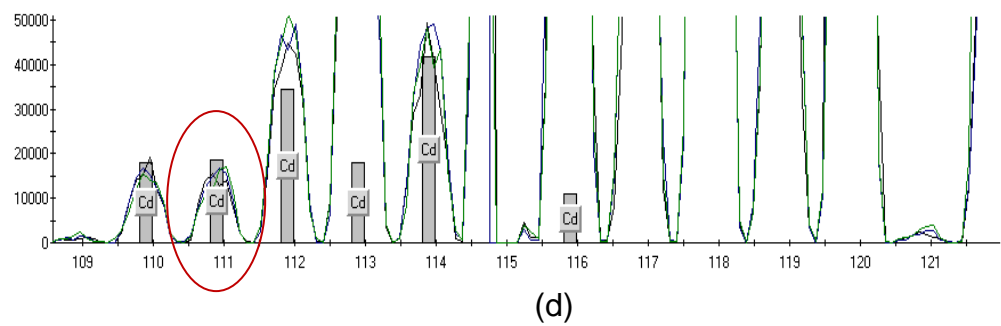
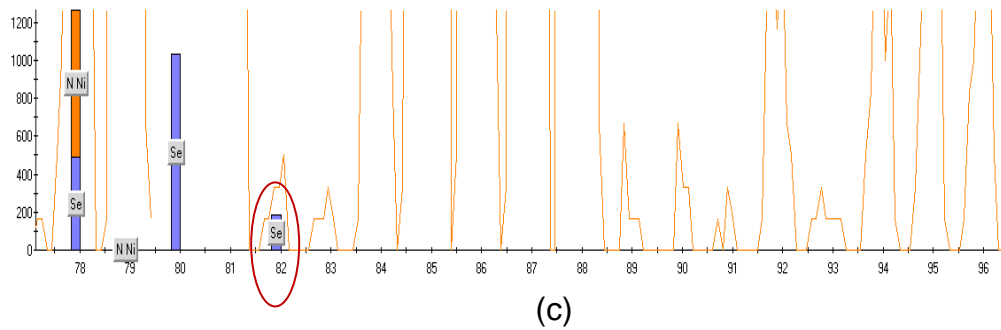
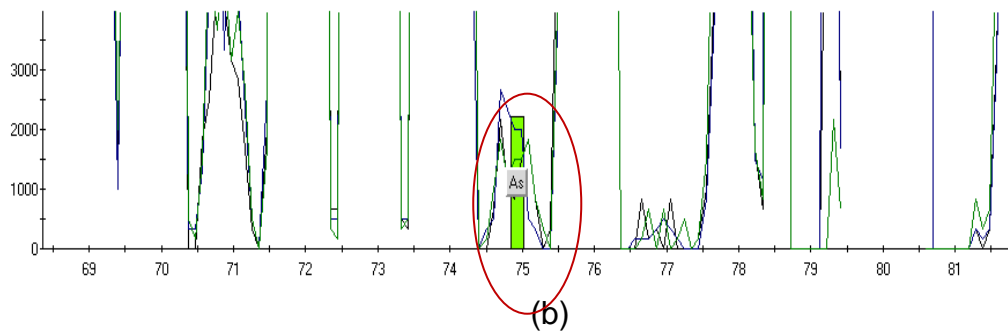
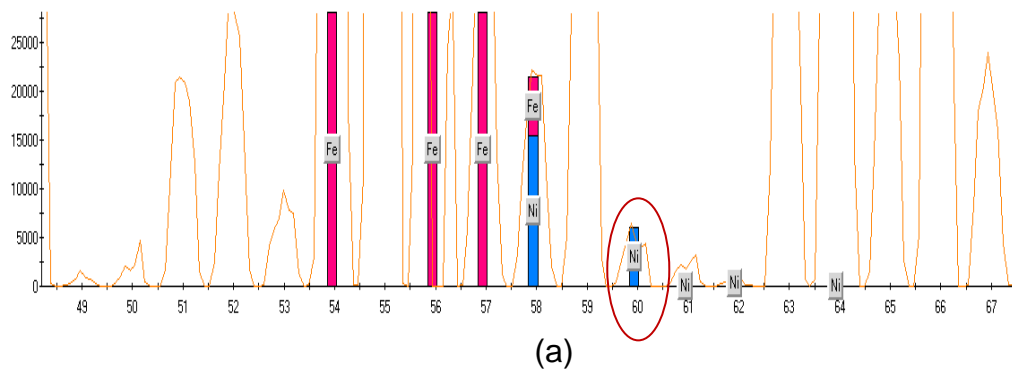


Figura 09. Espectros do ICP-MS na amostra de tomate para a escolha dos isótopos dos analitos a serem determinados (a) Níquel, (b) Arsênio, (c) Cádmio e (d) Selênio.

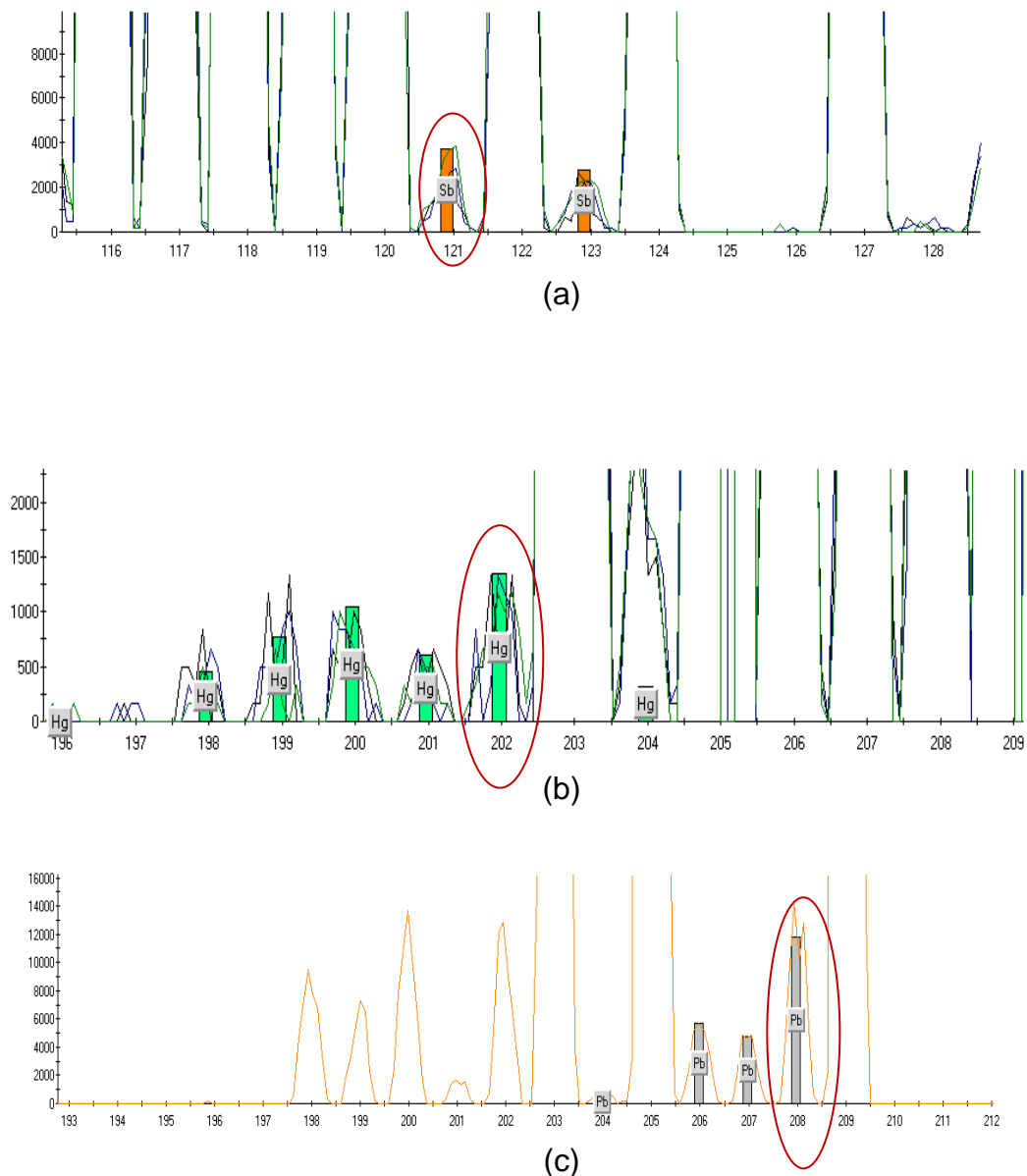


Figura 10. Espectros do ICP-MS na amostra de tomate para a escolha dos isótopos dos analitos a serem determinados (a) Antimônio, (b) Mercúrio e (c) chumbo.

3.5.5. VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS

3.5.5.1. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Segundo Montaser e Golight (1998), o limite de detecção (LOD) expressa a menor quantidade do analito presente numa amostra passível de ser detectado, embora não necessariamente quantificado nas condições de trabalho estabelecidas. Enquanto que, o limite de quantificação (LOQ) corresponde a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão

aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas, a um nível de confiança de 95%.

Para se calcular o LOD, utiliza-se a expressão: $LOD = 3s / S$, onde s = desvio padrão correspondente às intensidades de sinal de 10 brancos e S = coeficiente angular da curva analítica de calibração. Por outro lado, para se calcular o LOQ, utiliza-se a expressão: $LOQ = 10s / S$. Entretanto, como o ICP OES possui sinal de fundo, os valores de LOD e o LOQ devem ser calculados a partir da determinação do sinal equivalente de fundo (BEC).

$$BEC = C_{\text{padrão}} / SBR \quad (1)$$

$$SBR = I_{\text{padrão}} - I_{\text{radiação de fundo}} / I_{\text{radiação de fundo}} \quad (2)$$

Para o cálculo dos valores de LOD e LOQ devem ser utilizadas as equações 3 e 4:

$$LOD = 3. BEC. RSD_{\text{radiação de fundo}} / 100 \quad (3)$$

$$LOQ = 10. BEC. RSD_{\text{radiação de fundo}} / 100 \quad (4)$$

Onde RSD = SB = desvio padrão dos 10 brancos

3.5.5.2. EFEITO DE MATRIZ

O estudo do efeito de matriz foi realizado no ICP-MS para os elementos As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V. Para isto, foram preparadas curvas analíticas em meio ácido nítrico diluído a 2% v/v (0,288 mol L⁻¹), a partir de soluções digeridas das amostras de tomate e da solução de referência. Após a medida, foram obtidos os coeficientes angulares de ambas as curvas, anteriormente descritas, e comparadas suas inclinações por teste estatístico.

3.5.5.3. PRECISÃO

Para avaliar a precisão do método, estimou-se a repetibilidade, através da avaliação do desvio padrão relativo (RSD) do método referente ao procedimento de decomposição utilizado para as amostras de tomate.

3.5.5.4 EXATIDÃO

Para avaliação da exatidão utilizou-se material de referência certificado (CRM) folhas de tomateiro 1573a do NIST (Gaithersburg, Maryland, USA). Tal escolha baseou-se no fato da disponibilidade deste CRM nos laboratórios do GPQA e semelhança com os extratos secos das amostras de tomate. A amostra do CRM foi submetida ao mesmo procedimento empregando forno de micro-ondas com cavidade.

3.5.5.4.1. ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO

Para verificar a exatidão de um método pode-se empregar o uso de materiais de referência certificados, teste de adição e recuperação do analito e a comparação dos resultados com técnica ou método alternativo. Neste trabalho foi empregado o uso de materiais de referência, mas fez-se também o teste de adição e recuperação dos analitos, em virtude do material de referência utilizado não ser a amostra propriamente dita. Determinações multielementares foram feitas em amostras de tomate após adição de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co, Cr, Hg, e Sb em $0,288 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e de $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Ba, Cu, Mn, Sn, Sr e Zn, em $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Os elementos foram quantificados por ICP-MS e ICP OES, respectivamente.

CAPÍTULO IV -
APRESENTAÇÃO

E

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos, referentes a otimização do procedimento de preparo das amostras e quantificação dos analitos por ICP-MS e ICP OES nas amostras de tomate de diferentes espécies, cultivo e fases de maturação.

4.1 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA PREPARO DAS AMOSTRAS

4.1.1 – ACIDEZ DO MEIO PARA DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de tomate e de material certificado foram submetidas à decomposição em forno com radiação micro-ondas, com o objetivo de investigar a eficiência de digestão das amostras usando ácido nítrico diluído. Os resultados foram avaliados em termos de acidez e do carbono residual, além dos percentuais de recuperação.

Os valores obtidos para acidez residual dos digeridos foram 4,0 mol L⁻¹, 2,0 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹ para os procedimentos utilizando ácido nítrico nas concentrações iniciais 14,2 mol L⁻¹, 7,1 mol L⁻¹, 4,0 mol L⁻¹, respectivamente. Os teores de carbono residual variaram de 6 a 12 %, sendo o menor valor para o procedimento com o ácido mais concentrado e o maior com o mais diluído. Os percentuais de recuperação podem ser vistos na Tabela 19 e 20.

Tabela 19. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão (n = 3) de Cd, Co, Cr, Hg, Ni e Sb em amostras de material certificado após determinação por ICP-MS.

Analitos	4,0 mol L ⁻¹		7,1 mol L ⁻¹		14,2 mol L ⁻¹		CRM
	Valor	%	Valor	%	Valor	%	
Cr	1,00 \pm 0,09	50,3%	1,85 \pm 0,16	92,9%	1,98 \pm 0,05	99,5%	1,99 \pm 0,06
Ni	1,11 \pm 0,05	70,7%	1,63 \pm 0,10	104%	1,56 \pm 0,08	99,4%	1,57 \pm 0,07
Co	0,42 \pm 0,03	73,7%	0,52 \pm 0,01	91,2%	0,54 \pm 0,01	94,7%	0,57 \pm 0,02
Cd	0,99 \pm 0,07	65,1%	1,41 \pm 0,06	92,8%	1,54 \pm 0,08	101%	1,52 \pm 0,04
Sb	0,053 \pm 0,001	84,1%	0,065 \pm 0,005	103%	0,025 \pm 0,002	39,7%	0,063 \pm 0,006
Hg	0,027 \pm 0,005	79,4%	0,036 \pm 0,017	106%	0,026 \pm 0,001	76,5%	0,034 \pm 0,004

Tabela 20. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sr e Zn em amostras de material certificado após determinação por ICP OES.

Analitos	4,0 mol L ⁻¹		7,1 mol L ⁻¹		14,2 mol L ⁻¹		CRM
	Conc. (µg g ⁻¹)	Recup. (%)	Conc. (µg g ⁻¹)	Recup. (%)	Conc. (µg g ⁻¹)	Recup. (%)	
Al	363 ± 33	50,3%	512 ± 26	85,6%	408 ± 10	99,5%	598 ± 12
Ba	55 ± 1	87,3%	53 ± 1	85,0%	50 ± 1	79,3%	(63)
Cu	4,04 ± 0,10	85,9%	3,87 ± 0,23	87,2%	3,65 ± 0,14	77,6%	4,70 ± 0,14
Fe	302 ± 6	82,0%	322 ± 8	89,4%	301 ± 2	81,8%	368 ± 7
Mn	230 ± 5	93,4%	244 ± 3	99,4%	211 ± 3	85,7%	246 ± 8
Sr	89 ± 1	105%	84 ± 1	99,3%	77 ± 1	90,4%	(85)
Zn	21,9 ± 1,0	70,8%	28,2 ± 3,9	91,1%	21,9 ± 0,9	71,0%	30,9 ± 0,7

De acordo com os resultados obtidos foi selecionado o meio ácido de 7,1 mol L⁻¹ para digestão das amostras, usando a programação do forno de micro-ondas mostrada na Tabela 18, considerando que nestas condições foram obtidos os maiores percentuais de recuperações (entre 85,0 e 106 %). Além disso, a eficiência de decomposição para este procedimento foi estimada pela determinação do teor de carbono residual (%), de acordo com os trabalhos de Gouveia e colaboradores (2001) e, o valor obtido para os digeridos das amostras correspondeu a cerca de 8,0 %. Para o procedimento com meio ácido de 4,0 mol L⁻¹ o teor de carbono residual foi em torno de 12,0%, indicando que a matéria orgânica da amostra não foi totalmente digerida, já para o meio ácido de 14,2 mol L⁻¹, o carbono residual foi na faixa de 6,0%, mas não foram obtidas boas recuperações.

Assim para digestão das amostras de tomate, o procedimento recomendado foi: pesar cerca de 300 mg de extrato seco das amostras, previamente uniformizados a 200 µm, adicionar 3,5 mL de HNO₃ destilado, 3,5 mL de H₂O ultra-pura de 1 mL de H₂O₂. O programa de digestão utilizado está descrito na Tabela 18.

4.2 – LINHAS DE EMISSÃO SELECIONADAS

As linhas selecionadas para prosseguir com os experimentos propostos neste trabalho estão destacadas, em negrito, na Tabela 21.

Tabela 21. Linhas de Emissão Investigadas para cada Analito por ICP OES

Analito	Linhas de Emissão (nm)	Analito	Linhas de Emissão (nm)
Al	(II) 167.019; (I) 396.152 (I) 237.312	Ba	(I) 455.403; (I) 493.408; (II) 233.527
Cu	(II) 213.598; (I) 324.754 ; (I) 327.395	Fe	(II) 234.350 ; (II) 238.204; (II) 259.940
Mn	(II) 257.610; (II) 259.372; (II) 260.568 ; (I) 279.482;	Sn	(I) 235.485 ; (II) 283.998
Sr	(I) 407.771; (II) 421.552; (II) 460.733	Zn	(II) 202.548; (II) 206.200; (I) 213.857

(I) linha de emissão atômica / (II) linha de emissão iônica

4.3– ISÓTOPOS SELECIONADOS PARA DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS

Os isótopos selecionados para prosseguir com os experimentos propostos neste trabalho estão destacados, em negrito, na Tabela 22.

Tabela 22. Isótopos investigados para cada analito por ICP-MS

Analito	Massas dos isótopos	Analito	Massas dos isótopos
V	51	Cr	50, 52 , 53
Co	59	Ni	58, 60 , 61, 62, 64
As	75	Se	78, 80, 82
Cd	110, 111 , 112, 113, 114, 116	Sb	121 , 123
Hg	198, 199, 200, 201, 202 , 204	Pb	204, 206, 207, 208

4.4 VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS POR ICP OES E ICP-MS

4.4.1 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os valores obtidos para LOD e LOQ, das amostras digeridas em forno micro-ondas e quantificadas por ICP OES e por ICP-MS, estão descritos nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23. Valores obtidos para LOD e LOQ, para o procedimento proposto e quantificação por ICP OES.

Elementos	ICP OES			
	LOD		LOQ	
	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹	mg L ⁻¹	µg g ⁻¹
Al	0,08	0,006	0,26	0,022
Ba	0,10	0,008	0,30	0,025
Cu	0,35	0,029	1,17	0,098
Fe	0,15	0,012	0,52	0,043
Mn	0,02	0,002	0,07	0,006
Sn	0,25	0,021	0,88	0,073
Sr	0,06	0,005	0,12	0,010
Zn	0,10	0,008	0,33	0,028

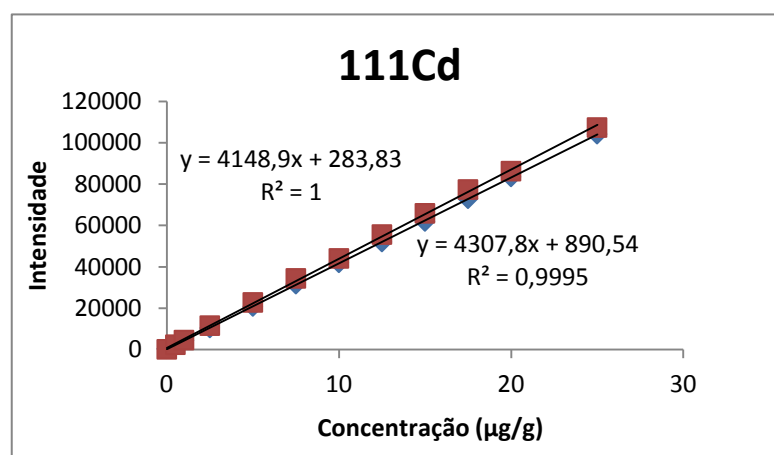
Tabela 24. Valores obtidos para LOD e LOQ, para o procedimento proposto e quantificação por ICP-MS.

Elementos	ICP-MS			
	LOD		LOQ	
	µg L ⁻¹	µg g ⁻¹	µg L ⁻¹	µg g ⁻¹
⁷⁵ As	0,028	0,015	0,093	0,050
¹¹¹ Cd	0,005	0,003	0,015	0,008
⁵⁹ Co	0,011	0,006	0,036	0,019
⁵² Cr	0,043	0,023	0,144	0,077
²⁰² Hg	0,071	0,038	0,237	0,128
⁶⁰ Ni	0,028	0,015	0,092	0,049
²⁰⁸ Pb	0,052	0,028	0,172	0,093
¹²¹ Sb	0,014	0,008	0,047	0,025
⁸² Se	0,064	0,034	0,213	0,115
⁵¹ V	0,029	0,016	0,097	0,052

4.4.2 EFEITO DE MATRIZ

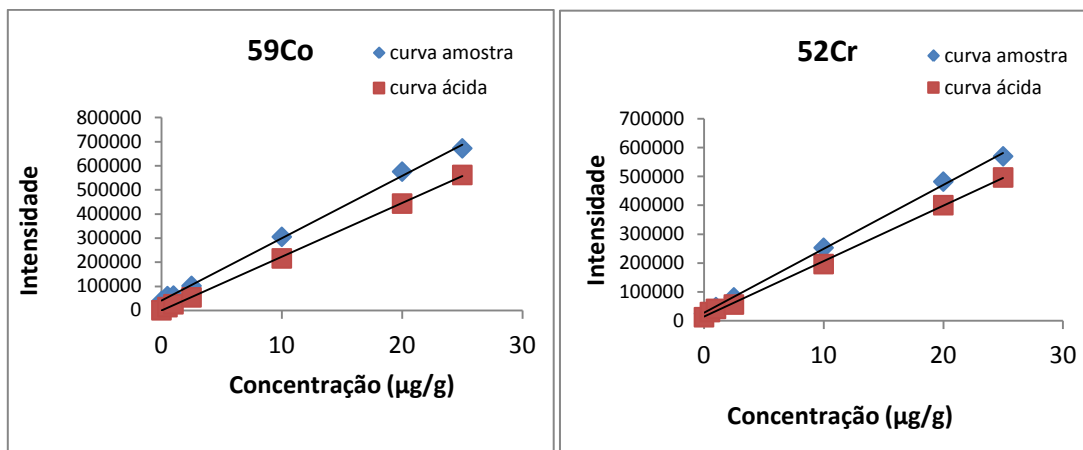
As inclinações das curvas analíticas foram obtidas para as soluções preparadas em meio de HNO_3 $0,288 \text{ mol L}^{-1}$ e na amostra digerida, para as determinações empregando ICP-MS. As Figuras 11 e 12 mostra as curvas analíticas de calibração para os elementos Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Sb e Se preparadas nos diferentes meios.

As inclinações das curvas analíticas, para cada elemento, para as soluções preparadas em ácido nítrico $0,288 \text{ mol L}^{-1}$ e na amostra de tomate submetida à decomposição em forno de micro-ondas com cavidade não apresentaram diferenças significativas, para um nível de confiança de 95%. Estes resultados sugeriram, então, que o efeito de matriz não é significativo para as medidas em ICP-MS, nas condições operacionais selecionadas para este trabalho. Portanto, as curvas analíticas de calibração para as determinações dos analitos, puderam ser preparadas no meio de HNO_3 $0,288 \text{ mol L}^{-1}$.



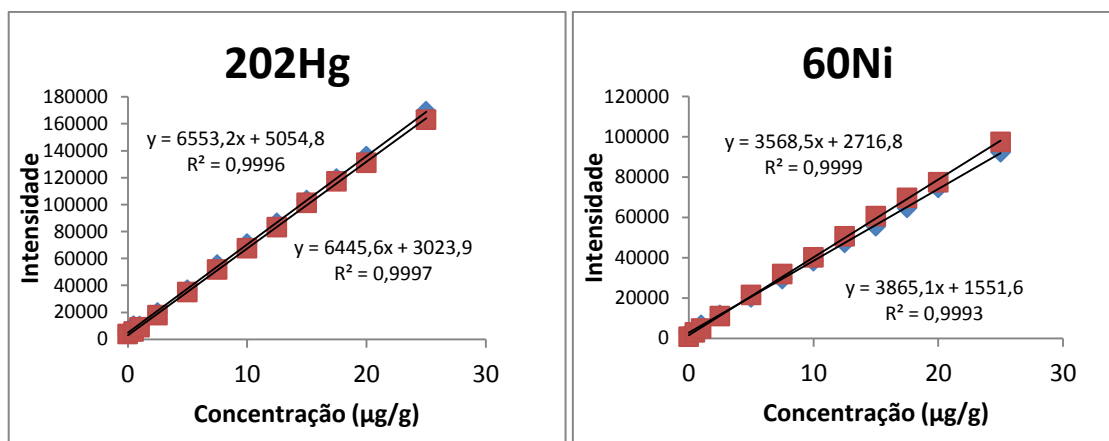
(a)

Figura 11. Curvas analíticas de calibração para avaliação do efeito de matriz para os elementos (a) Cádmiio.



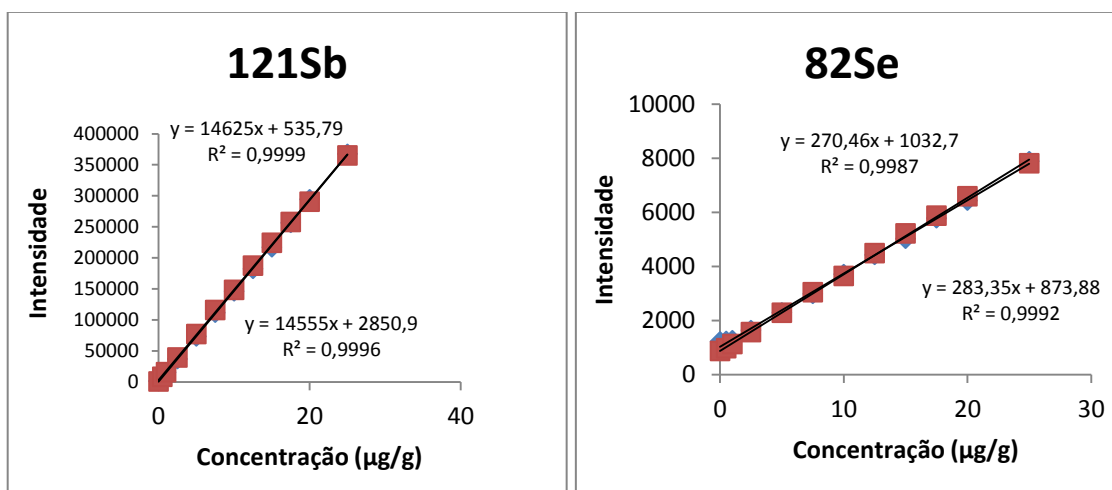
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 12. Curvas analíticas de calibração para avaliação do efeito de matriz para os elementos (a) Cobalto, (b) Cromo, (c) Mercúrio, (d) Níquel, (e) Antimônio, (f) Selênio para os diferentes meios.

4.4.3 PRECISÃO

Para os elementos Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn, quantificados por ICP OES, os valores de RSD foram inferiores a 10%. Para os elementos As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V, quantificados por ICP-MS, também foram encontrados valores de RSD relacionados a também inferiores a 10%.

4.4.4 EXATIDÃO

As Tabelas 25 e 26 apresentam os resultados obtidos pelo procedimento proposto e sua comparação com os valores certificados. Não foram encontradas diferenças significativas entre os valores certificados e aqueles obtidos para o procedimento selecionado, após aplicação do t-teste pareado, ao nível de 95% de confiança.

Tabela 25. Comparação dos teores dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP-MS, com os valores certificados para o material de referência NIST 1573a (n = 3)

Analitos	Procedimento proposto	CRM	Recuperação
Cr	1,85 ± 0,16	1,99 ± 0,06	92,9%
Ni	1,63 ± 0,10	1,57 ± 0,07	104%
Co	0,52 ± 0,01	0,57 ± 0,02	91,2%
Cd	1,41 ± 0,06	1,52 ± 0,04	92,8%
Sb	0,065 ± 0,005	0,063 ± 0,006	103%
Hg	0,036 ± 0,017	0,034 ± 0,004	106%

Tabela 26. Comparação dos teores de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP OES, com os valores certificados para o material de referência NIST 1573a (n = 3)

Analitos	Procedimento proposto	CRM	Recuperação
Al	512 ± 26	598 ± 12	85,6%
Ba	53 ± 1	(63)	85,0%
Cu	3,87 ± 0,23	4,70 ± 0,14	87,2%
Fe	322 ± 8	368 ± 7	89,4%
Mn	244 ± 3	246 ± 8	99,4%
Sr	84 ± 1	(85)	99,3%
Zn	28,1 ± 3,9	30,9 ± 0,7	91,1%

4.4.5 ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO

As Tabelas 27 e 28 apresentam os resultados para o procedimento de adição e recuperação.

Tabela 27. Comparação dos teores dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP-MS.

Analitos	Concentração Inicial	Concentração pós-adição	Recuperação
Co	0,34 \pm 0,03	1,16 \pm 0,09	88,9%
Cr	0,85 \pm 0,10	1,96 \pm 0,16	106%
Hg	>LOQ	0,89 \pm 0,07	89,0%
Sb	>LOQ	0,92 \pm 0,08	92,0%

Concentração adicionada de cada analito: 1 $\mu\text{g L}^{-1}$

Tabela 28. Comparação dos teores de elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ICP OES.

Analitos	Concentração Inicial	Concentração pós-adição	Recuperação
Ba	>LOQ	0,92 \pm 0,04	92,9%
Cu	5,7 \pm 0,7	5,6 \pm 0,5	84,6%
Mn	12,07 \pm 0,45	12,3 \pm 1,5	94,9%
Sn	8,6 \pm 1,0	8,6 \pm 0,7	95,4%
Sr	6,1 \pm 0,4	6,5 \pm 0,4	93,3%
Zn	23,6 \pm 1,5	21,2 \pm 2,3	94,8%

Concentração adicionada de cada analito: 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$

4.5 DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE TOMATE

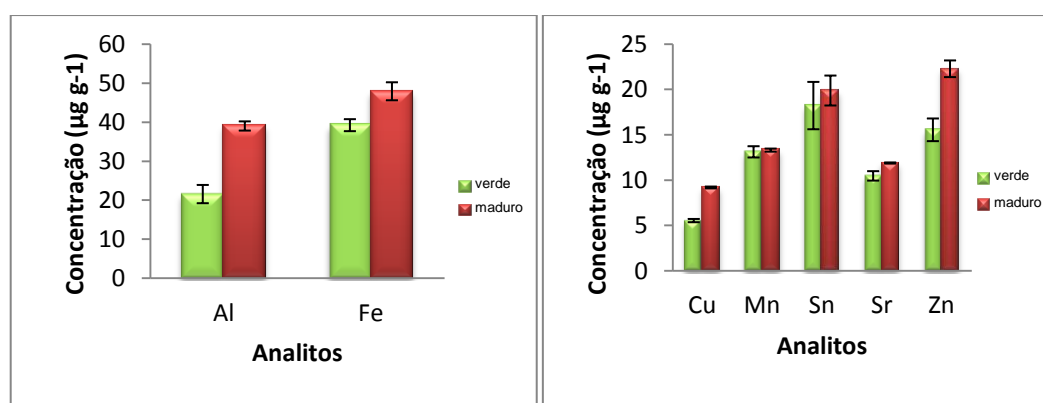
As concentrações obtidas para as diferentes variedades de tomate são evidenciadas nas Tabelas 29 a 43 e nas Figuras 10 a 34. Foi possível a quantificação de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn por ICP OES e As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V por ICP-MS, e com isto estabelecer relações entre as espécies, o tempo de maturação e o tipo de cultivo.

4.5.1. Concentração dos analitos em função do tempo de maturação.

Neste estudo foi estabelecida uma relação entre a concentração dos elementos de interesse e o tempo de maturação do tomate. Para tanto utilizou-se as espécies caqui, itália e cereja, de cultivo convencional, e foram analisados os frutos inteiros. Também foram analisadas as partes do fruto apenas da espécie caqui. Todas as avaliações foram feitas para o estágio inicial e o final de maturação. Os resultados obtidos neste estudo estão reunidos nas Tabelas 29 a 32 e nas Figuras 13 a 22.

Tabela 29. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate caqui, Itália e cereja, verdes e maduros, de cultivo convencional em determinação por ICP OES

Analitos	Caqui		Itália		Cereja	
	Verde	Maduro	Verde	Maduro	Verde	Maduro
Al	21,6 \pm 2,3	39,2 \pm 1,2	9,92 \pm 0,15	36,6 \pm 3,8	5,96 \pm 0,69	57,8 \pm 2,2
Cu	5,54 \pm 0,18	9,19 \pm 0,10	2,94 \pm 0,10	5,13 \pm 0,07	2,44 \pm 0,04	5,40 \pm 0,19
Fe	39,0 \pm 1,5	47,9 \pm 2,3	39,8 \pm 0,8	43,1 \pm 2,8	15,0 \pm 0,2	43,8 \pm 3,4
Mn	13,1 \pm 0,6	13,3 \pm 0,2	12,6 \pm 0,2	18,2 \pm 0,4	5,64 \pm 0,15	10,6 \pm 0,2
Sn	18,2 \pm 2,6	19,9 \pm 1,6	16,1 \pm 0,9	18,9 \pm 1,0	6,12 \pm 0,60	25,4 \pm 1,6
Sr	10,5 \pm 0,5	11,9 \pm 0,1	0,68 \pm 0,06	2,66 \pm 0,08	4,64 \pm 0,03	9,30 \pm 0,12
Zn	15,5 \pm 1,2	22,3 \pm 0,9	11,1 \pm 0,3	29,5 \pm 1,1	5,22 \pm 0,21	19,7 \pm 1,7



(a)

(b)

Figura 13 (a, b). Comparação entre os estágios de maturação da espécie caqui, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP OES.

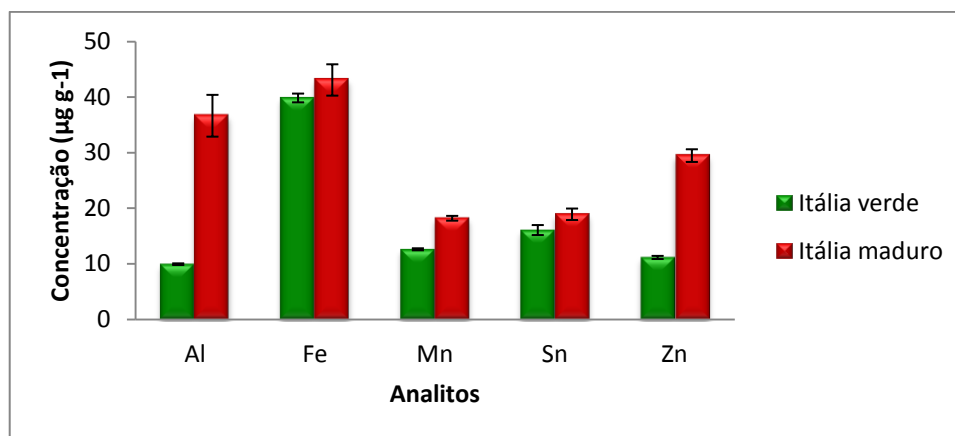


Figura 14. Comparação entre os estágios de maturação da espécie itália, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP OES.

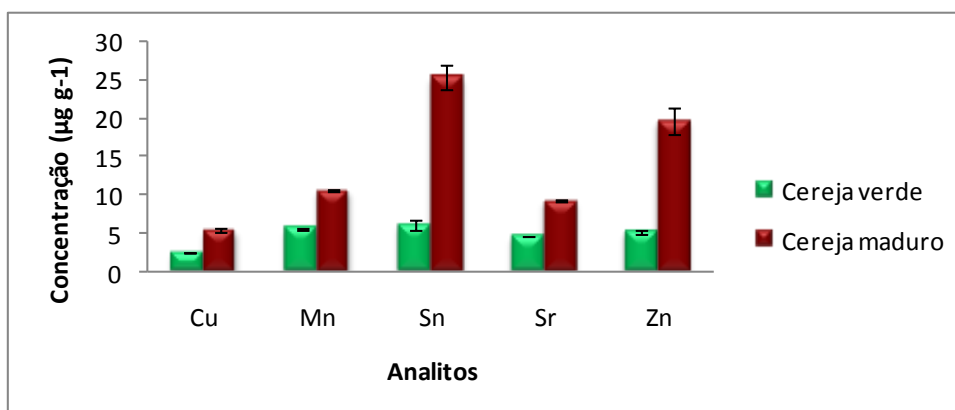


Figura 15. Comparação entre os estágios de maturação da espécie cereja, no fruto inteiro com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP OES.

Tabela 30. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Co, Cr, Hg, Ni, e V em amostras de tomates caqui, itália e cereja de cultivo convencional após determinação por ICP-MS

Analitos	Caqui		Itália		Cereja	
	Verde	Maduro	Verde	Maduro	Verde	Maduro
Co	0,180 \pm 0,010	0,634 \pm 0,004	1,81 \pm 0,06	4,39 \pm 0,46	0,650 \pm 0,030	1,36 \pm 0,04
Cr	0,260 \pm 0,070	0,260 \pm 0,010	0,120 \pm 0,010	0,400 \pm 0,010	0,210 \pm 0,020	0,250 \pm 0,010
Hg	0,396 \pm 0,006	0,410 \pm 0,010	0,170 \pm 0,030	0,130 \pm 0,010	0,170 \pm 0,010	0,288 \pm 0,009
Ni	0,099 \pm 0,003	0,630 \pm 0,010	0,520 \pm 0,010	0,770 \pm 0,050	0,499 \pm 0,002	0,550 \pm 0,100
V	0,090 \pm 0,010	0,420 \pm 0,010	0,150 \pm 0,020	0,320 \pm 0,020	0,094 \pm 0,006	0,160 \pm 0,010

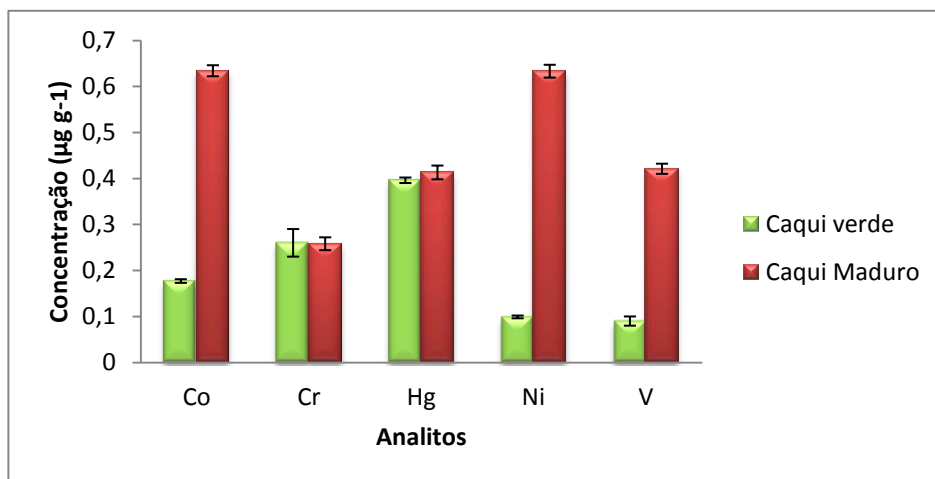


Figura 16. Comparação entre os estágios de maturação da espécie caqui, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP-MS.

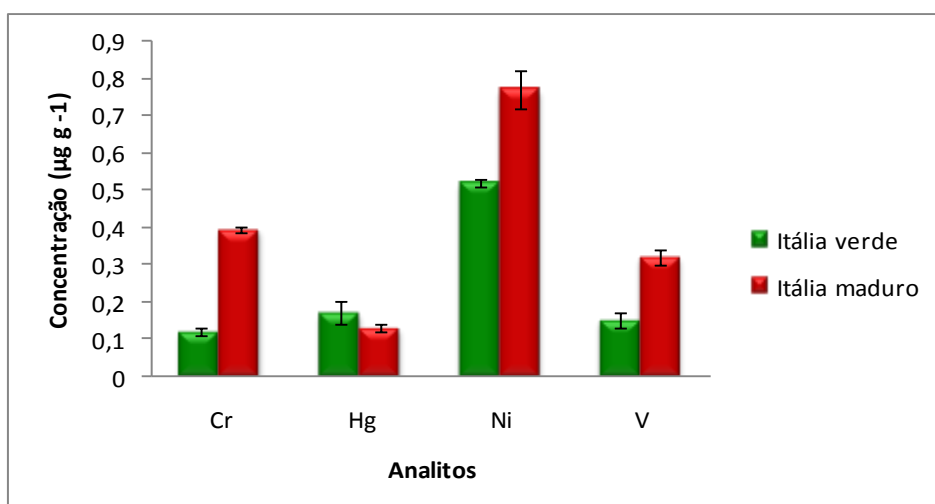


Figura 17. Comparação entre os estágios de maturação da espécie Itália, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP-MS.

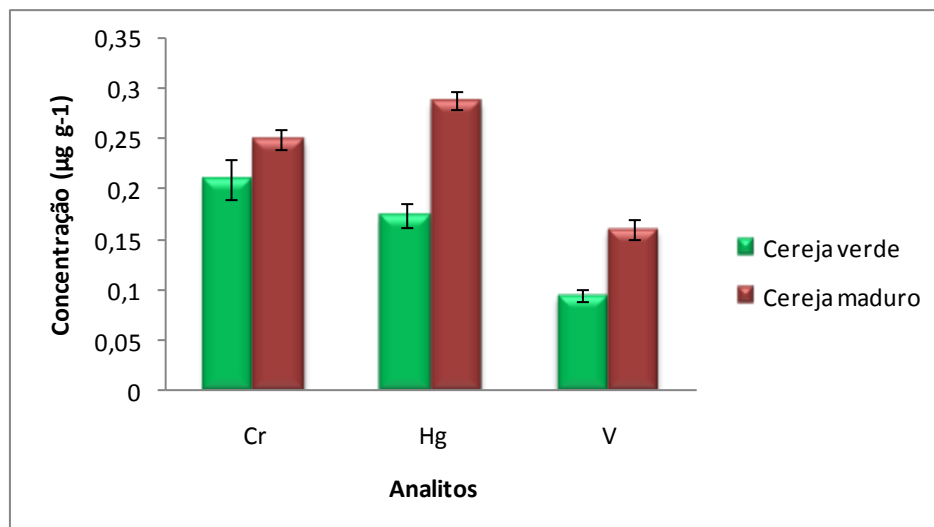


Figura 18. Comparação entre os estágios de maturação da espécie cereja, no fruto inteiro, com relação à concentração dos analitos quantificados por ICP-MS.

A partir da análise da Tabela 29 e das Figuras 13 a 15 foi possível observar que as concentrações dos analitos variaram quanto ao estágio de maturação. Na avaliação da concentração dos elementos analisados no ICP OES observou-se um aumento da concentração de todos os elementos com o amadurecimento. Segundo Rodrigues e colaboradores (2002) há um aumento da marcha de absorção dos micronutrientes pelo tomateiro, entre a 21^o e 105^o dia do cultivo, o que pode explicar a maior concentração nos tomates maduros.

Segundo Ross (1994) as concentrações de Cu e Zn serão consideradas fitotóxicas se estiverem superior a 15 e 400 mg Kg⁻¹, respectivamente, independente do estágio de maturação. Nas espécies analisadas, as concentrações destes elementos não apresentaram valores sugestivos de fitotoxicidez.

Segundo Fayad e colaboradores (2002) os teores e os conteúdos de nutrientes no tomateiro variam com o desenvolvimento da cultura (HAAG et al., 1978 apud Fayad et al., 2002) e a quantidade de nutrientes absorvidos pela planta e pelo fruto de tomate, durante o ciclo, depende de fatores bióticos e abióticos, como temperatura do ar e solo, luminosidade e umidade relativa (PAPADOPOULOS, 1991 apud Fayad et al., 2002), época de plantio (HEUVELINK, 1995 apud Fayad et al., 2002), genótipo e concentração de nutrientes no solo (FONTES; WILCOX, 1984 apud Fayad et al., 2002). Esses e outros fatores, como a fertirrigação, condução

vertical das plantas e cobertura plástica, presentes de forma diferenciada nos sistemas de cultivo do tomateiro conduzido em condições de campo e em ambiente protegido influem na sua absorção de nutrientes.

Ainda segundo o autor supracitado para a maioria das cultivares de tomate, até a iniciação floral, a planta absorve menos de 10% do total de nutrientes acumulados ao longo do ciclo (Ward, 1967; Fernandes *et al.*, 1975; Haag *et al.*, 1978 apud Fayad *et al.*, 2002). Durante o florescimento e a frutificação, que normalmente ocorrem no período dos 55 aos 120 dias, o tomateiro absorve elevadas quantidades de nutrientes (Gargantini; Blanco, 1963; Fernandes *et al.*, 1975 apud Fayad *et al.*, 2002).

A Tabela 30 e as Figuras 16 a 18 reúnem as concentrações dos elementos considerados potencialmente tóxicos. Dentre os elementos determinados verificou-se que a maior concentração, assim como os micronutrientes, também foi encontrada no estágio final de maturação. Este resultado pode ser atribuído a aplicação de agrotóxicos no processo de maturação dos frutos, já que se trata de amostras de cultivo convencional.

Zavatti e Abakerli (1999) afirmam que os fatores capazes de afetar os níveis de resíduos terminais dos agrotóxicos podem ser resumidos em três categorias: uma, relacionada às técnicas de aplicação, tais como número de aplicações, tipos de equipamentos utilizados na pulverização e períodos de carência; a segunda, a fatores ambientais, e a terceira, às características moleculares dos princípios ativos. De modo geral, os resíduos dos agrotóxicos são observados quando estes foram usados na fase de maturação dos tomates.

De acordo com a OMS/FAO citada por Rabata-Pendias (1984) em Santos (2002) o valor máximo permitido para ingestão diária de Ni é de $400 \mu\text{g dia}^{-1}$, o que significa que para todas as amostras investigadas o consumo de 1,0 Kg de tomate maduro, de qualquer das espécies, por uma pessoa, ultrapassaria o limite máximo permitido para ingestão do elemento.

Nas Tabelas 31 e 32 e nas Figuras 19 a 22 estão mostrados os resultados obtidos para as diferentes partes do tomate, em estágio inicial e final de maturação.

Tabela 31. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate caqui de cultivo convencional após determinação por ICP OES

Analitos	Estágio Inicial de Maturação			Estágio Final de Maturação		
	Casca	Semente	Polpa	Casca	Semente	Polpa
Al	$4,94 \pm 0,72$	$<0,022$	$7,44 \pm 0,52$	$5,58 \pm 0,26$	$<0,022$	$25,7 \pm 3,3$
Ba	$0,92 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,05$	$2,41 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,03$	$<LOQ$
Cu	$1,73 \pm 0,09$	$7,38 \pm 0,26$	$4,15 \pm 0,27$	$1,34 \pm 0,05$	$7,52 \pm 0,13$	$5,92 \pm 0,38$
Fe	$12,8 \pm 0,4$	$33,4 \pm 0,1$	$43,3 \pm 7,3$	$10,6 \pm 0,3$	$33,3 \pm 0,6$	$51,6 \pm 4,9$
Mn	$6,33 \pm 0,06$	$14,5 \pm 0,1$	$12,9 \pm 0,3$	$5,11 \pm 0,06$	$20,6 \pm 0,1$	$9,07 \pm 0,59$
Sn	$2,17 \pm 0,06$	$<0,073$	$19,1 \pm 1,9$	$1,76 \pm 0,16$	$<0,073$	$20,3 \pm 1,2$
Sr	$7,56 \pm 0,06$	$5,02 \pm 0,15$	$14,8 \pm 0,3$	$4,85 \pm 0,09$	$3,66 \pm 0,11$	$11,7 \pm 0,3$
Zn	$11,8 \pm 0,1$	$20,4 \pm 0,4$	$20,1 \pm 0,2$	$8,65 \pm 0,05$	$17,6 \pm 0,5$	$25,8 \pm 2,7$

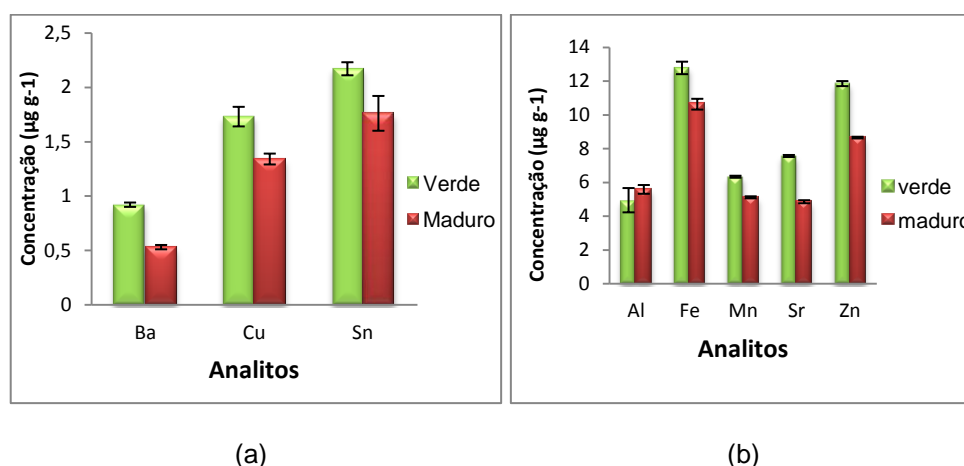


Figura 19 (a,b). Concentração dos analitos na casca do tomate da espécie caqui, em fase inicial e final de maturação, quantificados por ICP OES.

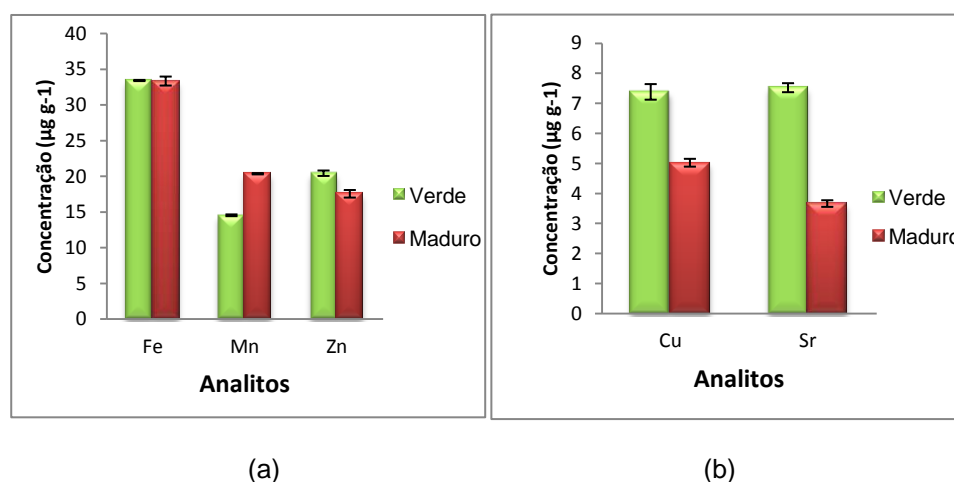


Figura 20 (a, b). Concentração dos analitos na semente do tomate da espécie caqui, em fase inicial e final de maturação, quantificados por ICP OES.

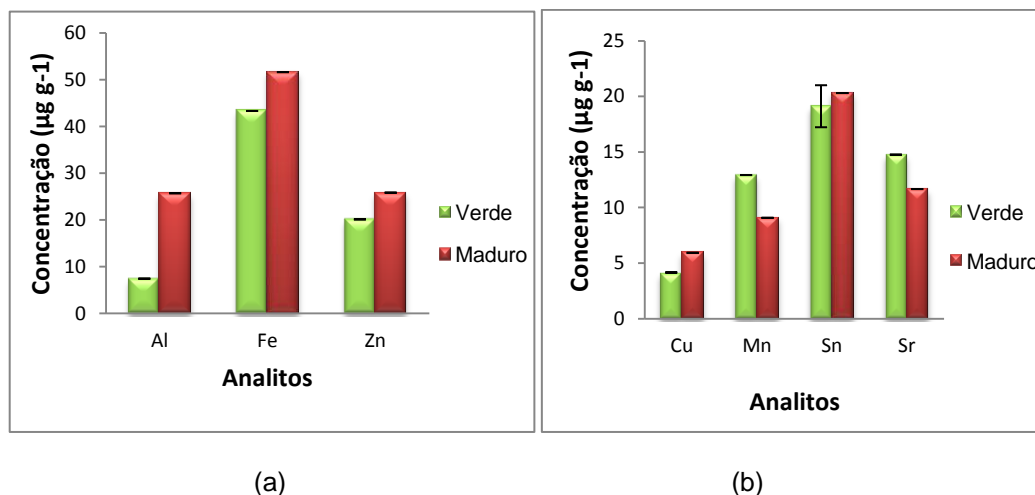


Figura 21 (a, b). Concentração dos analitos na polpa do tomate da espécie caqui, em fase inicial e final de maturação, quantificados por ICP OES.

Tabela 32. Teor médio (µg g⁻¹) ± desvio padrão (n = 3) de Co, Cr, Hg, Ni, e V em amostras de tomate caqui de cultivo convencional após determinação por ICP-MS

Analitos	Estágio Inicial de Maturação			Estágio Final de Maturação		
	Casca	Semente	Polpa	Casca	Semente	Polpa
Co	1,059 ± 0,094	1,213 ± 0,112	1,070 ± 0,079	2,823 ± 0,628	1,028 ± 0,040	0,838 ± 0,019
Cr	0,427 ± 0,040	0,242 ± 0,012	<0,077	0,829 ± 0,267	0,161 ± 0,012	0,209 ± 0,045
Hg	0,470 ± 0,032	0,577 ± 0,089	0,459 ± 0,062	1,259 ± 0,196	<0,128	0,350 ± 0,026
Ni	0,744 ± 0,144	<0,049	<0,049	0,846 ± 0,067	<0,049	2,388 ± 0,219
V	0,642 ± 0,063	0,084 ± 0,006	0,121 ± 0,012	1,026 ± 0,216	0,110 ± 0,007	0,527 ± 0,089

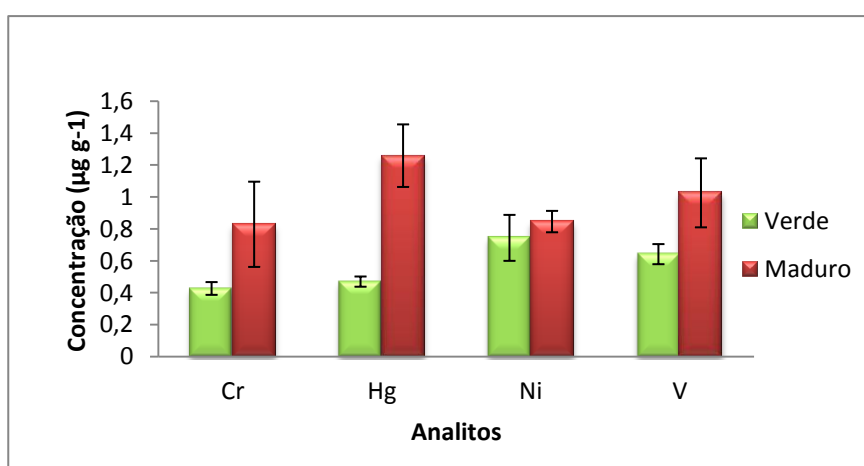


Figura 22. Comparação entre os estágios de maturação da espécie caqui, com relação a concentração dos analitos, na casca, quantificados por ICP-MS.

Na casca do fruto observou-se uma diminuição na concentração dos micronutrientes, com o amadurecimento do fruto. A maior concentração na casca dos frutos no estágio inicial de maturação pode ser decorrente do processo de cultivo, forma e tipo de insumo agroquímico utilizado para nutrição da planta ou prevenção de pragas. Além disso, os maiores valores de concentração de alguns elementos na casca neste estágio podem ser creditados a água, ao solo e ao uso de aplicações foliares destes insumos. A pulverização da planta com nutrientes também pode explicar o aumento dos micronutrientes na casca, também no estágio inicial de maturação.

A concentração dos micronutrientes foi maior na polpa que em qualquer outra parte do fruto e, como no tomate inteiro, aumentou com o processo de amadurecimento. Uma possível explicação está relacionada com a nutrição da planta e a marcha de absorção desses elementos, como já citado em Fayad (2002). A maioria dos micronutrientes não apresentou diferenças significativas de concentração na semente com o amadurecimento do fruto. Quanto aos contaminantes, observou-se nas três espécies uma tendência de menores valores de concentração dos elementos com a maturação do fruto na polpa e na semente do tomate.

4.5.2. Concentração dos analitos em função do tipo de cultivo

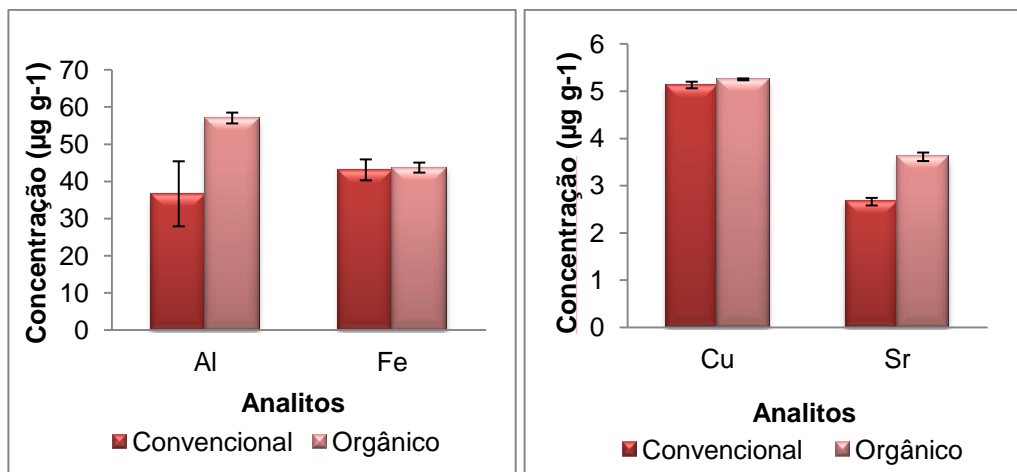
Para esta etapa do trabalho foram utilizados tomates da espécie itália, de cultivo convencional e orgânico, tanto o fruto inteiro quanto suas partes, apenas em estágio final de maturação. Os resultados obtidos estão mostrados nas Tabelas 33 a 36 e nas Figuras 23 a 30.

Tabela 33. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate Itália, em estágio final de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP OES.

Analitos	Tomate Itália maduro convencional			
	Inteiro	Casca	Semente	Polpa
Al	36,6 \pm 8,8	13,3 \pm 4,2	6,36 \pm 0,12	25,9 \pm 1,0
Ba	<0,025	1,57 \pm 0,18	0,57 \pm 0,02	<0,025
Cu	5,13 \pm 0,07	6,41 \pm 0,08	9,89 \pm 0,25	5,92 \pm 0,38
Fe	43,1 \pm 2,8	44,1 \pm 0,3	52,8 \pm 1,5	281 \pm 20
Mn	18,2 \pm 0,4	<0,006	<0,006	9,07 \pm 0,59
Sn	18,9 \pm 1,0	<0,073	<0,073	110 \pm 15
Sr	2,66 \pm 0,08	2,17 \pm 0,01	<0,010	11,7 \pm 0,3
Zn	12,1 \pm 0,8	43,8 \pm 0,2	31,9 \pm 1,2	25,9 \pm 2,7

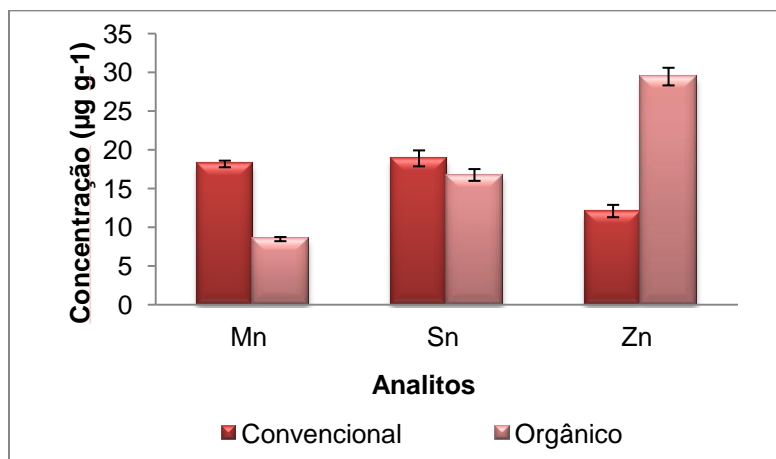
Tabela 34. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate Itália, em estágio final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP OES.

Analitos	Tomate Itália maduro orgânico			
	Inteiro	Casca	Semente	Polpa
Al	57,0 \pm 1,5	17,2 \pm 1,0	<LOQ	<LOQ
Ba	<LOQ	1,56 \pm 0,15	0,87 \pm 0,05	0,47 \pm 0,07
Cu	5,25 \pm 0,02	2,54 \pm 0,06	8,70 \pm 0,18	2,10 \pm 0,21
Fe	43,7 \pm 1,3	16,9 \pm 0,5	46,8 \pm 1,0	44,2 \pm 1,7
Mn	8,48 \pm 0,27	4,14 \pm 0,13	<0,006	3,11 \pm 0,02
Sn	16,8 \pm 0,8	5,05 \pm 0,43	<0,073	16,4 \pm 1,6
Sr	3,61 \pm 0,09	2,41 \pm 0,04	0,64 \pm 0,06	3,89 \pm 0,23
Zn	29,5 \pm 1,1	7,68 \pm 0,28	26,3 \pm 0,6	21,8 \pm 1,9



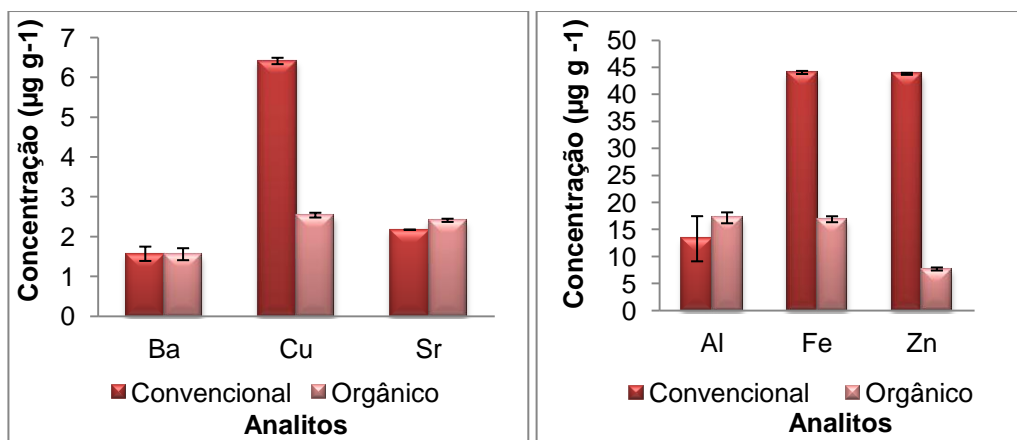
(a)

(b)



(c)

Figura 23 . Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, no fruto inteiro, quantificados por ICP OES.



(a)

(b)

Figura 24. Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na casca, quantificados por ICP OES.

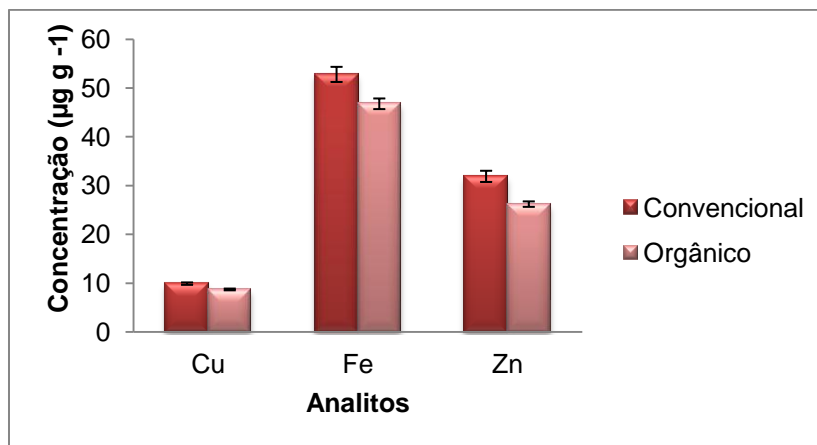


Figura 25. Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na semente, quantificados por ICP OES.

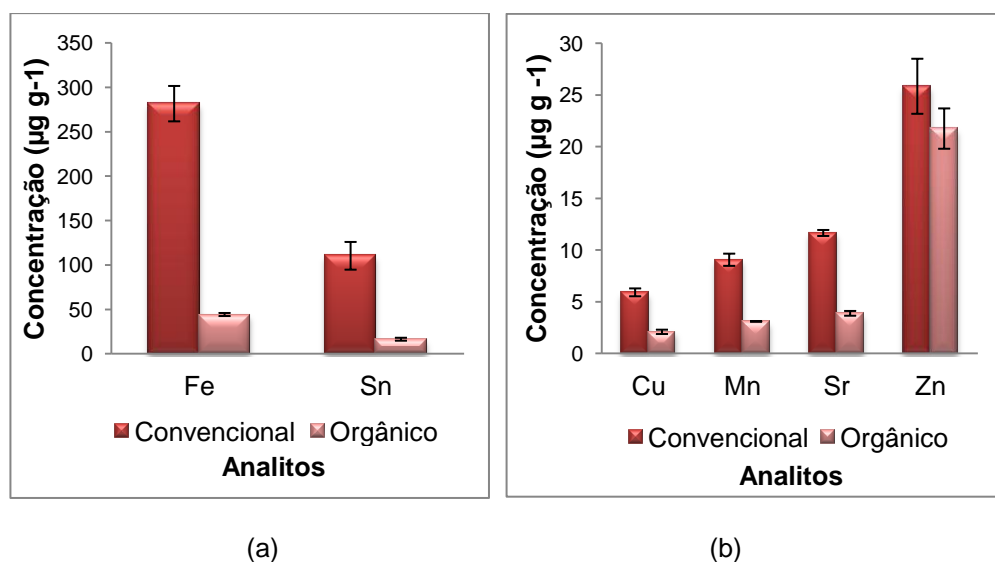


Figura 26. Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na polpa, quantificados por ICP OES.

Tabela 35. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Se e V em amostras de tomate itália, em estágio final de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP-MS

Analitos	Tomate itália maduro convencional			
	Inteiro	Casca	Semente	Polpa
Cd	0,214 \pm 0,023	<0,008	<0,008	<0,008
Co	5,15 \pm 0,07	5,37 \pm 0,06	5,03 \pm 0,26	5,62 \pm 0,06
Cr	<0,077	<0,077	<0,077	<0,077
Hg	<0,128	0,447 \pm 0,025	<0,128	<0,128
Ni	0,775 \pm 0,050	<0,049	<0,049	<0,049
Se	0,489 \pm 0,029	<0,115	<0,115	2,60 \pm 0,33
V	0,325 \pm 0,021	0,381 \pm 0,034	0,268 \pm 0,051	0,338 \pm 0,018

Tabela 36. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Cd, Co, Cr, Ni, e V em amostras de tomate Itália, em estágio final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP-MS

Analitos	Tomate Itália maduro orgânico			
	Inteiro	Casca	Semente	Polpa
Cd	$0,061 \pm 0,002$	$0,065 \pm 0,009$	$0,099 \pm 0,004$	$0,043 \pm 0,003$
Co	$0,403 \pm 0,042$	$0,713 \pm 0,007$	$0,417 \pm 0,003$	$0,260 \pm 0,015$
Cr	$0,268 \pm 0,020$	$<0,077$	$0,166 \pm 0,010$	$<0,077$
Ni	$0,212 \pm 0,001$	$<0,049$	$0,131 \pm 0,002$	$0,194 \pm 0,023$
V	$0,273 \pm 0,028$	$<\text{LOQ}$	$0,261 \pm 0,003$	$0,242 \pm 0,001$

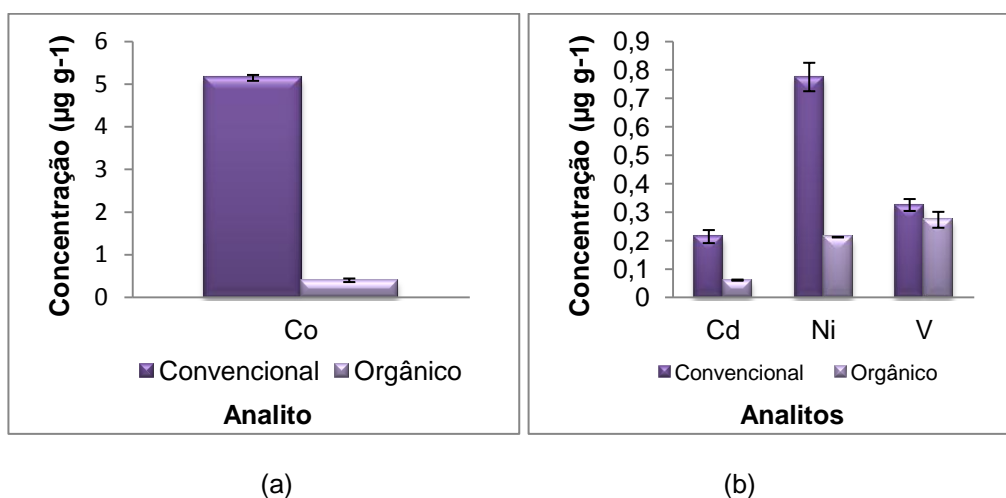


Figura 27. Concentração dos analitos na espécie Itália em função do tipo de cultivo, no fruto inteiro, quantificados por ICP-MS.

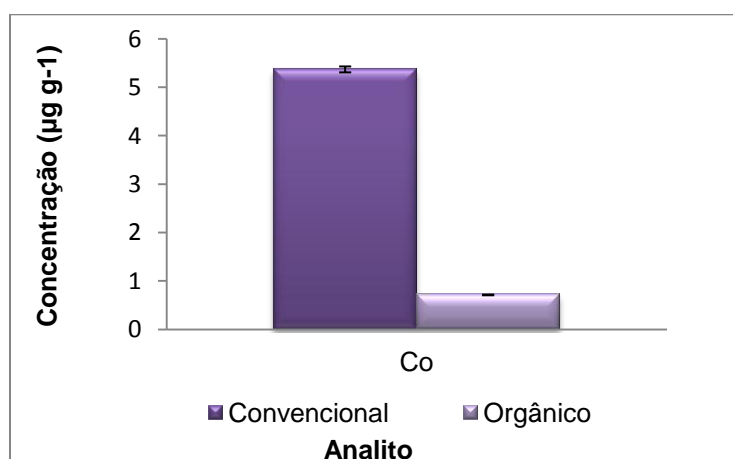


Figura 28. Concentração dos analitos na espécie Itália em função do tipo de cultivo, na casca, quantificados por ICP-MS.

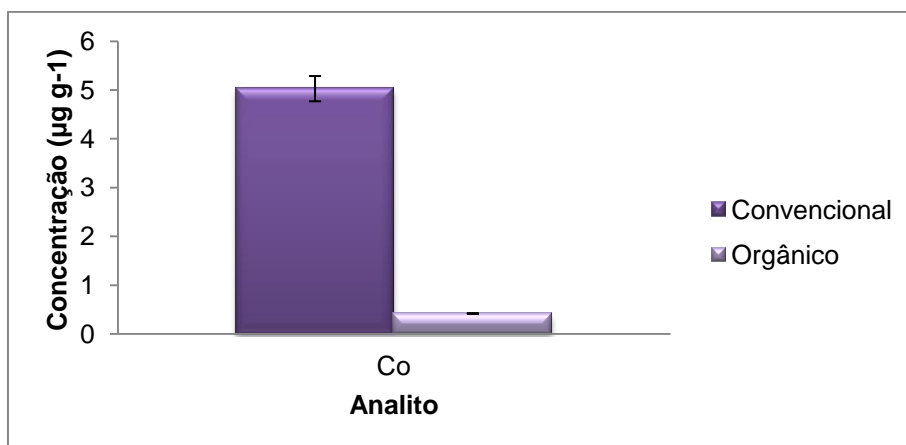


Figura 29. Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na semente, quantificados por ICP-MS.

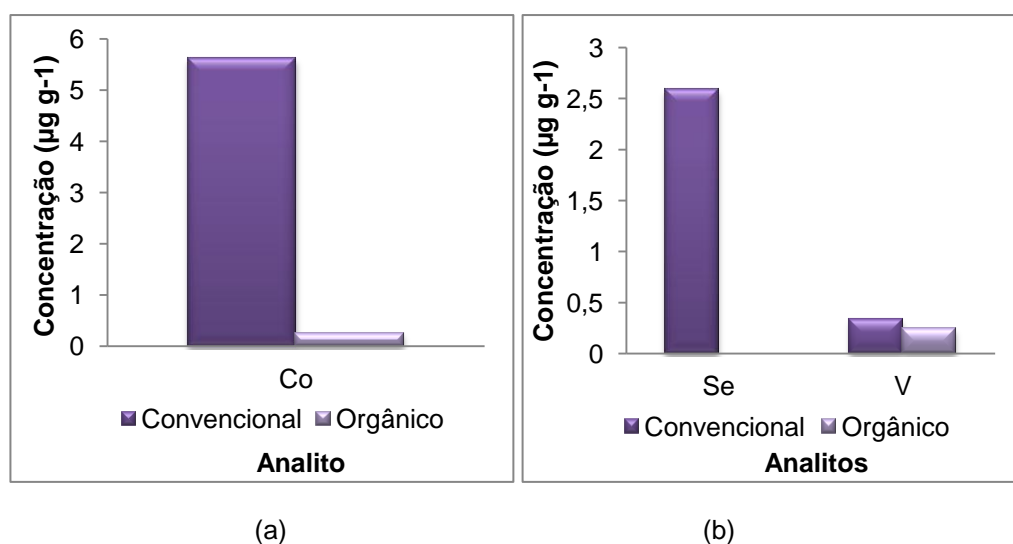


Figura 30. Concentração dos analitos na espécie itália em função do tipo de cultivo, na polpa, quantificados por ICP-MS.

Os micronutrientes Cu e Zn apresentam maior concentração nas amostras oriundas do cultivo orgânico. Já para Mn foram obtidos menores valores. Os resultados já eram esperados, uma vez que, segundo Kelly e Bateman (2010), estes elementos são identificadores da autenticidade da cultura orgânica e essas variações em suas concentrações podem ser explicadas pela presença de fungos micorrízicos arbusculares (FMA) presentes, em geral, nos solos de cultivos orgânicos.

Ainda com relação aos demais micronutrientes foi possível observar que a concentração é maior nas amostras provenientes do manejo orgânico. No que diz respeito aos elementos contaminantes, foram encontradas menores concentrações

nas amostras de tomates submetidas ao cultivo orgânico, fator que também pode ser comprobatório da autenticidade deste tipo de cultivo.

A agricultura orgânica baseia-se no emprego mínimo de insumos externos e surge como uma alternativa ao quadro de contaminação química dos alimentos, buscando oferecer produtos isentos de resíduos químicos. Entretanto, devido à contaminação ambiental, as práticas de agricultura orgânica não podem garantir a ausência total de resíduos mas, é possível adotar métodos destinados a reduzir ao mínimo a contaminação do ar, do solo e da água (Borguini et al., 2006)

Quando são comparados os efeitos do sistema de produção na segurança do alimento, há evidências de que, com relação à presença de resíduos de pesticidas, os alimentos orgânicos apresentam uma clara vantagem sobre os convencionais (Pussemier *et al.* e Baker *et al.* apud Borguini et al., 2006). Os resultados obtidos neste trabalho são concordantes com esta afirmativa, visto que os tomates orgânicos são mais ricos em micronutrientes e apresentam uma menor contaminação com elementos tóxicos. Os valores de concentração encontrados para Hg e Sn, nas amostras de tomate Itália de cultivo orgânico, estão abaixo do limite de quantificação.

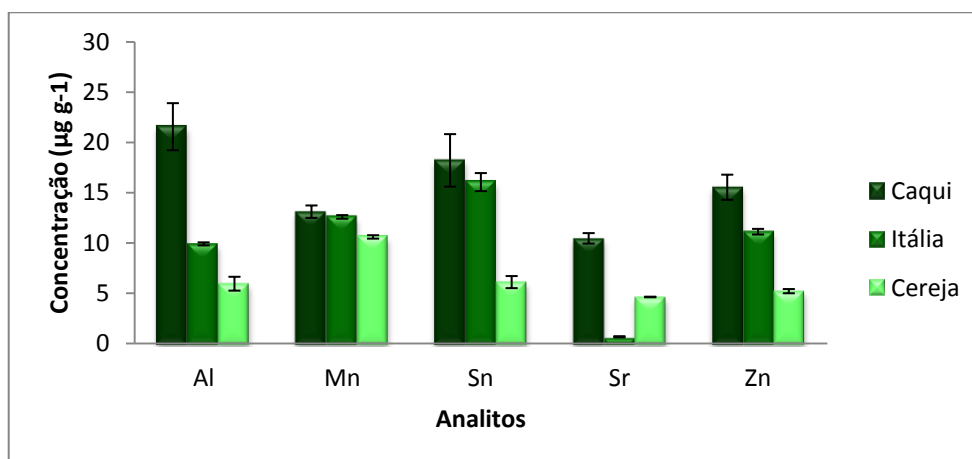
Em relação às partes do tomate, verificou-se a mesma tendência que no fruto inteiro, ou seja, maiores valores de concentração da maioria dos analitos, determinados por ICP OES e ICP-MS, nas amostras oriundas do cultivo convencional. As poucas exceções verificadas podem ser atribuídas à contaminação pelo solo, água ou até mesmo ar, da região onde foram cultivadas.

4.5.3. Concentração dos analitos em função da espécie de tomate

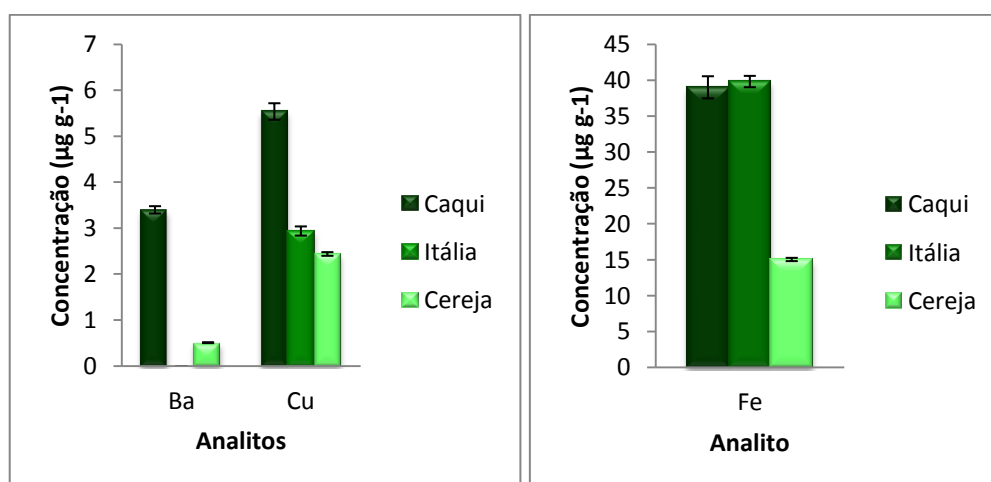
Neste estudo foi estabelecida uma relação entre a concentração dos elementos de interesse e as espécies de tomate. Para tanto se utilizou as espécies caqui, Itália e cereja, de cultivo convencional e orgânico, e foram analisados os frutos inteiros em estágio inicial e final de maturação. Os resultados obtidos estão mostrados nas Tabelas 37 a 43 e nas Figuras 30 a 36.

Tabela 37. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate itália, caqui e cereja inteiros, em estágio inicial de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP OES

Analitos	Estágio Inicial de maturação		
	CAQUI	ITÁLIA	CEREJA
Al	21,6 \pm 2,3	9,92 \pm 0,15	5,96 \pm 0,69
Ba	3,40 \pm 0,08	<0,025	0,51 \pm 0,01
Cu	5,54 \pm 0,18	2,94 \pm 0,10	2,44 \pm 0,04
Fe	39,0 \pm 1,5	39,8 \pm 0,8	15,0 \pm 0,2
Mn	13,1 \pm 0,6	12,6 \pm 0,2	10,6 \pm 0,2
Sn	18,2 \pm 2,6	16,1 \pm 0,9	6,12 \pm 0,60
Sr	10,5 \pm 0,5	0,68 \pm 0,06	4,64 \pm 0,03
Zn	15,5 \pm 1,2	11,1 \pm 0,3	5,22 \pm 0,21



(a)



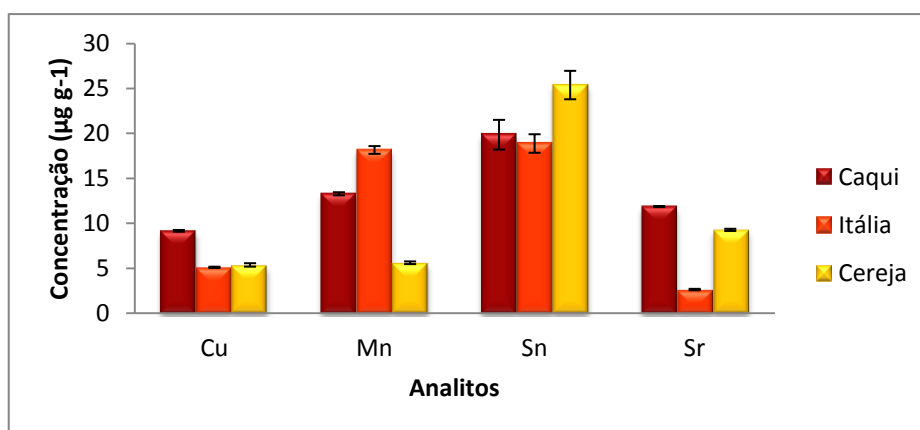
(b)

(c)

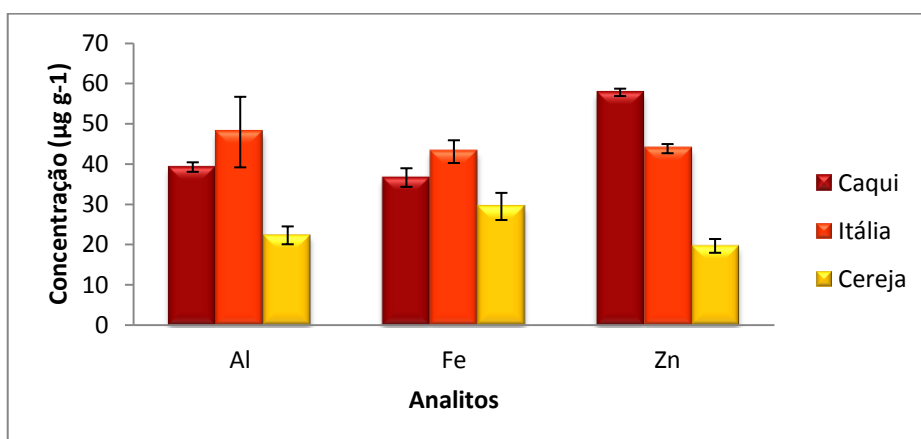
Figura 31. Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio inicial de maturação, no fruto inteiro, quantificados por ICP OES.

Tabela 38. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate itália, caqui e cereja inteiros, em estágio final de maturação, de cultivo convencional, após determinação por ICP OES

Analitos	Estágio Final de maturação		
	caqui	itália	Cereja
Al	$39,2 \pm 1,2$	$36,6 \pm 8,8$	$57,8 \pm 2,2$
Ba	$<0,025$	$<0,025$	$<0,025$
Cu	$9,19 \pm 0,10$	$5,13 \pm 0,07$	$5,40 \pm 0,19$
Fe	$47,9 \pm 2,3$	$43,1 \pm 2,8$	$43,8 \pm 3,4$
Mn	$13,3 \pm 0,2$	$18,2 \pm 0,4$	$5,64 \pm 0,15$
Sn	$19,9 \pm 1,6$	$18,9 \pm 1,0$	$25,4 \pm 1,6$
Sr	$11,9 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	$9,30 \pm 0,12$
Zn	$22,3 \pm 0,9$	$29,5 \pm 1,1$	$19,7 \pm 1,7$



(a)

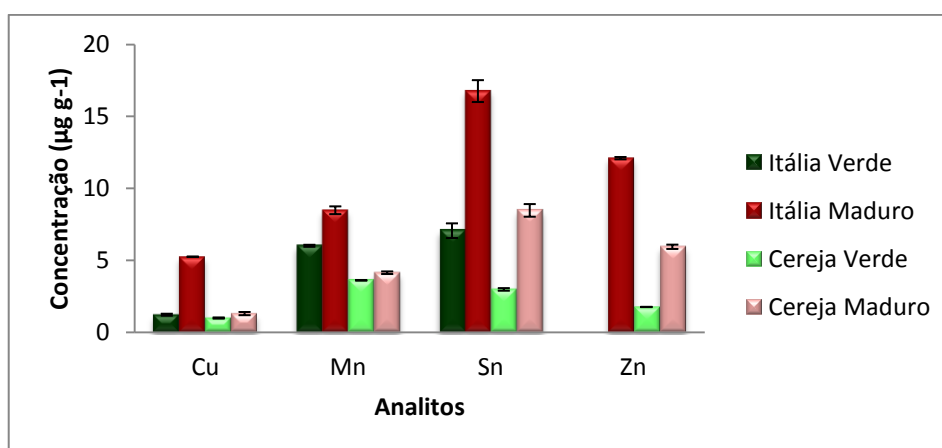


(b)

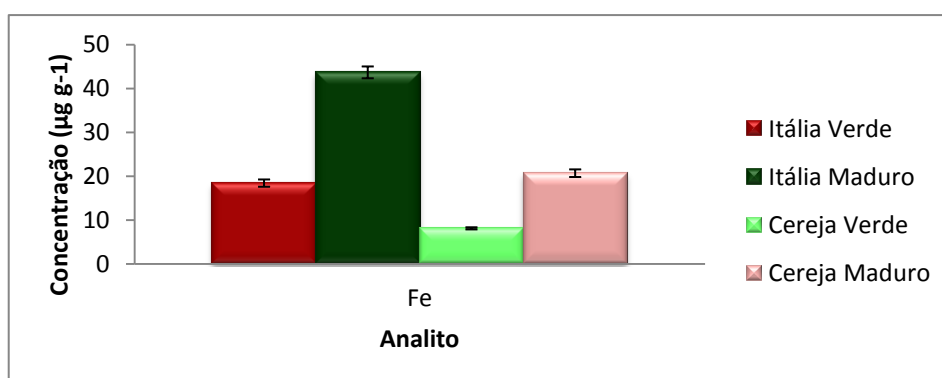
Figura 32. Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio final de maturação, no fruto inteiro, quantificados por ICP OES.

Tabela 39. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sn, Sr e Zn em amostras de tomate itália e cereja inteiros, em estágio inicial e final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP OES

Analitos	Estágio Inicial de maturação		Estágio Final de maturação	
	itália	cereja	itália	Cereja
Al	<0,022	<0,022	57,03 \pm 1,46	6,66 \pm 1,43
Ba	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Cu	1,22 \pm 0,07	0,99 \pm 0,04	5,25 \pm 0,02	1,30 \pm 0,11
Fe	18,4 \pm 0,8	8,14 \pm 0,24	43,7 \pm 1,3	20,7 \pm 0,9
Mn	6,01 \pm 0,07	3,61 \pm 0,01	8,48 \pm 0,27	4,14 \pm 0,09
Sn	7,06 \pm 0,51	2,98 \pm 0,09	16,8 \pm 0,8	8,47 \pm 0,44
Sr	<0,010	<0,010	3,61 \pm 0,09	1,88 \pm 0,04
Zn	6,76 \pm 0,09	1,76 \pm 0,01	12,1 \pm 0,8	5,94 \pm 0,15



(a)



(b)

Figura 33. Concentração dos analitos nas espécies itália e cereja de cultivo orgânico, em estágio inicial e final de maturação, no fruto inteiro, quantificadas por ICP OES.

De acordo com os resultados obtidos nas Tabelas 37 e 39 e nas Figuras 31 e 32 verificou-se que a concentração dos analitos nas amostras de tomate de cultivo convencional variam com as espécies. Para Ba, os valores obtidos estavam abaixo do LOQ do procedimento ($<0,025 \mu\text{g g}^{-1}$).

Para a maioria dos elementos quantificados por ICP OES, nos tomates em fase inicial de maturação, foram encontradas maiores concentrações dos analitos na espécie caqui e menores na espécie cereja, com exceção para o Sr e Ba, cujas menores concentrações foram medidas na espécie Itália.

Em fase final de maturação, encontraram-se maiores valores de concentração para os elementos Cu, Sr e Zn, na espécie caqui. Os menores valores para Sr foram medidos na espécie Itália, para o Zn na cereja e para o Cu não se verificaram diferenças significativas entre as espécies Itália e cereja. Os elementos Mn, Al e Fe apresentaram maiores valores de concentração na espécie Itália e menores na espécie cereja. O Sr apresentou seu maior valor na espécie cereja.

A Tabela 40 e a Figura 34 reúnem os resultados obtidos da análise das amostras de tomate Itália e cereja, de cultivo orgânico, em fase inicial e final de maturação. Para esse estudo foi observado que os elementos Cu, Fe, Mn, Sn e Zn, quantificados por ICP OES, apresentaram maiores valores de concentração na espécie Itália, e que o estágio inicial, em ambas espécies, apresentou valores inferiores de concentração em relação ao estágio final.

Tabela 40. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate Itália, caqui e cereja, de cultivo convencional e determinação por ICP-MS

Analitos	Estágio inicial de Maturação		
	Caqui	Itália	Cereja
Cd	$<0,008$	$0,0360 \pm 0,0007$	$0,027 \pm 0,002$
Co	$0,366 \pm 0,005$	$1,81 \pm 0,06$	$0,650 \pm 0,030$
Cr	$<0,077$	$<0,077$	$0,210 \pm 0,020$
Hg	$0,230 \pm 0,050$	$0,165 \pm 0,035$	$0,174 \pm 0,012$
Ni	$0,280 \pm 0,020$	$<0,049$	$0,499 \pm 0,002$
Pb	$<0,093$	$<0,093$	$<0,093$
Se	$0,350 \pm 0,080$	$0,350 \pm 0,060$	$0,600 \pm 0,090$
V	$0,101 \pm 0,004$	$0,150 \pm 0,020$	$0,094 \pm 0,006$

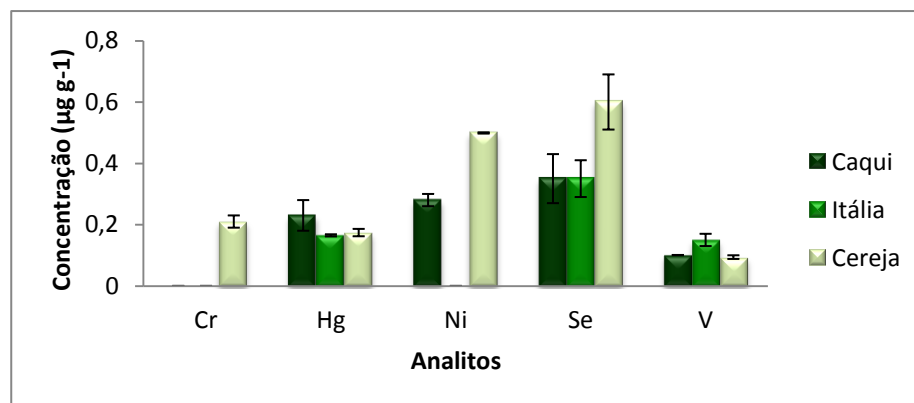


Figura 34. Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio inicial de maturação, no fruto inteiro.

Tabela 41. Teor médio (µg g⁻¹) ± desvio padrão (n = 3) de As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate itália, caqui e cereja, de cultivo convencional, após determinação por ICP-MS

Analitos	Estágio Final de Maturação		
	Caqui	Itália	Cereja
Cd	0,0092 ± 0,0009	0,21 ± 0,02	<0,008
Co	0,17 ± 0,01	4,39 ± 0,46	1,36 ± 0,04
Cr	0,15 ± 0,01	0,395 ± 0,009	<0,077
Hg	0,079 ± 0,006	0,13 ± 0,01	0,288 ± 0,009
Ni	<0,049	0,77 ± 0,05	0,55 ± 0,1
Pb	<0,093	0,089 ± 0,005	0,15 ± 0,03
Se	0,94 ± 0,12	<0,115	0,62 ± 0,02
V	0,166 ± 0,006	0,32 ± 0,02	0,16 ± 0,01

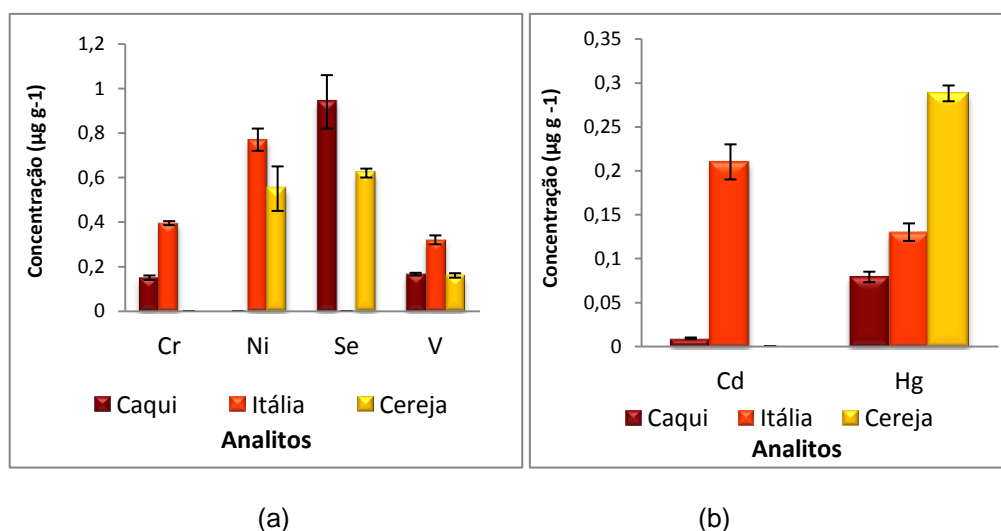


Figura 35. Concentração dos analitos nas espécies caqui, itália e cereja de cultivo convencional, em estágio final de maturação, no fruto inteiro.

Tabela 42. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate itália e cereja, de cultivo orgânico, após determinação por ICP-MS

Analitos	Estágio inicial de Maturação	
	Itália	Cereja
Cd	0,083 \pm 0,004	0,036 \pm 0,002
Co	0,770 \pm 0,060	1,88 \pm 0,02
Cr	0,207 \pm 0,018	<0,077
Hg	0,297 \pm 0,027	0,240 \pm 0,020
Ni	0,264 \pm 0,002	1,02 \pm 0,09
Pb	<0,093	<0,093
Se	0,480 \pm 0,060	0,163 \pm 0,002
V	0,215 \pm 0,008	0,57 \pm 0,05

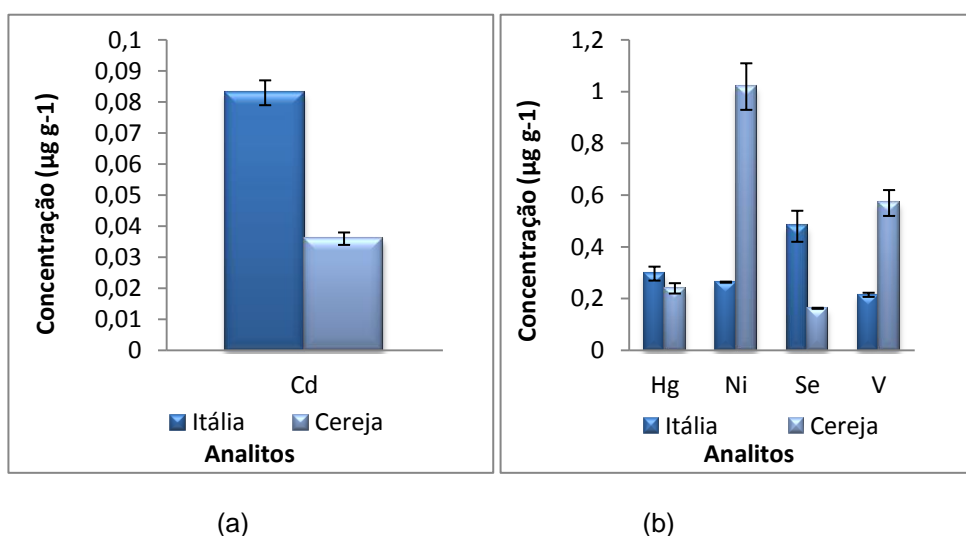


Figura 36 (a, b). Concentração dos analitos nas espécies itália e cereja de cultivo orgânico, em estágio inicial de maturação, no fruto inteiro.

Tabela 43. Teor médio ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm desvio padrão ($n = 3$) de Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e V em amostras de tomate itália e cereja, em estágio final de maturação, de cultivo orgânico, após determinação por ICP-MS

Analitos	Estágio final de Maturação	
	Itália	Cereja
Cd	0,060 \pm 0,002	0,0091 \pm 0,0005
Co	0,400 \pm 0,040	0,340 \pm 0,010
Cr	0,150 \pm 0,010	0,346 \pm 0,002
Hg	0,150 \pm 0,004	0,100 \pm 0,001
Ni	<0,049	0,450 \pm 0,020
Pb	<0,093	<0,093
Se	<0,115	<0,115
V	0,092 \pm 0,003	0,270 \pm 0,030

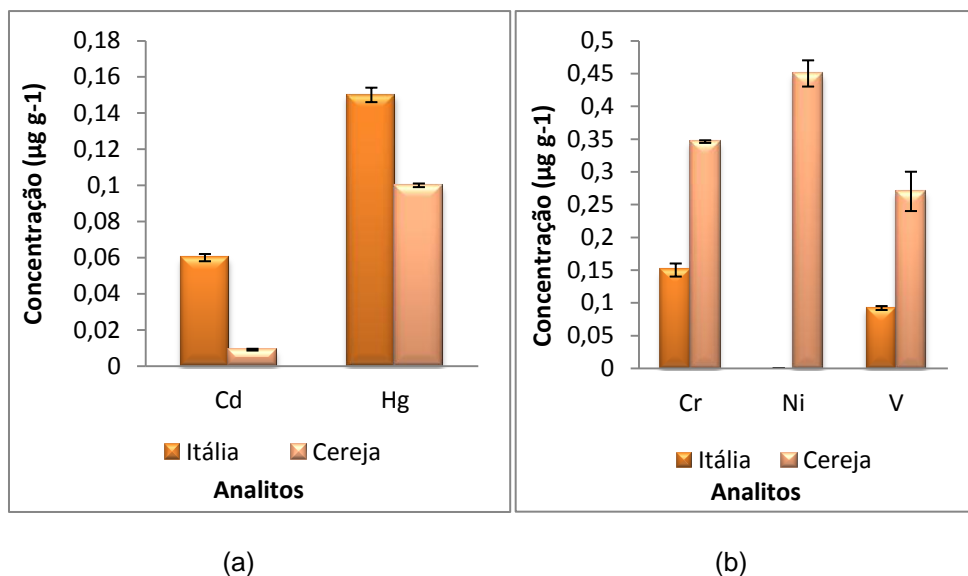


Figura 37. Concentração dos analitos nas espécies itália e cereja de cultivo orgânico, em estágio final de maturação, no fruto inteiro.

De acordo com as Tabelas 40 e 41 e as Figuras 34 e 35 verificou-se houve variações entre as concentrações dos elementos com potencial contaminante nas amostras das três espécies tomate de cultivo convencional.

Em estágio inicial de maturação, a espécie cereja foi a que apresentou maior variedade de elementos potencialmente tóxicos, embora só se tenha encontrado maiores valores de concentração para Cr, Ni e Se. A espécie caqui mostra os maiores valores para as concentrações de Hg e a itália para V. Não foram verificadas diferenças significativas, com nível de confiança de 95%, segundo teste-t pareado, entre as concentrações de Se nas espécies caqui e Itália e, Hg nas espécies Itália e cereja.

Em fase final de maturação, encontrou-se as maiores concentrações de Hg e Pb na espécie cereja e as menores na caqui. Os elementos Cr, Ni, V e Cd apresentaram maiores valores na espécie itália e menores na caqui. A espécie caqui só apresentou, para os elementos quantificados por ICP-MS, valor mais elevado para o Se.

As Tabelas 42 e 43 e as Figuras 36 e 37 reúnem os resultados das amostras de tomate de cultivos orgânico, quantificadas por ICP-MS.

Em estágio inicial de maturação, verificou-se que os elementos Cd e Hg foram encontrados em maiores concentrações na espécie Itália e os elementos Ni e V, na espécie cereja. Em estágio final de maturação não foram verificadas variações entre os elementos encontrados nas referidas espécie. Independente da fase de maturação não foram verificadas concentrações significativas de Pb nas espécies Itália e cereja.

Com a finalidade de comparar a Ingestão diária recomendada (IDR) pela ANVISA (2004), com os dados obtidos, foram calculadas as concentrações de Cr, Cu, Fe, Mn, Se e Zn em miligrama para cada 100 grama ingerida de cada espécie de tomate (mg/100g). Estes dados estão apresentados na Tabela 42. Foram utilizadas as concentrações determinadas nos frutos inteiros, das três espécies de cultivo convencional e em estágio final de maturação para o cálculo da porção a ser consumida.

Tabela 44 . Informação nutricional das amostras de tomate, considerando uma porção $\mu\text{g}/100\text{g}$.

Espécies	Cr		Cu		Fe		Mn		Zn	
	Porção	% IDR	Porção	% IDR	Porção	% IDR	Porção	% IDR	Porção	% IDR
Caqui	15,0	42,9	919	102	4790	34,2	1330	57,8	2230	31,8
Itália	39,5	112	513	57,0	4310	30,8	1820	79,1	2950	42,1
Cereja	-	-	540	60,0	4380	31,3	5640	245	1970	28,1

As amostras de tomate contribuem significativamente para a ingestão diária recomendada de Cr, Cu e Mn considerando uma porção diária de 100 g, com porcentagens de ingestão que variam de 42,9 a 245% em relação a IDR. A espécie caqui apresentou maior contribuição para ingestão diária de Cu e Fe com IDR de 102 % e 34,2 % respectivamente. Os elementos Cr e Zn estão presentes em maior quantidade na espécie Itália, respectivamente, contribuindo com 112 e 42,1% do IDR. E o elemento Mn foi encontrado em maior quantidade na espécie cereja, com 245% de IDR.

Com base na regulamentação da ANVISA, pode-se afirmar que as concentrações de Cd, Cu, Hg, Ni, Sn e Pb encontradas nas amostras estão abaixo do valor máximo permitido, de $1,0 \text{ mg Kg}^{-1}$, $0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$, $1,0 \text{ mg Kg}^{-1}$, $1,0 \text{ mg Kg}^{-1}$, 250 mg Kg^{-1} e $2,0 \text{ mg Kg}^{-1}$ respectivamente.

CAPÍTULO V -
CONCLUSÕES

5 - CONCLUSÕES

O método analítico proposto para determinação de Al, Ba, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V e Zn por ICP OES e ICP-MS em tomates de diferentes espécies, cultivos e estágios de maturação foi validado utilizando as seguintes figuras de mérito: efeito de matriz, precisão, limites de detecção, limite de quantificação e exatidão. Não foi encontrado efeito de matriz significativo para determinação das espécies estudadas. Os isótopos do ICP-MS e as linhas de emissão do ICP OES foram selecionadas de forma a minimizar os interferentes (apresentando baixos desvios padrão) e valores concordantes dos elementos do CRM (com taxas de recuperação entre 85 e 106%), demonstrando que o método é adequado para análises de amostras de tomates.

Verificou-se que a concentração dos analitos varia com o estágio de maturação do fruto, de tal forma que os tomates em estágio final de maturação apresentaram maiores valores de concentração para a maioria dos elementos medidos, nas três espécies estudadas.

Na avaliação das partes do fruto, quanto ao estágio de maturação, (casca, polpa e semente), realizada com a espécie caqui, observou-se uma diminuição dos micronutrientes na casca, com o processo de amadurecimento, um aumento na polpa e a semente não apresentou diferenças significativas. Quanto aos contaminantes, observou-se nas três espécies uma tendência de menores valores de concentração dos elementos com a maturação do fruto na polpa e na semente do tomate.

Com relação ao tipo de cultivo, entende-se que há vantagens no consumo de tomates orgânicos, visto que as três espécies estudadas apresentaram maiores valores de micronutrientes menores de contaminantes quando em comparação com as amostras de tomates oriundas de manejo convencional. Em relação às partes do tomate, verificou-se a mesma tendência que no fruto inteiro, ou seja, maiores valores de concentração da maioria dos analitos, determinados por ICP OES e ICP-MS, nas amostras oriundas do cultivo convencional.

As amostras de tomate contribuem significativamente para a ingestão diária recomendada de Cr, Cu e Mn, sendo a espécie caqui a que mais contribui para a ingestão de Cu, a itália de Cr e a cereja de Mn.

As concentrações dos elementos potencialmente tóxicos, encontradas para as amostras das três espécies de tomate, estão abaixo do regulamentado pela ANVISA.

Recomenda-se a realização de estudos complementares de forma a fazer uma avaliação mais detalhada referente as concentrações dos essenciais e contaminantes, avaliando também a concentração destes no solo.

*CAPÍTULO VI -
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

AGRIANUAL 2008. Tomate. **Anuário da Agricultura Brasileira**. FNP - Consultoria e Agroinformativo. São Paulo, 2007.

AGRIANUAL 2009. Tomate. **Anuário da Agricultura Brasileira**. FNP - Consultoria e Agroinformativo. São Paulo, 2008.

AGROFIT. Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em URL : < http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em : 10/01/2011.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Toxicologia. Disponível em URL : < <http://www.anvisa.gov.br>>, 2002. Acesso em : 10/01/2011.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resultado divulgado de monitoramento de agrotóxicos em alimentos. Disponível em URL : < <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2008/230408> >, 2008. Acesso em : 10/01/2011.

ARAÚJO, A.C.P.; NOGUEIRA, D.P.; AUGUSTO, L.G.S. Impactos dos praguicidas na saúde: estudo da cultura do tomate. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, SP, v. 34, n. 3, p. 309-313, 2000.

BORGUINI et al., Alimentos orgânicos: qualidade nutritiva e segurança do alimento. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 64-75, 2006

BOURN D., PRESCOTT J., A Comparison of the nutritional value, sensory qualities and food safety of organically and conventionally produced foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**; v. 42, n. 1, p. 1-34, 2002

BRASIL. Ministério da Agricultura do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 553 de 05 de março de 1995. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília Imprensa Oficial, p. 25, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria SARC nº 085 de 06 de março de 2002. Propõe o Regulamento técnico de identidade e qualidade para classificação do tomate. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, mar. 2002a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lei Federal nº 10831/03. Dispõe sobre cultivo orgânico. Brasília, DF, 2003

_____. _____. Instrução Normativa nº 7 de maio de 1999. Dispõe sobre as normas de produção, tipificação, processamento, envase, distribuição, identificação e de certificação da qualidade para os produtos orgânicos de origem vegetal e

animal. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 19 de maio. de 1999b.

CAMARGO, L. S., As hortaliças e seu cultivo. 3ª ed, Campinas : Fundação Cargilli, 1992

CARELLI, B. P., GERALD, L. T. S., GRAZZIOTIN, F. G., ECHEVERRIGARAY, S., Genetic diversity among brazilian cultivars and landraces of tomato *lycopersicon esculentum* Mill. revealed by RAPD markers. **Genetic Resources and Crop Evolution**, v. 53, n. 2, p. 395 – 400, 2006.

CHRISTIAN, G. D. et al. Medicine, Trace Elements and Atomic Absorption Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 24-40, 1969.

COSTA, F.F. Dissertação de Mestrado : AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO EM MICRONUTRIENTES DO TOMATE CONSOANTE A VARIEDADE E MODO DE COLHEITA, **Universidade de Coimbra**, Coimbra, 2009.

CUBADDA F., Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for the Determination of Elements and Elemental Species in Food: A Review . **Journal of AOAC International** v. 87, n. 1, 2004

DAVIS, J.N.; HOBSON, G.E. The constituents of tomato fruit: the influence of environment, nutrition, and genotype. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.15, p.205-280, 1981.

ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE. UN/ECE standard ffv – 36. **Concerning the marketing and commercial quality control of tomatoes moving in international trade and UN/ECE member countries**. Committee for trade, industry and enterprise development. Genebra, p. 27 – 30, 2000.

EMATER/PR - EMPRESA PARANAENSE DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. **Manual Técnico de Olericultura**. Curitiba. EMATER – PR, 15ª ed. (Revisado e ampliado), p.156, 1997.

EMBRAPA. A cultura do tomateiro (para mesa). **Serviço de produção de informação – SPI**, Brasília, DF, 1ª ed., 1993.

EMBRAPA. Cultivo do tomate para industrialização, 2ª ed., EMBRAPA HORTALIÇAS, (2002). Disponível em : < [http : // sistemas de produçãõ.cnptia.embrapa.br](http://sistemas.de.producao.cnptia.embrapa.br)> Acesso em : 22/11/2010.

FAYAD, J.A.; FONTES, P.C.R.; CARDOSO, A.A.; FINGER, F.L.; FERREIRA, F.A. Absorção de nutrientes pelo tomateiro cultivado sob condições de campo e de ambiente protegido. **Horticultura brasileira**, Brasília, v. 20, n. 1, p. 90-94, 2002.

FÁVARO, D. I. T. et al. Determinação de elementos minerais e traços por ativação neutrônica em refeições servidas no restaurante da Faculdade de Saúde Pública/USP. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 176-182, 2000.

FERREIRA, S. M. R., FREITAS, R. J. S., LAZZARI, E. M., Padrão de Identidade e Qualidade do Tomate (*Lycopersicon Esculetum* Mill.) de Mesa. **Ciência Rural** 34. Santa Maria, v.34, n.1, p.329-335, 2004.

FERNANDES, A.A.; MARTINEZ, H.E.P.; FONTES, P.C.R. Produtividade, qualidade dos frutos e estado nutricional do tomateiro tipo longa vida conduzido com um cacho, em cultivo hidropônico, em função das fontes de nutrientes. **Horticultura Brasileira**, v.20, p.564-570, 2002.

FILGUEIRA, F. A. R., **Novo Manual de Olericultura : agrotecnologia moderna na produção de hortaliças**. Viçosa, MG : UFV, p.421, 2008.

FONTES, F. C. R., SILVA, D. J. H., Produção de tomate de mesa. Aprenda fácil. Viçosa, MG, p.196, 2002.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Codex Alimentarius Commission**. Proposed draft codex standard for tomatoes. Joint FAO/OMS food standards programme. Disponível em : < [http:// www.codexalimentarius.net/c10/ff02 – 01^e.htm](http://www.codexalimentarius.net/c10/ff02-01e.htm)>. Acesso em : 10/01/2011

FUNDACENTRO. Prevenção de acidentes no trabalho com agrotóxicos :segurança e saúde no trabalho, n3,São Paulo, **Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança do Trabalho**, Ministério do Trabalho, 1998.

GARDÊ, A. ; GARDÊ, N. Culturas Hortícolas. 6. ed. Lisboa: Clássica (Coleção Nova Coleção Técnica Agrária), p.469, 1993.

GERBER M., La tomate po d'or des hespéridés ? **Cahieres de Nutrition et de diététique**, v.37, p.297-301, 2002.

GHIDINI, S. et al.. Comparison of contaminant and residue levels in organic and conventional milk and meat products from Northern Italy. **Food Additives and Contaminants**, v.22, p.9–14, 2005.

GIORDANO, L.B.; ÁVILA, A.C; CHARCHAR, J.M.; BOITEUX, L.S.; FERRAZ, E. 'Viradoro: a tospovirus-resistant processing tomato cultivar adapted to tropical environments. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 35, p. 1368-1370, 2000.

GINÉ, M.F. A espectrometria de massas com fonte de plasma, **Série Didática CENA-USP**, v. 4. p. 118, 1999.

GOSLING, P. ; HODGE, A. ; GOODLASS, G. ; BENDING, G. D.. Arbuscular mycorrhizal fungi and organic farming. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 113, p. 17–35, 2006.

GOUVEIA, S. T., SILVA, F. V., COSTA, L.M., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A., Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 269-275, 2001.

GUNDERSEN, V., BECHMANN, I. E., BEHRENS, A., STURUP, S. Comparative investigation of concentrations of major and trace elements in organic and conventional Danish agricultural crops. 1. Onions (*Allium cepa* Hysam) and Peas (*Pisum sativum* Ping Pong). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 6094–6102, 2000.

JENKINS, J. A., The origin of the cultivated tomato. **Society For Economic Botany Newsletter**, v. 2, p. 379 – 392, 1948.

JORHEM, L. ; SLANINA, P. Does organic farming reduce the content Cd and certain metals in plant ? A pilot study. **Journal of the Science of food and agriculture**, v. 80, n.1, p. 43-48, 2000.

KELLY, S. D., BATEMAN, A. S., Comparison of mineral concentrations in commercially grown organic and conventional crops – Tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) and lettuces (*Lactuca sativa*). **Food Chemistry**, v. 119, p. 738–745, 2010.

KLINGMAN, G.C.; ASHTON, F.M.; NOORDHOFF, L.J. Weed Science: principles and practices. 2. ed. New York: John Wiley, p. 449 , 1982.

KOZOKUE N., FRIEMAN M., Tomatine, Chlorophyl, β -carotene and lycopene content in tomatoes during growth and maturation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 195-200, 2003.

LECERF, J. M., Biological agriculture: Interest for human nutrition? Cahiers de, **Nutrition et de Dietetique**, v. 30, p. 349–357, 1995.

LAMPKIN N., The winder tissues. In : Organic Farming Ipswich : Press Books, c. 15, p. 557 – 616, 1990.

MARTINS, M. B. G. ; CASTRO, P. R. C. Biorreguladores na morfologia e na produtividade de frutos de tomateiro cultivar Ângela Gigante. *Bragantia*, Campinas, v. 56, n. 2, p. 237-248, 1997b.

MARTINS, V. A, et al. Valor da produção agropecuária do Brasil em 2003, por Unidade da Federação. _____, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 36-51, fev. 2006

MALMAURET, L; D. et al. Contaminants in organic and conventional foodstuffs in France. **Food Additives & Contaminants**. v. 19, p. 524-532, 2002.

MELO PCT. Melhoramento genético do tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill.). Campinas: **Asgrow do Brasil Sementes Ltda**. p. 55, 1989.

MINAMI, K., HAAG, H. P., O tomateiro. 2ª ed., Campinas, Fundação Cargilli, p. 397, 1967.

MONACO, L. Melhoramento do tomateiro. **Boletim do Campo**. n. 193, p. 79-85, 1964.

MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. **Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry**,. 2. th. New York :VCH Publishers, 1996.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de Raios-X, **Química Nova**, v.24, n.4, 2001.

NAKANO, O. As pragas das hortaliças: seu controle e o selo verde. **Horticultura Brasileira, Brasília**, DF, v. 17, n. 1, p. 4-5, 1999.

OLSSON, I. M., JONSSON, S., OSKARSSON, A. Cadmium and zinc in kidney, liver, muscle and mammary tissues from dairy cows in conventional and organic farming. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, p. 531–538, 2001.

PAZINATO, B. C., GALHARDO, R. C., Processamento artesanal do tomate. 2ª ed. Campinas : **Coordenadoria de Assistência Técnica Integral**, p.30, 1997.

PAZINI, W. C., GRAVENA, S.; MASSARI, M. D. Comparação de estratégias de manejo integrado de pragas e convencional em tomateiro rasteiro (*Lycopersicon esculentum* Mill.). **Ecossistema**. Espírito Santo do Pinhal, v. 14, n. 1, p. 114-124, 1989.

PERES, F.; É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fiocruz, Rio de Janeiro, 1999.

PERES, F.; MOREIR, J. C.(org.). É veneno ou remédio ? **Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 384p., 2003.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. Organic chemicals in the environment. *In*: PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. ed. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 185-215, 1994.

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO M.D. L. Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 9, p.112-123, 2004.

REN H., ENDO H., HAYASHI T., Antioxidative and antimutagenic activities and polyphenol content of pesticide-free and organically cultivated green vegetables using water-soluble chitosan as a soil modifier and leaf surface spray. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, p. 1426-1432, 2001

RICK, C. M., Fruit and pedicel characteristics derived from Galápagos tomato. **Society For Economic Botany Newsletter**, v. 21, p. 174 – 184, 1967.

RICK, C. M., BUTLER, L., Cytogenetics of the tomato. **Advances in Genetics**, San Diego, v. 8, p. 267 – 382, 1956.

RODRIGUES, D. S.; PONTES, A. L.; MINAMI, K.; DIAS, C. T. S. Quantidade absorvida e concentrações de micronutrientes em tomateiro sob cultivo protegido. **Scientia Agrícola**, v. 59, n.1, p. 137-144, 2002.

ROSS, S.M. Toxic metals in soil-plant systems. New York, John Wiley & Sons. p. 496, 1994

SAKAMA. Sementes sakama. Forncendo produtos de qualidade : catálogo. São Paulo, 2001.

SAKATA. Sementes Agroflora : catálogo 97/98. São Paulo, p. 9 – 10, 1998.

SANTELLI, R. E., ARRUDA, M. A. Z., MECANIZAÇÃO NO PREPARO DE AMOSTRAS POR MICROONDAS: O ESTADO DA ARTE. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638 – 643, 1997.

SANTOS F. S., 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**, v. 26, p.535-543, 2002

SEAGRI - SECRETARIA DE AGRICULTURA, IRRIGAÇÃO E REFORMA AGRÁRIA - Bahia. Cultura-tomate. Embrapa, Bahia. Disponível em:<<http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/tomate.htm> > Acesso em: 8 mai/2010.

SILVA, J. B. C., GIORDANO, L. B. (Org), Tomate para Processamento Industrial, Brasília : EMBRAPA Comunicação e Transferência de Tecnologia. EMBRAPA – CNPH, 2000.

SOUZA A. P. O., ALCANTARA R. L. C., Alimentos orgânicos: estratégias para o desenvolvimento do mercado. In: Neves MF, Castro LT (org) Marketing e estratégia em agronegócios e alimentos. São Paulo: Atlas; 2003.

TANAKA, S. **Occupational Medicine**. 3. ed. Washington: Mosby – Year Book Inc., 1994.

TEUBNER, C. Food. **The World of Food**. Teubner edition, Munique, 2006.

TSALVE, D. L. Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice, v. 3, CRC Press, New York, 1984.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Fruit and vegetable division. United States Standards for grades of fresh tomatoes. In : < [http:// www.ams.usda.gov/standards.tomatoes.pdf](http://www.ams.usda.gov/standards.tomatoes.pdf) > Acesso em : 12/01/2011.

WIEN, H. C. The physiology of vegetable crops. 2. ed., New York: **Labi Publishing**, p.662,1997.

WOESE, K., et al. A comparison of organically and conventionally grown food-crops: results of a review of the relevant literature. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, p. 281–293, 1997.

WORTHINGTON, V. Nutritional quality of organic versus conventional fruits, vegetables and grains. **Journal of Alternative and Complementary Medicine**, v. 7, p. 161–173, 2001.

ZAVATTI, L. M. S., ABARKELI R. B. Resíduos de Agrotóxicos em frutos de tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 3, p. 473-480,1999.