

Nitritos e nitratos em hortícolas produzidas pelos sistemas de cultivo convencional, orgânico e hidropônico na Região Metropolitana de Curitiba**

Nitrites and nitrates in horticultures produced by the conventional, organic and hydroponic cultivation systems in the Metropolitan Region of Curitiba

RIALA6/997

Sônia C. STERTZ^{1*}, Patricia T. P. S. PENTEADO², Renato João S. de FREITAS¹

* Endereço para correspondência: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná - Caixa Postal 19011 - CEP 81531-990 - Curitiba, PR.

e-mail: stertz@engquim.ufpr.br

^{1,2} Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

**Parte da tese de doutorado, apresentada pela primeira autora, à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

RESUMO

Os nitritos e nitratos acumulam-se naturalmente nos vegetais pelo efeito de diversos fatores, como temperatura, pluviometria, irrigação, regime de fertilização nitrogenada e insolação, podendo ocasionar riscos à saúde humana, relacionados à possibilidade de ocorrência da metahemoglobinemia e da formação de N-nitrosaminas com efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de nitritos e nitratos presentes em hortícolas convencionais (C), orgânicas (O) e hidropônicas (H), produzidas e/ou comercializadas na Região Metropolitana de Curitiba. Foram coletadas 141 amostras de hortícolas incluindo C, O e H e determinados os teores de nitritos e nitratos por cromatografia iônica de alta eficiência. As culturas que apresentaram as maiores concentrações (em mg/kg) de nitritos e nitratos foram: agrião C, O e H (498,37; 3259,59 e 2623,6); alface C, O e H (798,86; 459,98 e 1778,64); e espinafre C e O (1376,53 e 877,73). Consequentemente, foram as que apresentaram as maiores restrições ao consumo, variando de cerca de 81 e 100 g para o agrião orgânico e hidropônico, 330 e 148 g para a alface convencional e hidropônica e 192 a 301 g para o espinafre convencional e hidropônico, considerando a IDA para nitritos e nitratos fixada pela Comunidade Européia e FAO/WHO, para uma pessoa com 70 kg. Os menores valores foram obtidos nas culturas de batata C e O (75,83 e 15,52). O estudo indicou grande variação entre as culturas, o que sugere a necessidade de monitoramento e técnicas de manejo mais apropriadas para cada tipo de hortícola.

Palavras-Chave. nitritos, nitratos, nitrosaminas, alimentos orgânicos, alimentos hidropônicos, HPIC.

ABSTRACT

Nitrites and nitrates are naturally accumulated in vegetables because of the effect produced by several factors as temperature, quantity of rainfall, irrigation, nitrogen fertilization regime, and sunstroke. Occurrence of contamination with chemical compounds may possibly cause risks to human health, related to the possibility of N-Nitrosamines formation, which may induce metahemoglobinemia, and because of their cancerogenic, teratogenic, and mutagenic effects. The goal of this study was to evaluate the drift of nitrites and nitrates present in conventional (C), organic (O) and hydroponic (H) horticultures produced and/or commercialized in the metropolitan region of Curitiba. A total of 141 samples of C, O and H horticultures were collected, and nitrites and nitrates contents were determined by means of HPIC. The highest concentration levels (in mg/kg) of nitrites and nitrates were detected in: C, O and H watercress (498.37, 3259.59, 2623.60, respectively); C, O and H lettuce (798.86, 459.98, 1778.64, respectively); C and O spinach (1376.53, 877.73, respectively). Consequently, according to the nitrites and nitrates contents established by DDI, EC, and FAO/WHO for a person weighting 70 kg, the analyzed horticultures presented highly restricting values for human consumption, that is: 81g and 100g in organic and hydroponic watercress,

respectively; 330g and 148g in organic and hydroponic lettuce, respectively; 192g and 301g in conventional and hydroponic spinach, respectively. The lowest values were obtained in C and O potato cultures (75.83 and 15.52, respectively). The present study indicated a great variation of these substances among the cultures, which suggests the necessity of monitoring and the most adequate handling techniques for each type of horticultural.

Key Words. nitrites, nitrates, nitrosamines, organic foods, hydroponic foods, HPIC.

INTRODUÇÃO

A alta concentração de nitritos e nitratos em vegetais e seus possíveis efeitos sobre a saúde humana, principalmente em crianças, tem despertado a atenção de pesquisadores e órgãos de proteção à saúde durante muitos anos^{15,26,39}.

Em 1990 e 1995, a European Commission's (EC) Scientific Committee for Food (SCF) e em 1996, o Joint Expert Committee on Food Additives FAO/WHO (JECFA FAO/WHO) consideraram a presença de nitrito e nitrato nos alimentos e suas implicações para a saúde humana, fixando uma Ingestão Diária Admissível (IDA) para os nitratos (3,7 mg/kg de peso corporal (pc) de íon nitrato e 5 mg/kg pc de nitrato de sódio) e para os nitritos (0,07 mg/kg pc de íon nitrito e 0,08 mg/kg pc de nitrito de sódio). Para uma pessoa com 70 kg corresponde a um aporte diário máximo admissível de 259 mg de íon nitrato e 4,9 mg de íon nitrito^{22,23,25}.

Os Limites Máximos Tolerados (LMT) para nitratos em vegetais não estão bem definidos e são muito divergentes. Alguns autores reportam esses limites variando (em mg/kg de massa fresca) de 1000 na Itália, 2000 na Alemanha, 2500 a 4500 para alface e 2000 a 3000 para espinafre na França. Já na Jugoslávia, foi estabelecido o máximo de 50 mg/kg de KNO_3 para alimentos infantis preparados com vegetais^{1,39,56}. Entretanto, há que ser considerado a Ingestão Diária Aceitável (IDA), o tipo, a quantidade e o sistema de cultivo do alimento ingerido, além da idade do consumidor, entre outros fatores^{1,38,56}.

No Brasil, ainda não existe uma legislação específica que regulamente os Limites Máximos Permitidos ou a Ingestão Diária Aceitável para nitritos e nitratos em alimentos de origem vegetal, apenas para produtos cárneos (150 e 300 mg/kg, respectivamente)⁶ e águas de abastecimento (1 e 10 mg/kg, respectivamente)¹⁰.

Os nitritos e nitratos são de ocorrência natural em todas as plantas, como fonte essencial de nitrogênio e necessários para o seu crescimento normal. Dados obtidos em alguns estudos mostram que folhas, caules e flores de vegetais são ricos em nitratos, havendo hortaliças, como beterraba, rabanete, espinafre e alface, que apresentam particularmente altas concentrações^{42,54}.

Os nitratos acumulam-se nas plantas pelo efeito de diversos fatores, como temperatura, pluviometria, irrigação, regime de fertilização nitrogenada e insolação. Estes dois últimos são fatores determinantes da acumulação de nitratos nas hortícolas, que contribuem com 80 a 87% do aporte de nitratos na alimentação humana^{1,29}.

O perigo do nitrato à saúde humana reside na probabilidade de sua redução, antes ou após a ingestão dos

alimentos, e principalmente nos compostos que pode originar no tubo digestivo. As hortaliças tendem a acumular nitrato (NO_3^-) nos seus tecidos, que sendo ingerido com os alimentos, no trato digestivo, pode ser reduzido a nitrito (NO_2^-), entrando na corrente sanguínea, oxida o ferro ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) da hemoglobina, produzindo a metahemoglobina. Esta forma de hemoglobina é inativa e incapaz de transportar o oxigênio para a respiração normal das células nos tecidos, causando a chamada metaemoglobinemia. Esse risco é maior em crianças, devido a baixa acidez do estômago das mesmas. Existe também a possibilidade de formação de N-nitrosaminas, substâncias consideradas carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, a partir da reação de nitritos e nitratos com aminas secundárias, em condições semelhantes às vigentes em estômagos de mamíferos^{1,31,35,38}.

Lara et al.³¹ investigaram a presença de nitratos em 85 amostras de alimentos infantis, espinafre fresco e cozido, para verificação dos níveis nesta hortaliça. Os resultados mostraram um alto nível de nitrato em produtos à base de espinafre, atingindo 2.314 mg/kg no creme de espinafre, 486 mg/kg nas folhas de espinafre cozido, 2.028 mg/kg na água de cocção e 2.629 no espinafre fresco, expressos em $NaNO_3$. Foi proposto pelos autores, e aceito pela empresa responsável pela comercialização dos cremes de espinafre, a retirada dos mesmos de sua linha de fabricação.

Visando atender à demanda alimentar da população e às tendências do mercado atual, a ciência agrícola tem trabalhado com novas formas de cultivo de hortícolas, como a agricultura orgânica e a hidropônica, entre outras^{4,12,30}.

A **hidroponia**, de origem grega (*hidro* = água; *ponos* = trabalho) pode ser definida como o método capaz de desenvolver plantas na ausência do solo ou, simplesmente, cultivar sem solo. Os nutrientes que a planta precisa para seu desenvolvimento e produção são fornecidos somente através da água. Este significado opõe-se à agricultura **convencional**, que poderia ser denominada de geoponia (*geo* = terra), ou agroponia, que significa "trabalho da terra" ou simplesmente agricultura^{12,27}.

Tanto no sistema de cultivo convencional como no hidropônico, é permitido o uso de agrotóxicos e fertilizantes químicos altamente solúveis, o que pode alterar a composição e qualidade dos alimentos, além da contaminação ambiental, do produtor e do consumidor. Em relação ao sistema de cultivo hidropônico, o mesmo apresenta custos iniciais elevados, necessidade de prevenção contra falta de energia elétrica, indispensáveis conhecimentos técnicos e de fisiologia vegetal para o acompanhamento freqüente do funcionamento do sistema

e da solução nutritiva, o que, supõe-se, têm desencorajado muitos produtores^{12,27,36}.

Segundo a Instrução Normativa nº 007 de 17 de maio de 1999, o sistema de cultivo **orgânico** está baseado nos princípios do desenvolvimento sustentável: ecologicamente correto, economicamente viável e socialmente justo. O controle de pragas é feito preventivamente e há utilização apenas de adubo orgânico. O termo “agricultura orgânica” é atualmente utilizado com um sentido mais amplo, abrangendo os sistemas de agricultura orgânica, biodinâmica, natural, biológica, ecológica, permacultura, regenerativa, agroecológica e, às vezes, agricultura sustentável (BRASIL, 1999)⁵. Essas normas foram atualizadas pelo Ministério da Agricultura no dia 10 de Janeiro de 2002, através da Instrução Normativa nº 006 e no dia 23 de dezembro de 2003, através da Lei nº 10.831^{5,8,9}.

No âmbito internacional, a FAO/WHO elaboraram a Norma Codex de Rotulagem de Produtos Organicamente Cultivados e os EUA também apresentaram a Política Norteamericana para Alimentos Orgânicos. Na Europa, foi elaborado em 1991 o Regulamento nº 2092/91 para a produção biológica de produtos agrícolas, sendo efetuada uma última alteração em 19/02/2000^{13,21,24}.

Estudos que comparam alimentos obtidos pelos sistemas de cultivo convencional, orgânico e hidropônico em relação ao seu valor nutricional, qualidade sensorial e segurança alimentar têm sido realizados. Com exceção do conteúdo de nitratos, vitamina C e sólidos totais, não há evidências fortes de que alimentos orgânicos, convencionais e hidropônicos diferem em suas concentrações de nutrientes, havendo necessidade de novos estudos^{4,32,36}.

Miyazawa et al.³⁶ avaliaram 101 amostras de alface obtidas através de três diferentes sistemas de cultivos. O teor de nitratos nas folhas de alface variou entre 250 a 11600 mg/kg (matéria seca) e acompanhou a ordem de concentração conforme o sistema de cultivo: orgânico < convencional < hidropônico. Segundo os autores, a crescente tecnificação da agricultura gerou distúrbios nas plantas, que não são adaptadas a intensas adubações para o aumento da produtividade, principalmente em hortaliças folhosas (espinafre, brócolis, couve, alface, agrião). O uso excessivo de fertilizante com base nitrogenada, associado à freqüente irrigação, acumula nitrato (NO₃⁻) e nitrito (NO₂⁻) nos tecidos das plantas, e no caso do nitrato o acúmulo é maior em baixa luminosidade (dias nublados e curtos, sombras e pela manhã). Os fatores genéticos são responsáveis pelas variações entre espécies e cultivares expostas à mesma condição de cultivo, espaçamento adensado, pragas e doenças.

Estes estudos indicam que ainda que o nitrato possa ocorrer naturalmente nos vegetais, pode haver o aumento e/ou acúmulo por fatores ambientais e genéticos, entre outros, relacionados ao próprio vegetal, porém trazendo riscos à saúde.

A agricultura da Região Metropolitana de Curitiba (RMC) está voltada basicamente para a produção de hortícolas, respondendo por 50% da produção do Estado do Paraná (cerca

de 784 mil toneladas). Ainda, parte destes alimentos apresentam resíduos de agrotóxicos^{7,31,40,41, 42,46,49,50,57}

Neste contexto de produção agrícola, em especial nos últimos sete anos, o número de produtores e a demanda por produtos orgânicos aumentaram no Paraná e, principalmente, na RMC. Segundo a EMATER-PR²⁰, isto pode ser evidenciado pelo crescimento do número de produtores superior a 500%, assim como pela proporção de 50% dos 3908 produtores orgânicos com certificação, em 2003, e os demais em fase de conversão entre os sistemas de cultivo convencional ao orgânico.

A cromatografia iônica é apropriada para uma análise rápida e simultânea de ânions em amostras de vegetais (hortícolas em geral), uma vez que a relativa facilidade de operação e preparo mínimo da amostra conduzem à sua aplicação na análise de rotina. Este método analítico está ganhando uma ampla aceitação como um método útil e adequado para a determinação de ânions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻) em amostras do meio ambiente e na pesquisa agrícola. Essas amostras eram tradicionalmente analisadas por métodos espectrofotométricos ou eletroquímicos, mas estes podem sofrer interferência de outras espécies presentes além de consumirem muito tempo^{11,18,58}.

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar os teores de nitritos e nitratos em hortícolas produzidas na RMC pelos sistemas de cultivo convencional, orgânico e hidropônico por cromatografia iônica de alta eficiência.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Amostras

Entre vários tipos de hortícolas produzidas e/ou comercializadas na RMC foram selecionadas: agrião d'água, cv. Folha Larga (*Nasturtium officinale* R. Be., Brassicaceae), alface cressa, cv. Verônica (*Lactuca sativa* L., Compositaceae), batata, cv. Mona Lisa (*Solanum tuberosum* L., Solanaceae), cenoura, cv. Brasília (*Daucus carota* L., Umbelliferae), couve-flor cv. Terezópolis (*Brassica oleracea* L., Cruciferae), espinafre, cv. Nova Zelândia (*Tetragonia tetragonoides* (Pall.) O. Kuntze (T. expansa), Aizoaceae), morango, cv. Tundlas e Camarosa (*Fragaria ananassa* Duch., Rosaceae), pepino caipira, cv. Prima pax (*Cucumis sativus* L., Cucurbitaceae), tomate cereja, cv. Cindy (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme* (Duval) A. Gray., Solanaceae) e tomate salada, cv. Caqui ou Carmen (*Lycopersicon esculentum* var. L., Solanaceae).

A seleção das amostras baseou-se nos seguintes critérios: culturas convencionais com maiores índices de contaminação com agrotóxicos em monitoramentos efetuados pela Secretaria da Saúde do Estado do Paraná no período de 1982 a 2000 e culturas convencionais, orgânicas e hidropônicas mais comercializadas na RMC^{17,20,27,46,49,57}.

No período de abril/2001 a janeiro/2002, foram coletadas 141 amostras de hortícolas (62 convencionais, 62 orgânicas e

17 hidropônicas), adquiridas em supermercados, feiras, CEASA-PR, associações de produtores (AOPA, APAC) e diretamente com produtores, em estágio de maturação comercial, de acordo com os Procedimentos de Retirada de Amostras^{2,14}.

Métodos

Preparo das amostras

Os lotes das amostras, com cerca de 5 quilos cada, foram coletados e transportados para o laboratório de Química Analítica Aplicada/UFPR, dentro de caixas de isopor contendo gelo, em um período máximo de três horas após a coleta.

As amostras foram ligeiramente lavadas com água corrente e água destilada (para eliminar sujidades) e secas ligeiramente com guardanapo de papel (para retirar o excesso de umidade). Em seguida, foram levadas à estufa com circulação forçada de ar (Marconi MA 035), na temperatura de 55-60° C, durante 12 horas ou até peso constante. Após homogeneizadas e trituradas em um multiprocessador de alimentos (Wallita mega master pro), em baixa rotação (3000 rpm) por dois minutos, foram passadas em tamis de 2 mm de diâmetro.

Determinação da umidade

A umidade das amostras foi determinada em estufa (Marconi MA 035) com circulação forçada de ar, com temperatura de 55-60° C durante 12 horas, ou até peso constante, conforme método 925.10 da AOAC³.

Preparo da amostra para análise

Pesou-se 0,5g de amostra seca e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL com auxílio de água destilada e deionizada. Deixou-se em contato por 1 hora agitando-se ocasionalmente. Completou-se o volume e filtrou-se em papel filtro faixa preta (Whatmann 389).

Determinação de nitritos e nitratos por HPIC

Os teores de nitritos e nitratos foram determinados conforme metodologia 4110 B, descrita no Standard Methods⁴⁷.

Procedeu-se à leitura direta em um Cromatógrafo Iônico de Alta Eficiência (HPIC), Dionex modelo DX-500, consistindo de coluna Ion-Pac AS14A (4x250mm); pré-coluna AG-14 (4x50mm); detector de condutividade modelo ED 40; amostrador automático modelo AS 40, observando-se as recomendações do manual do usuário da DIONEX¹⁹, bem como os parâmetros de calibração e validação da metodologia utilizada.

As condições de operação foram as seguintes: eluição isocrática; fluxo 1,2mL/minuto; volume de injeção 50 µL; limite de detecção 0,05mg/L; limite de quantificação 0,05mg/L; faixa de recuperação 97-104%; eluente mistura de Na₂CO₃ (8mmol/L) e NaHCO₃ (1mmol/L).

Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente utilizando-se o programa MSoffice Microsoft Excel³⁴ para o cálculo das médias, desvio padrão e coeficiente de variância.

Com o auxílio do programa Minitab³⁷, os dados foram submetidos à análise de variância e teste F para verificar a ocorrência de diferenças estatisticamente significativas (pd^{**}0,05) entre os sistemas de cultivo avaliados, para cada tipo de cultura. As médias foram comparadas pelo Teste de Tukey para identificar as diferenças entre os tratamentos orgânico, convencional e hidropônico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação de nitritos e nitratos, mesmo que limitada à produção regional, serve não apenas para agregar informações sobre os teores destes compostos em diferentes hortícolas, mas também avaliar, comparativamente, os sistemas de cultivo e indicar a segurança no consumo das mesmas.

Os teores de nitritos e nitratos em diversas hortícolas produzidas em condições de sistema convencional (C), orgânico (O) e hidropônico (H) produzidas e/ou comercializadas na RMC são apresentados na Tabela 1.

A Tabela 1 mostra que a maioria das amostras não apresentou diferença estatística significativa (pd^{**}0,05), quando comparados os sistemas de cultivo convencional e orgânico, porém diferindo das amostras obtidas pelo sistema de cultivo hidropônico. Apesar disto, de um modo geral, os dados encontrados no presente trabalho apresentaram grande amplitude entre os valores mínimo e máximo, o que pode justificar os altos valores no desvio padrão. Em alguns casos, o desvio padrão excede a média, fato que explica a não ocorrência de diferença estatística significativa (ns) entre algumas das culturas analisadas, quando comparadas em relação ao sistema de cultivo.

Alguns estudos^{11,16,28,29,58} que compararam hortícolas (espinafre, agrião, alface, batata, tomate e cenoura) cultivadas nos sistemas convencional e orgânico, tratadas com diferentes tipos de fertilizantes, em relação aos teores de nitrogênio e nitrato, não mostraram diferenças estatisticamente significativas, devido à considerável variabilidade de valores encontrados. Entretanto, outros autores apontam níveis mais baixos de nitratos para os produtos orgânicos, principalmente nas culturas de alface, batata, cenoura e espinafre^{4,32,33, 44,51,53}.

Outros dados de literatura mostram grandes variações nos níveis de nitratos obtidos nas amostras de hortícolas, como espinafre (82 mg/kg a 3784 mg/kg), alface (396 mg/kg a 5735 mg/kg) e cenoura (18 mg/kg a 947 mg/kg) analisadas por diferentes pesquisadores, devendo ser considerados fatores, como amostras obtidas através de diferentes tipos de cultivo e variações edafoclimáticas^{36,54}.

Ainda na Tabela 1 observa-se que as culturas de agrião, couve-flor, cenoura e pepino apresentaram concentrações médias maiores de nitratos no sistema orgânico; as culturas de alface, batata, morango no sistema convencional e concentrações similares nas culturas de espinafre e tomates provenientes dos sistemas orgânico e convencional. Quando

Tabela 1. Teores de nitritos, nitratos e umidade em hortícolas obtidas pelos sistemas de cultivo convencional, orgânico e hidropônico na Região Metropolitana de Curitiba

Culturas	Convencional		Orgânico		Hidropônico	
	Determinações	n	Média±DP	n	Média±DP	Média
Agrião	NO ₂ ⁻	06	481,0±683,28 ^{ns}	06	585,86±680,20 ^{ns}	941,20±641,87 ^{ns}
	NO ₃ ⁻		17,32±6,66 ^{ns}		2673,74±4152,86 ^{ns}	1682,42±2446,88 ^{ns}
	S		498,32±683,08 ^{ns}		3259,60±4485,62 ^{ns}	2623,62±2421,26 ^{ns}
	Umidade		92,32±2,06 ^{ns}		92,33±2,10 ^{ns}	94,18±1,25 ^{ns}
Alface	NO ₂ ⁻	06	368,53±449,63 ^{ns}	06	196,14±334,36 ^{ns}	670,94±424,87 ^{ns}
	NO ₃ ⁻		430,34±386,59 ^{ns}		263,83±162,66 ^{ns}	1107,70±1424,96 ^{ns}
	S		798,86±679,78 ^a		459,97±347,61 ^a	1778,64±1308,61 ^b
	Umidade		94,18±0,57 ^{ns}		94,46±0,49 ^{ns}	94,77±1,01 ^{ns}
Batata	NO ₂ ⁻	06	3,03±3,37 ^{ns}	06	0,00±0,00 ^{ns}	-
	NO ₃ ⁻		72,80±140,20 ^{ns}		15,52±5,83 ^{ns}	-
	S		75,83±138,72 ^{ns}		15,52±5,83 ^{ns}	-
	Umidade		82,22±0,59 ^a		78,74±3,01 ^b	-
Cenoura	NO ₂ ⁻	06	69,62±123,34 ^{ns}	06	230,64±373,99 ^{ns}	-
	NO ₃ ⁻		640,73±512,19 ^{ns}		796,04±369,71 ^{ns}	-
	S		710,35±487,91 ^{ns}		1026,68±689,09 ^{ns}	-
	Umidade		90,46±0,67 ^{ns}		90,30±2,31 ^{ns}	-
Couve-flor	NO ₂ ⁻	06	45,95±61,13 ^{ns}	07	8,57±13,78 ^{ns}	-
	NO ₃ ⁻		54,23±92,72 ^{ns}		196,54±212,45 ^{ns}	-
	S		100,18±146,11 ^{ns}		205,11±207,66 ^{ns}	-
	Umidade		90,93±0,88 ^{ns}		90,86±1,84 ^{ns}	-
Espinafre	NO ₂ ⁻	07	1109,78±358,54 ^a	06	596,66±363,07 ^b	-
	NO ₃ ⁻		266,75±311,01 ^{ns}		281,07±614,96 ^{ns}	-
	S		1376,53±237,22 ^{ns}		877,73±786,61 ^{ns}	-
	Umidade		92,17±2,23 ^{ns}		93,02±1,18 ^{ns}	-
Morango	NO ₂ ⁻	07	32,85±29,25 ^{ns}	06	40,45±30,66 ^{ns}	-
	NO ₃ ⁻		153,37±111,82 ^{ns}		89,09±51,36 ^{ns}	-
	S		186,22±100,61 ^{ns}		129,54±53,96 ^{ns}	-
	Umidade		90,68±1,17 ^{ns}		90,42±1,20 ^{ns}	-
Pepino	NO ₂ ⁻	06	37,02±86,26 ^{ns}	06	14,35±30,12 ^{ns}	-
	NO ₃ ⁻		246,92±198,13 ^{ns}		427,38±411,79 ^{ns}	-
	S		283,94±226,60 ^{ns}		441,73±439,00 ^{ns}	-
	Umidade		95,76±0,33 ^{ns}		95,86±0,80 ^{ns}	-
Tomate cereja	NO ₂ ⁻	06	85,04±208,30 ^{ns}	06	0,73±1,79 ^{ns}	4,04±4,51 ^{ns}
	NO ₃ ⁻		183,68±114,18 ^{ns}		181,18±94,78 ^{ns}	258,51±178,29 ^{ns}
	S		268,72±162,60 ^{ns}		181,91±96,07 ^{ns}	262,55±181,80 ^{ns}
	Umidade		91,01±1,16 ^{ns}		92,08±0,71 ^{ns}	91,55±0,70 ^{ns}
Tomate salada	NO ₂ ⁻	06	57,34±136,47 ^{ns}	07	1,91±1,46 ^{ns}	7,08±6,38 ^{ns}
	NO ₃ ⁻		90,06±198,77 ^{ns}		98,32±92,56 ^{ns}	179,43±0,39 ^{ns}
	S		147,40±220,38 ^{ns}		100,23±93,10 ^{ns}	186,51±5,99 ^{ns}
	Umidade		93,52±0,42 ^{ns}		94,88±1,37 ^{ns}	94,16±0,80 ^{ns}
TOTAL	NO ₂ ⁻	62	229,02±442,35 ^a	62	167,53±347,48 ^a	405,82±583,37 ^b
	NO ₃ ⁻		215,59±295,94 ^a		502,27±1428,61 ^a	807,02±1694,97 ^b
	S		444,61±530,98 ^a		669,80±1617,08 ^a	1212,84±1833,25 ^b
	Umidade		91,32±3,60 ^a		91,29±4,80 ^a	93,49±1,50 ^b

NOTA: S= soma dos teores de nitritos e nitratos; n= número de amostras analisadas; DP = desvio padrão, *valores apresentados em base úmida, em mg/kg; a, b - médias na mesma linha com letras iguais não diferem estatisticamente entre si no nível de 5% (p≤0,05); ns - não significativo; - não determinado (hortícolas não disponíveis no sistema de cultivo hidropônico na RMC)

comparados os três sistemas, as culturas do sistema hidropônico apresentaram as maiores médias para os teores de nitrato, exceto na cultura de agrião do sistema orgânico.

As culturas que apresentaram as maiores concentrações (em mg/kg) de nitritos e nitratos foram: agrião C, O e H (498,37; 3259,59 e 2623,6); alface C, O e H (798,86; 459,98 e 1778,64); espinafre C e O (1376,53 e 877,73) e cenoura C e O (710,35 e 1026,68), sendo sugerido sua inclusão em programas de monitoramento.

Em alguns casos (agrião, alface e espinafre), os teores de nitritos apresentaram-se elevados, chegando a superar os teores de nitratos nas respectivas culturas. Para Petersen e Stoltze⁴³, geralmente os nitritos ocorrem nos alimentos em concentrações mais baixas do que os nitratos, embora condições impróprias de transporte e estocagem possam elevar sua concentração.

O fato de a maioria das hortaliças hidropônicas e convencionais ter apresentado teores mais elevados de nitritos e nitratos (Tabela 1) tem sido atribuído por alguns autores à maior disponibilidade de nitrogênio nesses sistemas. No sistema de cultivo hidropônico, o fertilizante nitrogenado é fornecido nas formas de nitrato, amônio e uréia. O nitrato dissolvido na água facilita a absorção pela raiz, absorvendo uma quantidade muito acima da capacidade da planta de reduzir o nitrato para amônia, acumulando o excedente no tecido vegetal. O sistema de cultivo convencional também utiliza fertilizantes químicos de média e alta solubilidade e concentração. Já no sistema de cultivo **orgânico**, são utilizadas menores quantidades de fertilizantes com menor concentração e disponibilidade de nitrogênio, como adubos orgânicos à base de resíduos animais e vegetais (esterços, compostos, restos de folhas, vegetais, lixo orgânico, etc.), além de rochas moídas, que permitem uma lenta liberação de nutrientes e baixa lixiviação^{1,36,48,52}.

Considerando que para a Comissão Européia^{22,23} e FAO/WHO²⁵ uma pessoa com 70 kg corresponde a IDA de 263,90 mg de íons nitrato e nitrito, a Tabela 2 apresenta a IDA para cada tipo de cultura/cultivo, calculados a partir da Tabela 1. Observa-se que as culturas de agrião, alface e espinafre são as que apresentaram as maiores restrições ao consumo, variando de cerca de 81 e 100 g para o agrião orgânico e hidropônico, 330 e 148 g para a alface convencional e hidropônica e 192 a 301 g para o espinafre convencional e hidropônico, respectivamente. Para crianças devem ser considerados 10% dos valores apresentados.

Os resultados apresentados vêm justificar a preocupação da National Academy of Science – NAS²⁹ e da Agence Française de Securite Sanitaire des Aliments - AFSSA¹ que estimaram ser os vegetais os responsáveis por 80-87% dos nitratos em uma dieta normal, recomendando a necessidade de procedimentos que diminuam os níveis de nitratos nos alimentos e, principalmente, nos vegetais componentes da dieta de bebês. Algumas medidas poderiam contribuir para a diminuição dos teores de nitratos nas hortícolas, como a melhoria da fertilização nitrogenada através do limite dos adubos orgânicos ricos em

Tabela 2. Ingestão Diária Aceitável – (IDA) – considerando cada cultura analisada em relação aos nitritos e nitratos

Culturas	Sistema de Cultivo		
	Convencional	Orgânico	Hidropônico
agrião	529,58	80,96	100,59
alface	330,35	573,73	148,37
batata	3480,15	17033,87	-
cenoura	371,51	257,04	-
couve-flor	2634,26	1286,63	-
espinafre	191,71	300,66	-
morango	1417,14	2037,21	-
pepino	929,42	597,42	-
tomate cereja	982,06	1450,72	1005,14
tomate salada	1790,37	2632,94	1414,94

NOTA: Valores apresentados em g de amostra fresca.

IDA - fixada pela EC (1992, 1998) e FAO/WHO (1996); quantidade que pode ser consumida por um indivíduo com 70 kg para atingir 100% da IDA em relação à soma de nitritos e nitratos.

nitrogênio de rápida assimilação, o monitoramento da mineralização do nitrogênio, além da limitação dos plantios em estufa. Recomenda-se também a utilização de bactérias que degradam o nitrato junto aos efluentes da indústria, em especial da agroquímica. A *Pseudomonas halodenitrificans* pode degradar ininterruptamente mais de 40 kg diários de nitratos por metro cúbico de efluente, transformando-os em nitrogênio molecular, um elemento gasoso inerte^{1,29,45}.

Para a AFSSA¹, os métodos de agricultura biológica/orgânica permitem a redução de 30 a 50% nos teores de nitratos das hortícolas, em relação aos métodos convencionais, sendo que os métodos de fertilização (essencialmente orgânicos) autorizados para esse tipo de cultura^{5,8,9} explicam as diferenças observadas. Essa redução parece interessante, uma vez que a ingestão diária total de nitratos na França é pouco inferior à dose diária aceitável e que as recomendações nutricionais atuais apontam para um aumento no consumo de hortícolas, devido a seus efeitos potencialmente protetores (doenças cardiovasculares, câncer), ricos em fibras, vitaminas e outros micronutrientes.

A comparação dos sistemas de cultivo pode ser afirmada apenas para as condições do estudo, visto a diversidade e complexidade de fatores que influenciam a absorção do nitrogênio pelas plantas e sua conseqüente transformação em nitritos e nitratos^{1,4,28}.

CONCLUSÕES

Observou-se uma predominância de amostras obtidas pelo cultivo orgânico com menores teores de nitritos e nitratos,

quando comparadas às do sistema convencional e hidropônico.

A concentração de nitritos e nitratos nas culturas analisadas apresentaram a seguinte relação: alface, tomate cereja e tomate salada - O<C<H; espinafre, morango e batata - O<C; agrião - C<H<O; couve-flor, cenoura e pepino - C<O.

As culturas que apresentaram as maiores concentrações (em mg/kg) de nitritos e nitratos foram: agrião C, O e H (498,37; 3259,59 e 2623,6); alface C, O e H (798,86; 459,98 e 1778,64); espinafre C e O (1376,53 e 877,73) e cenoura C e O (710,35 e 1026,68).

As culturas de agrião, alface e espinafre foram as que apresentaram as maiores restrições ao consumo, variando de cerca de 81 e 100 g para o agrião orgânico e hidropônico, 330 e 148 g para a alface convencional e hidropônica e 192 a 301 g para o espinafre convencional e hidropônico, respectivamente, considerando a IDA para nitritos e nitratos fixada pela Comissão Europeia e FAO/WHO, para uma pessoa com 70 kg.

O estudo indicou grande variação e altos teores de nitritos e nitratos entre as hortícolas, o que sugere necessidade de monitoramento cuidadoso e técnicas de manejo mais apropriadas para cada tipo de cultura (notadamente da fertilização nitrogenada), objetivando reduzir os teores nesses alimentos e examinando-os à luz de conclusões e reavaliações em curso sobre a toxicidade dos nitritos e nitratos em humanos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pela Fundação Araucária-PR – Projeto 567.

REFERÊNCIAS

1. AFSSA. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. **Evaluation nutritionnelle et sanitaire des aliments issus de l'agriculture biologique**. [http://www.afssa.fr/dossiers/index.asp?id_dossier=4267.htm]. 30 out 2003.
2. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde. **Procedimentos de Retirada de Amostras**, Anexo V da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [http://www.anvisa.gov.br/alimentos/tox/manual/anexo_05.htm]. 16 dez 2001.
3. AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 17th. ed., Volume I e II, Gaithersburg, 2000.
4. Bourn, D.; Prescott, J. A Comparison of the Nutritional Value, Sensory Qualities, and Food Safety of Organically and Conventionally Produced Foods. **Crit Rev Food Sci**, 42: 1-34, 2002.
5. Brasil. **Normas disciplinadoras para a produção, tipificação, processamento, envase, distribuição, identificação e certificação da qualidade de produtos orgânicos, sejam de origem animal ou vegetal**. IN nº 007 de 17 de maio de 1999, DOU de 19 de maio de 1999a.
6. _____. **Atribuição de Aditivos, Categoria 8 – Carnes e Produtos Carnêos**. Portaria nº 1004 de 11.12.1998 da SVS/MS. Diário Oficial, 54-E, 22 de março de 1999b.
7. _____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – Relatório Anual 2001-2002**. [www.anvisa.gov.br/alimentos.htm]. 10 dez. 2003a. 18 p.
8. _____. Presidência da República. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. **Dispõe sobre termos credenciamento, inspeção e certificação de Produção Orgânica**. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil, 24 de dezembro de 2003, seção 1, página 8. 2003b.
9. _____. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 6, de 10 de Janeiro de 2002. **Dispõe sobre termos credenciamento, inspeção e certificação de Produção Orgânica**. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil, 16 de janeiro de 2002. [http://acd.ufrj.br/consumo/legislacao/n_ma_in06_02.htm]. 2 fev. 2004.
10. _____. Ministério da Saúde. **Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Portaria nº 518/GM em 25 de março de 2004.
11. Bosch, N.B.; Mata, M.G.; Peñuela, M.J.; Galán, T.R.; Ruiz, B.L. Determination of nitrite levels in refrigerated and frozen spinach by ion chromatography. **J. Chromatogr. A** 706: 221-8, 1995.
12. Carmo Jr., R. R. **O que é a hidroponia?**, [http://www.hidroponica.cjb.net]. 1 nov 2003.
13. CCE. **Regulamento (CEE) nº 2092/91, de 24 de junho de 1991**. Modo de produção biológico de produtos agrícolas e à sua indicação nos produtos agrícolas e nos gêneros alimentícios. Jornal oficial no. L 198 de 22/07/1991 p. 0001 – 0015. Última alteração: 300R0331 (JO L 048 19.02.00 p.1). [http://www.ibd.com.br/legislacao/CE2092.htm]. 20 mar 2004.
14. CCE. Comissão das Comunidades Europeias. Recomendação da Comissão, de 3 de Março de 1999. Jornal Oficial nº L 128 de 21/05/1999 p. 0025 – 0055, [http://europa.eu.int/eur-lex/pt/lif/dat/1999/pt_399HO333.html]. 10 fev 2003.
15. Cheng, C.F.; Tsang, C.W. Simultaneous determination of nitrite, nitrate and ascorbic acid in canned vegetable juices by reverse-phase ion-interaction HPLC. **Food Addit. Contam.** 15: 753-8, 1998.
16. Clark, M.S. et al. Nitrogen, weeds and water as yield-limiting factors in conventional, lowinput, and organic tomato systems. **Agric. Ecosyst. Environ.** 73: 257-70, 1999.
17. Darolt, M. R. **As Dimensões da Sustentabilidade: Um Estudo da Agricultura Orgânica na Região Metropolitana de Curitiba**. Curitiba, 2000. [Tese Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento – Universidade Federal do Paraná].
18. Dionex, Technical Note 112: **Determination of Nitrate and Nitrite in Meat Using High-Performance Anion-Exchange Chromatography**, Sunnyvale, CA. p. 1-4, 1998. (Disponível na biblioteca da ACATEC).
19. Dionex Corporation. **AS14A Manual**. Doc. No. 031678-01, 34 p. Sunnyvale, CA, 1999.
20. EMATER. Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural. **Relatório Técnico: Processo de Agricultura Orgânica**, Curitiba, 26p. 2003.
21. EUA. Política Norteamericana em Orgânicos. **Proposta de normatização para rotulagem, produção e comercialização de produtos ditos orgânicos** [http://acd.ufrj.br/consumo/legislacao/leituras/lo_politica_eeuu.htm]. 2 fev. 2004.
22. EC. European Commission, **Scientific Committee for Food**, Report of the Scientific Committee for Food on Nitrate and Nitrite (26th series). [Opinion expressed on 19 October 1990], 1992.
23. EC. European Commission, **Reports of the Scientific Committee for Food** (38th series). Opinion on Nitrates and Nitrites, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities), p.1-33, 1998.
24. FAO/WHO. **Norma CODEX de Rotulagem de produtos organicamente cultivados** Draft Guidelines for the Production, Processing, Labelling and Marketing of Organically Produced Foods (Agenda Item 4). [http://acd.ufrj.br/consumo/legislacao/n_cx_al99_22a.htm]. 2 fev. 2004.
25. JECFA FAO/WHO. Joint Expert Committee on Food Additives FAO/WHO. **Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants in food**. WHO Food Additives Series 35, Geneva, WHO, 1996.

26. Gangolli, S.D. et al. Assesmente: nitrate, nitrite and N-nitrosocompounds. *European Journal of Pharmacology, Environmental Toxicology and Pharmacology*, 292: 1-38, 1994.
27. Hamerschmidt, I. **Hidroponia ao Alcance de Todos**. EMATER-PR. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (apostila p/curso técnico). 27 p., 1997.
28. Hornick, S.B. Factors affecting the nutritional quality of crops. **Am. J. Altern. Agric.** 7: 63-8, 1992.
29. Huarte-Mendicoa, J.C.; Stiasarán, I.; Bello, J. Nitrate and Nitrite levels in fresh and frozen broccoli. Effect of freezing and cooking. **Food Chem.** 58: 39-42, 1997.
30. Khatounian, C.A. **A reconstrução ecológica da agricultura**. Botucatu: Agroecológica; 2001. 348 p.
31. Lara, W.H.; Takahashi, M.Y.; Yabiku, H.Y. Níveis de nitrato em alimentos infantis. **Rev Inst Adolfo Lutz**, 40(2):147-52, 1980.
32. Leclerc, J. et al. Vitamin and mineral contents of carrot and celeriac under mineral or organic fertilization. **Biol. Agric. Hort.** 7: 349-61, 1991.
33. Lieblein, G. **Quality and yield of carrots: effects of composted manure and mineral fertilizer**. Norway, 1993. [PhD Thesis - Department of Horticulture, Agricultural University of Norway].
34. Microsoft Corporation. **MSoffice Microsoft Excel 97**. Redmond, WA, c 1995-1997. CDROM 6 MB.
35. Mirvish, S.S. Role of N-nitroso compounds (NOC) and N-nitrosation in etiology of gastric, esophageal, nasopharyngeal and bladder cancer and contribution to cancer of known exposures to NOC. **Cancer Letters**, 93: 17-48, 1995.
36. Miyazawa, M.; Khatounian, C.A.; Odenath-Penha, L.A. Teor de nitrato nas folhas de alface produzida em cultivo convencional, orgânico e hidropônico. **Agroecologia Hoje**. 9: 23, 2001.
37. Minitab. **Reference Manual Release 7**. Minitab Inc, 3081, Enterprise Drive, State College PA, 16801 US, Elinor Cruze and Jim Weldon. 6-10, 6-11, 1989.
38. OHSE, S. **Qualidade nutricional e acúmulo de nitrato em alface hidropônica**. In: Hidroponia da alface. SANTOS, O. (editor) Impr. Univ. UFSM: Santa Maria, RS. p. 10-24. 2000.
39. Olmedo, R. G.; Bosch, N. B. Ingestion de nitratos procedentes de productos hortaliças, y su incidencia toxicológica. **Alimentaria**, 25: 76-8, 1998.
40. Paraná a. **Hortaliças Paraná – Evolução da Área Colhida e da Produção Obtida – 93/94 – 00/01**. Estima. 08/2002. [http://www.pr.gov.br/seab/deral/ehpr.xls]. 10 out 2003.
41. Paraná b. **Frutas Paraná – Evolução da Área Colhida e da Produção Obtida – 1992 a 2001**. [http://www.pr.gov.br/seab/deral/ehpr.xls]. 10 out 2003.
42. Paraná c. Secretaria de Estado da Saúde. Relatório do Programa de Análise de **Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos no Estado do Paraná**, junho de 2001 a junho de 2002/ Secretaria de Estado da Saúde, Curitiba: SESA, 2003. 55 p.
43. Petersen, A.; Soltze, S. Nitrate and nitrite in vegetables on the Danish market: content and intake. **Food Addit. Contam.** UK, 16:(7) 291-9, 1999.
44. Raupp, J. Examination of some microbiological and biochemical parameters and tests of product quality used in a long-term fertilization trial. **Am. J. Altern. Agric.** 13: 138-44, 1998.
45. Roux, J.C.; Verméglio, A; Besnainou, B. Despoluição: os microorganismos ganham terreno. **França-Flash Meio Ambiente**, 9: 6-7, 2000.
46. Scucato, E.S.; Yoshiyara, A.C.P.; Stertz, S.C. Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutícolas. **Anais do XII Encontro Nacional de Analistas de Alimentos**, p 255, Maceió, 2001.
47. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington, 1998.
48. Starling, W.; Richard, M.C. Quality organically grown wheat and barley. **Asp Appl Biol**, 25: 193-8, 1990.
49. Stertz, S.C.; Scucato, E.S.; Belger, M. Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos Comercializados no Estado do Paraná de 1993 a 1999. **Anais do XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Fortaleza, 2000.
50. Stertz, S.C.; Train, J.M.; Freitas, R.J.S. Resíduos de Agrotóxicos em Hortícolas Orgânicas, Convencionais e Hidropônicas Produzidas e/ou Comercializadas na Região Metropolitana de Curitiba - RMC. **Anais do 13º Encontro Nacional de Analistas de Alimentos. “Novas Tecnologias em Alimentos: impactos e riscos à saúde”**, Rio de Janeiro. 22 a 25 de junho de 2003.
51. Stopes, C. et al. The nitrate content of vegetable and salad crops offered to the consumer as from “organic” or “conventional” production systems. **Biol. Agric. Hort.** 5: 215-21, 1988.
52. Storey, T.; Hogan, R.; Humpheys, J. The growth, yield and quality of winter wheat and winter oats grown under an organic conversion. **Asp. Appl. Biol.**, 36: 199-204, 1993.
53. Vogtmann, H. et al. Enhanced food quality: effects of composts on the quality of plant foods. **Comp. Sci. Utiliz.** 1: 82-100, 1993.
54. Walker, R. Naturally Occuring Nitrate/Nitrite in Foods. **J. Sci. Food. Agric.** 26: 1735-42, 1975.
55. Ysart, G.; Clifford, R.; Harrison, N. Monitoring for nitrate in UK-grown lettuce and spinach, **Food Addit. Contam.**, 16:(7) 301-6, 1999.
56. Zago, V.C.P. et al. Aplicação de esterco bovino e uréia na couve e seus reflexos nos teores de nitrato e na qualidade. **Hortic. Bras.** 17:(3) 207-211, 1999.
57. Zandoná, M. S.; Zappia, V.R.S.. Resíduos de Agrotóxicos em alimentos: resultado de cinco anos de monitoramento realizado pela Secretaria de Saúde do Paraná, **Pesticidas: R Téc Cient**, Curitiba, 3:(3) 49-95, 1993.
58. Zhou, M.; Guo, D. Simultaneous determination of chloride, nitrate and sulphate in vegetable samples by single-column ion chromatography. **Microchemical Journal**, 65: 221-6, 2000.