

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VALIDAÇÃO DE MÉTODO DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE  
ARSÊNIO EM ARROZ POR LC-ICP-MS E DETERMINAÇÃO DE  
ELEMENTOS TÓXICOS E ESSENCIAIS**

LUCAS SUCHECKI BARNET

Prof. Dra. Dirce Pozebon

Orientador

Porto Alegre, Agosto de 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS SUCHECKI BARNET

**VALIDAÇÃO DE MÉTODO DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE  
ARSÊNIO EM ARROZ POR LC-ICP-MS E DETERMINAÇÃO DE  
ELEMENTOS TÓXICOS E ESSENCIAIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dra. Dirce Pozebon

Orientador

Porto Alegre, Agosto de 2020

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação a minha amada mãe Tereza (*in memorian*) por todo amor e carinho. Sou profundamente grato pelos exemplos de vida desta mulher guerreira.

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup> Dra. Dirce Pozebon pela orientação, dedicação incondicional, compreensão e amizade. Sou muito grato por todos os ensinamentos, certamente os levarei para sempre em minha trajetória profissional.

À minha irmã Halina, pelo carinho, pela compreensão e pelo apoio diário que foram fundamentais para execução deste trabalho.

Ao Dr. Fabiano Barreto, coordenador do LFDA-RS, pela dedicação e empenho em adquirir os materiais e padrões necessários para execução deste trabalho. Agradeço também pelo incentivo e apoio para prosseguir com este projeto.

À senhora Helena Pan Hugeri, chefe do Serviço de Inspeção de Produtos de Origem Vegetal do Rio Grande do Sul (SIPOV-RS/SFA-RS/MAPA) em 2019, pelo aceite em colaborar prontamente com a coleta das 640 amostras de arroz analisadas neste trabalho, muito obrigado.

Ao Profº Dr. Valderi Dressler pela disponibilidade em me auxiliar juntamente com a Prof<sup>a</sup> Dirce, em pleno feriado, para resolução de um problema cromatográfico, também agradeço ao Profº Dr. Diogo Pompéu de Moraes pelo fornecimento do padrão interno.

Aos meus colegas e amigos do laboratório de Resíduos e Contaminantes em Alimentos (RCA/LFDA-RS), em especial agradeço à Caroline pela troca de ideias construtivas ao longo do mestrado, à Cristina e ao Maicon pelo auxílio nas etapas de moagem e pesagem das amostras, e à Daiane pelo auxílio nos estudos de reproduzibilidade intralaboratorial, além do apoio para execução deste trabalho.

Ao Roberto e Prof<sup>a</sup> Claudia (CW), pela amizade incondicional durante todos estes anos, pelo carinho, apoio e pela parceria diária. Também agradeço ao Diego e à Graciane pela amizade e injeções de ânimo na hora do almoço e pelas boas discussões.

Aos meus amigos André, Bruce, Deise, Lia, Laís, Jamile, Munique, Paula e Tainara por fazerem parte da minha vida, agradeço imensamente a alegria que cada um de vocês trás para minha vida.

Por fim, agradeço ao PPGQ-UFRGS e em especial ao LFDA-RS por ter permitido a utilização dos equipamentos e a execução do projeto de mestrado em suas dependências.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1. Espéciação Química.....</b>	<b>3</b>
<b>3.2. Arsênio e Aspectos Toxicológicos.....</b>	<b>3</b>
<b>3.3. Arroz .....</b>	<b>5</b>
<b>3.3.1. Produção Mundial e Brasileira .....</b>	<b>5</b>
<b>3.3.2. Absorção de Arsênio pela Planta de Arroz .....</b>	<b>7</b>
<b>3.3.3. Classificação do Arroz .....</b>	<b>8</b>
<b>3.4. Legislação .....</b>	<b>10</b>
<b>3.5. Análise de Espéciação Química .....</b>	<b>11</b>
<b>3.5.1. Espéciação Química de As por LC-ICP-MS .....</b>	<b>14</b>
<b>3.6. Estudos de Monitoramento.....</b>	<b>17</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1. Equipamentos .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2. Reagentes e Soluções .....</b>	<b>19</b>
<b>4.3. Descontaminação dos Materiais e Vidraria .....</b>	<b>20</b>
<b>4.4. Amostras.....</b>	<b>21</b>
<b>4.4.1. Materiais de Referência Certificados .....</b>	<b>22</b>
<b>4.4.2. Preparo das Amostras .....</b>	<b>22</b>
<b>4.4.3. Extração das Espécies de As .....</b>	<b>23</b>
<b>4.4.4. Decomposição das Amostras .....</b>	<b>23</b>
<b>4.5. Validação do método de especiação de As em arroz por LC-ICP-MS .....</b>	<b>24</b>
<b>4.6. Determinação da concentração total dos elementos por ICP-MS.....</b>	<b>24</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>26</b>
<b>5.1. Otimização dos parâmetros de análise .....</b>	<b>26</b>
<b>5.1.1. Parâmetros do ICP-MS .....</b>	<b>26</b>
<b>5.1.2. Separação das espécies por LC .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2. Validação do Método.....</b>	<b>34</b>
<b>5.2.1. Efeito de Matriz .....</b>	<b>35</b>
<b>5.2.2. Linearidade.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2.3. Limites de Detecção e Quantificação .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2.4. Recuperação do Analito, Repetitividade e Reprodutibilidade Intralaboratorial .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.5. Exatidão.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.6. Robustez.....</b>	<b>47</b>
<b>5.2.7. Incerteza de Medição.....</b>	<b>49</b>
<b>5.3. Análise de Espéciação Química de As em Amostras de Arroz.....</b>	<b>51</b>
<b>5.4 Determinação da Concentração Total dos Outros Elementos.....</b>	<b>60</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>111</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Compostos de arsênio mais relevantes do ponto de vista biológico e toxicológico .....	4
<b>Figura 2.</b> Regiões produtoras de arroz no Brasil .....	6
<b>Figura 3.</b> Mesorregiões produtoras de arroz no RS e respectiva produção na safra de 2018/2019, segundo informações do IRGA .....	6
<b>Figura 4.</b> Estrutura do grão de arroz.....	8
<b>Figura 5.</b> Locais de coleta das amostras de arroz no Estado do Rio Grande do Sul. Os pontos pretos indicam os municípios onde as amostras foram coletadas.....	21
<b>Figura 6.</b> Internsidade do sinal do As (em CTPS - contagens totais por segundo, eixo y) para uma solução contendo $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ do elemento, em função dos diferentes parâmetros do ICP-MS .....	27
<b>Figura 7.</b> Intensidade do sinal do As (em CTPS - contagens totais por segundo, eixo y) para uma solução contendo $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ do elemento, em função da voltagem das lentes, octapolo e energia de discriminação.....	28
<b>Figura 8.</b> Cromatogramas obtidos para uma solução com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III), DMA, MMA e As(V) em função do pH da fase móvel - solução de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $10 \text{ mmol L}^{-1}$ .....	30
<b>Figura 9.</b> Cromatogramas obtidos para uma solução com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III), DMA, MMA e As(V) em função da concentração da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ com pH 6, utilizada como fase móvel.....	31
<b>Figura 10.</b> Cromatogramas obtidos para uma solução com $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III), DMA, MMA e As(V) em função da vazão da fase móvel - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $10 \text{ mmol L}^{-1}$ a pH 6. ....	33
<b>Figura 11.</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para as curvas de calibração correspondentes a As(III), DMA, MMA e As(V), de acordo com o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). ....	38
<b>Figura 12.</b> Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para as curvas de calibração correspondentes a As(III), DMA, MMA e As(V), considerando o fator de ponderação $1/x^2$ , de acordo com o método dos mínimos quadrados ponderados (MMQP). ....	40
<b>Figura 13.</b> Curvas de regressão linear ponderada para os analitos.....	41

<b>Figura 14.</b> Valores dos efeitos em cada um dos fatores estudados para As(III), DMA, MMA e As(V). Os valores informados acima das linhas verticais tracejadas indicam o erro máximo aceitável .....	49
<b>Figura 15.</b> Correlação linear entre as concentrações de iAs, DMA e tAs, para os três tipos de arroz .....	59
<b>Figura 16.</b> Correlação linear entre os percentuais relativos de iAs, DMA e tAs, para os três tipos de arroz.....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Concentração máxima de iAs permitida em arroz e seus derivados segundo à Comissão Europeia .....	11
<b>Tabela 2.</b> Estudos de monitoramento de As em arroz .....	18
<b>Tabela 3.</b> Número de amostras de arroz coletadas por subgrupo e mesorregião produtora no Estado do Rio Grande do Sul.....	22
<b>Tabela 4.</b> Programa do forno micro-ondas para a decomposição das amostras de arroz. ....	24
<b>Tabela 5.</b> Resumo dos parâmetros do ICP-MS para a determinação total dos elementos. ....	25
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros operacionais para especiação química de As por LC-ICP-MS... ..	29
<b>Tabela 7.</b> Área dos picos cromatográficos correspondentes a $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ das espécies de As em função da vazão de fase móvel.....	32
<b>Tabela 8.</b> Resumo das condições cromatográficas otimizadas e aquelas do método US FDA, para especiação química de As em arroz. ....	34
<b>Tabela 9.</b> Concentração dos analitos em solvente puro para dois níveis de fortificação, a concentração é expressa em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	35
<b>Tabela 10.</b> Concentração das soluções de calibração e área dos picos cromatográficos correspondentes às espécies de As, para 9 curvas de calibração.....	37
<b>Tabela 11.</b> Área dos picos correspondentes a $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada espécie de As, menor ponto das curvas de calibração, média e desvio padrão de nove medidas, LD e LQ do método. ....	42
<b>Tabela 12.</b> Recuperação, repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial para o As(III). ....	44
<b>Tabela 13.</b> Recuperação, repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial para o DMA.....	44
<b>Tabela 14.</b> Recuperação, repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial para o MMA. ....	45
<b>Tabela 15.</b> Recuperação, repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial para o As(V). ....	45
<b>Tabela 16.</b> Desvio padrão relativo teórico ( $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$ ) e desvio padrão relativo predito (PDPR) para os dois níveis de fortificação.....	46

<b>Tabela 17.</b> Critérios de aceitação para precisão e recuperação .....	46
<b>Tabela 18.</b> Resultados da análise dos materiais de referência certificados. ....	46
<b>Tabela 19.</b> Variações do método para avaliação da robustez segundo o teste de Youden.	
.....	47
<b>Tabela 20.</b> Combinação das variações estudadas no método de Youden.....	47
<b>Tabela 21.</b> Resultados do teste de Youden na avaliação da robustez do método.....	48
<b>Tabela 22.</b> Estimativa da incerteza de medição expandida do método. ....	50
<b>Tabela 23.</b> Relação dos valores de $\alpha$ utilizados no cálculo da incerteza de medição através da Equação 10. ....	50
<b>Tabela 24.</b> Incerteza padrão máxima aceitável para cada analito, de acordo com o nível de concentração .....	51
<b>Tabela 25.</b> Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração das espécies de As em arroz polido branco, produzido em diferentes mesorregiões do RS (n = 389). A concentração é expressa em $\mu\text{g kg}^{-1}$ .....	52
<b>Tabela 26.</b> Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração das espécies de As em arroz parboilizado polido, produzido em diferentes mesorregiões do RS (n = 175). A concentração é expressa em $\mu\text{g kg}^{-1}$ .....	53
<b>Tabela 27.</b> Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração das espécies de As em arroz integral, produzido em diferentes mesorregiões do RS (n = 76). A concentração é expressa em $\mu\text{g kg}^{-1}$ .....	54
<b>Tabela 28.</b> Resultado dos testes simultâneos de Games-Howell para as diferenças das concentrações médias (em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de iAs, DMA e tAs no arroz dos subgrupos.....	55
<b>Tabela 29.</b> Resultado dos testes simultâneos de Games-Howell aplicado às diferenças das concentrações médias ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de iAs no arroz polido branco, segundo a mesorregião de produção no RS.....	57
<b>Tabela 30.</b> Resultado dos testes simultâneos de Games-Howell aplicado às diferenças das concentrações médias ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de iAs no arroz parboilizado polido, segundo a mesorregião de produção no RS.....	57
<b>Tabela 31.</b> Resultado da análise dos materiais de referência certificados (MRCs), LD e LQ calculados. Os resultados encontrados são a média e o desvio padrão para 6 replicatas da amostra ( n = 6). Os MRCs são informadas no item 4.4.1 .....	65
<b>Tabela 32.</b> Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração dos elementos em arroz produzido nas diferentes mesorregiões do RS .....	66

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

- ANOVA - Análise de Variância
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- As(III) - Arsenito
- As(V) - Arsenato
- AsB - Arsenobetaína
- ASDL - do inglês, *Analytical Solution Detection Limit*
- ASE - Extração Acelerada por Solvente
- ASQL - do inglês, *Analytical Solution Quantitation Limit*
- ASTDR - do inglês, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* dos Estados Unidos
- CAC - do inglês, *Commission Codex Alimentarius*
- CE - Comissão Europeia
- CGCRE - Coordenação Geral de Acreditação
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
- CRM - Material de Referência Certificado
- CTPS - Número de Contagens por Segundo
- DMA(V) - Ácido Dimetilarsínico
- ERM - do inglês, *European Reference Materials*
- FAO - do inglês, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*
- FDA - do inglês, *Food Drug and Administration*
- HG-AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos
- HG-AFS - Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidretos
- iAs - Arsênio Inorgânico
- ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
- ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz
- IUPAC - do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- LC - Cromatografia Líquida
- LC-ICP-MS - Cromatografia Líquida associada à Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
- LD - Limite de Detecção

LD<sub>50</sub> - Dose Letal para matar 50% de uma população de teste  
LMT - Limite Máximo Tolerado  
LQ - Limite de Quantificação  
MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento  
MMA(V) - Ácido Monometilarsônico  
MMQO - Método dos Mínimos Quadrados Ordinários  
MMQP - Método dos Mínimos Quadrados Ponderados  
MW - Radiação Micro-Ondas  
NIST - do inglês, *National Institute of Standards and Technology*  
NMIJ - do inglês, *National Measurement Institute of Japan*  
NRC - do inglês, *National Research Council of Canada*  
oAs - Arsênio Orgânico  
RDC - Resolução da Diretoria Colegiada  
RF - Radiofrequência  
RSD - Desvio Padrão Relativo  
SIPOV - Serviço de Inspeção de Produtos de Origem Vegetal  
S-XRF - Fluorescência de Raios-X com radiação Síncroton  
tAs - Arsênio Total  
TFA - Ácido Trifluoracético  
UE - União Europeia  
VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia

## RESUMO

Foi otimizada e validada metodologia analítica para especiação química de As em arroz por cromatografia líquida associada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LC-ICP-MS). A separação cromatográfica e eluição das espécies As(III), DMA(V) (ácido dimetilarsínico), MMA(V) (ácido monometilarsônico) e As(V) foi atingida em 8 min, utilizando-se para isto  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  10 mmol L<sup>-1</sup> como fase móvel, com pH 6 e vazão a 1,4 mL min<sup>-1</sup>. A extração das espécies de As foi realizada com HNO<sub>3</sub> 0,28 mol L<sup>-1</sup> e aquecimento condutivo a 95 °C por 1,5 h. Os limites de detecção do método para As(III), DMA(V), MMA(V) e As(V) foram 1,87; 2,89; 0,54 e 3,00 µg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada através de análise de materiais de referência certificados, contemplando farinhas de arroz branco e integral. O método foi aplicado para especiação de As em 640 amostras de arroz branco polido, parboilizado polido e integral, as quais foram coletadas em diferentes mesorregiões no estado do Rio Grande do Sul. Comparando-se a concentração total de As (tAs) encontrada mediante decomposição das amostras com o somatório da concentração das espécies do elemento, a eficiência média de extração foi 98 ± 13%, 93 ± 12% e 86 ± 6%, para arroz branco polido, parboilizado polido e integral, respectivamente. Para a maioria das mesorregiões produtoras de arroz, foi observada diferença na concentração de iAs (As(III) + As(V)) no arroz. Foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de iAs no arroz branco polido e no arroz dos outros dois subgrupos (arroz parboilizado polido e integral). Foi observado que as concentrações de iAs e DMA(V) no arroz aumentaram com o aumento do tAs, mas o percentual relativo do iAs diminuiu com o aumento do tAs. Foram também determinados Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb e Bi nas 640 amostras de arroz, por ICP-MS. As amostras foram digeridas com HNO<sub>3</sub> 65 % (m m<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (m m<sup>-1</sup>) e aquecimento por radiação micro-ondas. A fim de estabilizar o Hg, foi adicionado HCl aos digeridos, atingindo 0,5% v v<sup>-1</sup> de HCl na solução final da amostra. Os elementos Be, Ag, Tl e Bi não foram detectados, enquanto o Li, Al, V, Ga, Hg e Pb foram detectados somente em algumas amostras. A correlação de Spearman (*r*) não mostrou correlação forte entre o As e os demais elementos investigados.

**Palavras-chave:** especiação química de arsênio, LC-ICP-MS, arsênio inorgânico, elementos traço, arroz.

## ABSTRACT

A methodology for chemical speciation of As in rice using liquid chromatography associated with inductively coupled plasma mass spectrometry (LC-ICP-MS) was optimized and validated. Chromatographic separation and elution of As(III), DMA(V) (dimethylarsinic acid), MMA(V) (monomethylarsonic acid) and As(V) were achieved in 8 min., using 10 mmol L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> as mobile phase, with pH 6 and at flow rate of 1.4 mL min<sup>-1</sup>. The As species were extracted with 0.28 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> and conductive heating at 95 °C for 1.5 h. The method detection limits for As(III), DMA(V), MMA(V) and As(V) were 1.87, 2.89, 0.54 and 3.00 µg kg<sup>-1</sup>, respectively. The method accuracy was assessed through analysis of certified reference materials, which included white and brown rice flours. The validated method was applied for As speciation in 640 samples of rice, comprising polished white rice, polished parboiled rice and brown rice, collected in different mesoregions of Rio Grande do Sul in Brazil. By comparing the total concentration of As (tAs) found in the acid digested samples with the As species sum, the average extraction efficiency was 98 ± 13%, 93 ± 12% and 86 ± 6%, for polished white rice, polished parboiled rice, and brown rice, respectively. For most rice producing mesoregions, a difference in the iAs (As(III) + As(V)) concentration in polished white rice was observed. Significant differences among polished white rice and the other two subgroups of rice (polished parboiled rice and brown rice) with respect to iAs concentration were found. It was observed that the iAs and DMA(V) concentrations in rice increased with the As (tAs) increase, but the relative percentage of iAs decreased with increasing tAs. Lithium, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb and Bi were also determined in the 640 rice samples using ICP-MS. To this end, the rice samples were digested with 65% (m m<sup>-1</sup>) HNO<sub>3</sub> and 30% (m m<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and heating by microwave radiation. To stabilize Hg, HCl was added to the digestate, achieving 0.5% v v<sup>-1</sup> HCl in the final sample solution. Beryllium, Ag, Tl and Bi were not detected, while Li, Al, V, Ga, Hg and Pb were detected only in some samples. The Spearman (*r*) correlation did not show strong correlation between As and the other investigated elements.

**Keywords:** chemical speciation of arsenic, LC-ICP-MS, inorganic arsenic, trace elements, rice.

## 1. INTRODUÇÃO

O arroz é a base da alimentação de 50% da população mundial,<sup>1</sup> sendo responsável pelo fornecimento de 20% das calorias necessárias diariamente. Além disso, desempenha um papel estratégico importante a nível econômico e social.<sup>2</sup>

Dentre os cereais, o arroz possui a tendência de acumular mais facilmente o As devido, principalmente, ao modo de plantio que é tipicamente por inundação, além dos mecanismos bioquímicos da planta de arroz que reforçam a acumulação do elemento.<sup>3</sup>

O As é um elemento reconhecidamente carcinogênico e, além disso, existem espécies químicas de As que são mais tóxicas do que outras, como é o caso das espécies inorgânicas (As (III) e As(V)) que são cerca de 100 vezes mais tóxicas do que as formas orgânicas parcialmente metiladas.<sup>4</sup>

A análise de especiação química consiste em identificar e/ou quantificar espécies químicas de um elemento. Esta informação é de grande importância, pois a biodisponibilidade, os efeitos fisiológicos e toxicológicos dependem da forma química do elemento em questão.<sup>5</sup>

Assim sendo, é relevante o desenvolvimento de metodologias que consigam fornecer informações inequívocas sobre a concentração de cada uma das espécies químicas de interesse, pois dados da concentração total de um determinado elemento podem fornecer informações limitadas em alguns casos.

A concentração das espécies de As no arroz pode variar consideravelmente, dependendo da localização geográfica e do tipo de arroz.<sup>6</sup> Alguns estudos de monitoramento mostraram que a concentração das espécies de arsênio varia em função da região de produção do arroz. Por exemplo, o arroz produzido nas províncias do nordeste da China possui uma menor concentração de arsênio inorgânico (iAs) em comparação com o arroz produzido em outras províncias daquele país.<sup>7</sup> Assim como o arroz produzido na Ásia que, geralmente, contém mais iAs e o arroz produzido nos estados do centro e sul dos EUA que tende a ter mais As na forma orgânica (oAs).<sup>8</sup>

Neste contexto, estudos tem sido realizados com o intuito de estabelecer um teor máximo para o iAs em arroz.<sup>1,9,7,11,12,13</sup> Em relação ao arroz brasileiro, também já foram conduzidos alguns estudos neste sentido, como de Batista *et al.*<sup>14</sup>, Cerveira *et al.*<sup>15</sup>, Segura *et al.*<sup>10</sup> e Kato *et al.*<sup>16</sup> Entretanto, mesmo considerando a grande relevância dos estudos mencionados, ainda existem poucos dados sobre os níveis de iAs no arroz produzido no Brasil. Isto porque o número de amostras analisadas não foi representativo

e, sendo assim, não foi possível estabelecer um valor limite para a concentração das espécies de As no arroz produzido no Brasil.

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), na safra de 2018/2019<sup>17</sup>, o estado do Rio Grande do Sul (RS) produziu 7,39 milhões de toneladas de arroz. Isso corresponde, aproximadamente, a 71% de toda produção nacional. Consequentemente, a análise de especiação química de As no arroz produzido no Rio Grande do Sul é de grande relevância, considerando-se o protagonismo do estado na produção nacional.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho foram:

- Otimizar e validar metodologia analítica para especiação química de As em arroz, empregando a cromatografia líquida associada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LC-ICP-MS).
- Aplicar a metodologia otimizada e validada, na análise de um número representativo de amostras de arroz, a fim de monitorar e conhecer o perfil da concentração de iAs no arroz produzido no Estado do Rio Grande do Sul (RS). Deste modo, propor um valor limite para a concentração de iAs no arroz brasileiro, considerando-se o número de amostras de arroz analisadas e a representatividade do RS na produção do cereal no Brasil.

Os objetivos específicos foram:

- Quantificar o ácido monometilarsônico (MMA(V)), ácido dimetilarsínico (DMA(V)), iAs (As(III) e As(V)) em arroz branco polido, parboilizado polido e integral, produzidos em diferentes mesorregiões do RS.
- Determinar a concentração total de outros elementos traço, tóxicos ou essenciais, (Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb e Bi por ICP-MS) nas amostras de arroz, submetidas à decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas, para verificar se há correlação entre a concentração de As e dos demais elementos determinados.
- Comparar as concentrações médias de As, Cd, Hg e Pb encontradas nas amostras de arroz, com os limites legais estabelecidos para estes contaminantes inorgânicos em arroz.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Especiação Química**

Espécie química, segundo definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), é a forma específica de um elemento químico quanto a sua composição isotópica, estado de oxidação e/ou estrutura molecular.<sup>18</sup>

O objetivo da análise de especiação química é identificar e/ou quantificar cada uma destas espécies. Para isto, geralmente é necessário o emprego de técnicas ou artifícios analíticos que promovam a separação das espécies químicas, anterior à etapa de detecção.<sup>19</sup>

A especiação pode fornecer informações quanto à biodisponibilidade e efeitos tóxicos de um determinado elemento, os quais são dependentes da forma química do mesmo.<sup>20</sup>

#### **3.2. Arsênio e Aspectos Toxicológicos**

O As é um elemento químico classificado atualmente como não metal, com número atômico (Z) 33 e massa atômica (u) 75; é monoisotópico e pode ser encontrado nos estados de oxidação -3, 0, +3 e +5. Este elemento é onipresente no meio ambiente e é o vigésimo mais abundante na crosta terrestre, com uma concentração média de aproximadamente 3 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>21</sup>

O As é um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre e sua mobilidade na água e no ar pode ocorrer por meio do intemperismo, erosão de rochas, atividades vulcânicas, processos biológicos<sup>22</sup> e, principalmente, pela ação antropogênica; o uso de pesticidas, fungicidas e medicamentos (para uso veterinário e tratamento de câncer em humanos), atividades industriais e de mineração introduzem As no ambiente.<sup>22,23</sup>

Existem mais de 200 formas diferentes de minerais em que é possível encontrar o As, nos quais 60% do elemento está na forma de arsenatos e 20% na forma de sulfetos e sais de sulfato. O restante está presente como arsenitos, silicatos e arsênio elementar, mas este geralmente é encontrado em quantidade muito baixa.<sup>24</sup>

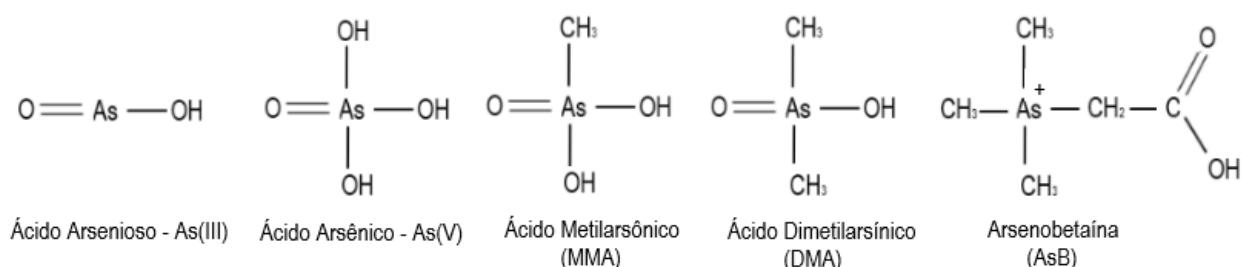
O As ainda é utilizado como preservante de madeira, na fabricação de medicamentos, vidro, conservantes de couro e herbicidas (p.ex., o ácido dimetilarsínico). Compostos orgânicos de As (*Roxarsone* - C<sub>6</sub>AsNH<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, ácido p-arsanílico - C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>AsNO<sub>3</sub> e seus derivados) são usados como aditivos alimentares para

aves e suíños com o objetivo de aumentar a taxa de ganho de peso, tratar e prevenir doenças.<sup>25</sup>

A Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ASTDR) dos Estados Unidos, classifica o As como o elemento mais prejudicial para saúde humana, considerando sua ocorrência, toxicidade e potencial de exposição.<sup>26</sup> Do ponto de vista biológico e toxicológico, o As pode ser classificado em três grupos principais:<sup>27</sup>

- 1) Compostos inorgânicos de arsênio (iAs): ácido arsenioso (As(III)) e ácido arsênico (As(V)), nas suas formas ácidas;
- 2) Compostos orgânicos de arsênio (oAs): os mais relevantes são o ácido metilarsônico (MMA(V)), ácido dimetilarsínico (DMA(V)) e a arsenobetaína (AsB);
- 3) Gás arsina (AsH<sub>3</sub>).

A estrutura química dos compostos acima citados estão apresentadas na Figura 1.



**Figura 1.** Compostos de arsênio mais relevantes do ponto de vista biológico e toxicológico. Adaptado de Demesmay *et al.*<sup>28</sup>

Dentre os compostos de As, o gás arsina é o mais tóxico, mas é o menos relevante, devido a sua instabilidade físico-química.<sup>29</sup>

Entre as espécies de arsênio citadas na Figura 1, as espécies inorgânicas são cerca de cem vezes mais tóxicas do que as orgânicas, com um LD<sub>50</sub> (via oral) em ratos de 4,5 mg kg<sup>-1</sup> para As(III) e 14-18 mg kg<sup>-1</sup> para As(V).<sup>30</sup> Enquanto isso, o LD<sub>50</sub> (via oral) em ratos é 1200 mg kg<sup>-1</sup> para o DMA, 1800 mg kg<sup>-1</sup> para o MMA e >10.000 mg kg<sup>-1</sup> para a AsB.<sup>31</sup>

O As é um elemento reconhecidamente carcinogênico, e mesmo em baixas concentrações pode causar doenças cardiovasculares e metabólicas e já foi amplamente demonstrado que pode causar danos no fígado, rins, bexiga, pulmão e cérebro.<sup>4,27,32</sup> Além disso, estudos *in vitro* com pele humana, mostraram que as espécies orgânicas de arsênio acumulam-se minimamente, enquanto que as espécies inorgânicas do elemento acumulam-se tanto na epiderme quanto na derme.<sup>33</sup>

Em razão da grande afinidade do As por grupamentos de enxofre, compostos de arsênio podem ser detectados no cabelo, unhas e pele após semanas de exposição ao elemento.<sup>34</sup>

A genotoxicidade do iAs está diretamente associada a sua metilação. Quando o As(III) interage com as mitocôndrias, elas podem alterar as reações redox das células, promovendo a formação descontrolada de um superóxido radical aniónico, o que é prejudicial ao funcionamento do organismo.<sup>35</sup>

A exposição ao iAs durante a gravidez e a infância pode aumentar o risco do desenvolvimento de neurotoxicidade. Ademais, a exposição ao iAs no arroz e seus derivados pode aumentar casos de câncer de pulmão e bexiga, se a exposição ocorrer durante a infância (através da ingestão de cereais de arroz) ou ao longo da vida.<sup>36</sup>

Em geral, a ingestão de As pelos seres humanos é cerca de 20 a 300 µg dia<sup>-1</sup>, mediante alimentos e água, sendo a inalação a menor fonte de exposição ao elemento, cerca de 1 µg dia<sup>-1</sup>.<sup>4,37</sup>

Além dos danos à saúde dos seres humanos e outros animais, o As também pode danificar as plantas, com vários efeitos tóxicos nos processos fisiológicos, morfológicos e de crescimento das mesmas.<sup>2,38</sup>

### **3.3. Arroz**

#### *3.3.1. Produção Mundial e Brasileira*

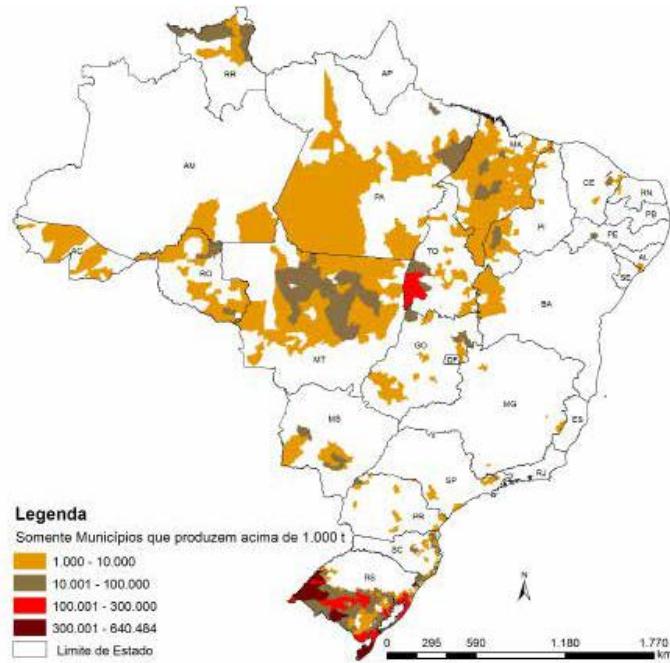
O arroz (*Oryza sativa L.*) é o alimento básico para mais da metade da população mundial, especialmente nos países asiáticos e em desenvolvimento, contribuindo com 70% da energia diária fornecida pelos alimentos.<sup>39</sup>

Segundo a FAO (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura), em 2017 foram mundialmente produzidas 759,6 milhões de toneladas de arroz, sendo a Ásia responsável por 90% da produção. Para 2018 a FAO estimou uma produção de 769,9 milhões de toneladas de arroz.<sup>40</sup>

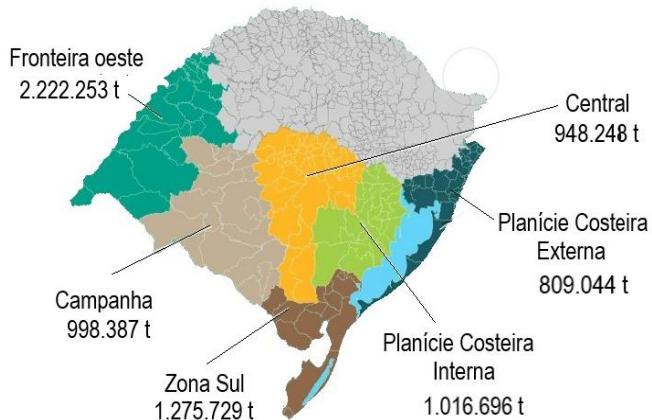
Dados da CONAB para safra de 2018/19, mostraram que o Brasil produziu 10,44 milhões de toneladas de arroz, sendo o estado do RS responsável por aproximadamente 71% da produção nacional.<sup>17</sup>

No Brasil, o sistema predominante de plantio de arroz é o irrigado (em terras de várzea), geralmente por inundação, que responde por mais de 90% da produção nacional. Os estados que utilizam, na sua maioria, o sistema sequeiro (ou de terras altas) são o MT, RO e MA.<sup>17</sup>

A Figura 2 ilustra as regiões de produção de arroz no Brasil, mostrando que a maior produção se concentra no estado do RS, especificamente na fronteira oeste e metade sul, como mostrado na Figura 3. Segundo dados do Instituto Rio Grandense de Arroz (IRGA)<sup>41</sup>, a mesorregião na fronteira oeste é a maior produtora de arroz no estado do RS.



**Figura 2.** Regiões produtoras de arroz no Brasil e respectiva produção, segundo a CONAB.<sup>42</sup>



**Figura 3.** Mesorregiões produtoras de arroz no RS e respectiva produção na safra de 2018/2019, segundo informações do IRGA. Adaptado de Flores R.<sup>41,43</sup>

### *3.3.2. Absorção de Arsênio pela Planta de Arroz*

Solo e água contaminados são os principais responsáveis pela entrada de iAs na cadeia alimentar. Embora os frutos do mar ingeridos possam ser os principais responsáveis pela entrada de As no organismo humano (60% a 90%), como ocorre nos Estados Unidos, Canadá e Japão, o As presente em frutos do mar está na forma de espécies orgânicas (oAs), principalmente AsB, que são relativamente não tóxicas.<sup>44</sup>

Dentre os cereais, o arroz se destaca, pois pode absorver cerca de dez vezes mais As que os demais cereais, principalmente o iAs. Isso se deve ao sistema de cultivo empregado (geralmente por inundação), genótipo da planta e características do solo.

O sistema de inundação (que propicia um ambiente anaeróbico) é o mais comum no cultivo de arroz, podendo ocorrer migração de arsênio e outros elementos, do solo para a água. O arroz também pode ser cultivado em terras altas e não inundadas (sequeiro), sob condições aeróbicas, mas o rendimento tende a ser menor que o obtido para o arroz cultivado em terras inundadas. Isto ocorre, possivelmente, devido ao acúmulo de patógenos e nematódeos, além de menor biodisponibilidade de elementos chave como o fósforo.<sup>45</sup> Uma combinação de efeitos tais como o aumento da mobilização das espécies de As no solo em condições anaeróbicas, absorção de As(III) pela planta via transportadores de ácido silícico<sup>23</sup> e absorção de As(V) pelos transportadores de fosfato - contribuem para a acumulação de As no arroz.<sup>46</sup>

Há duas razões principais pelas quais a mobilização do As aumenta em solos inundados. Em primeiro lugar, alguns óxidos e/ou hidróxidos de ferro são reduzidos e liberados em meio aquoso, um processo chamado de dissolução redutiva. Como os minerais que contém óxidos de ferro constituem uma fase adsorvente de arsênio no solo, a dissolução desta fase libera o As.<sup>47</sup> Em segundo lugar, o íon arsenato adsorvido pode ser reduzido a arsenito em fase sólida no solo e, como o arsenito é menos fortemente adsorvido, este tende a particionar-se em meio aquoso.<sup>3</sup>

O íon arsenato é a espécie predominante em solos em condição aeróbica enquanto o íon arsenito predomina em solos inundados e em condições anaeróbicas. A interconversão entre essas duas espécies é impulsionada por processos bióticos e abióticos e fortemente influenciada pelo potencial redox e pH.<sup>23</sup>

Propriedades e condições do solo tais como a composição microbiológica e o estado redox podem influenciar a biometilação do As no solo e posterior absorção do

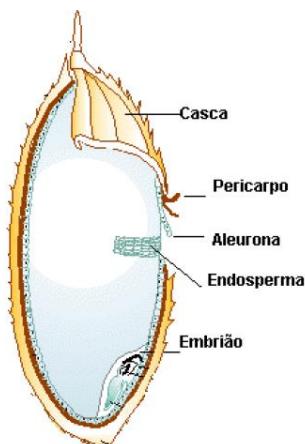
elemento pelo arroz. A partir de evidências foi sugerido que condições redutoras e matéria orgânica em grande quantidade no solo favorecem a biometilação do As.<sup>48</sup>

Os processos biogeoquímicos de acumulação de As no arroz tem sido estudados<sup>38,46,49</sup> e, segundo esses estudos, embora a transferência do As do meio de cultivo para os grãos de arroz seja dinâmica e complexa, a especiação de As nos grãos é dominada pelo DMA e iAs (As(III) e As (V)).<sup>47</sup> A proporção dessas espécies nos grãos de arroz varia consideravelmente de uma região de cultivo para outra devido a fatores genéticos e ambientais.<sup>50</sup> Assim sendo, alguns estudos mais recentes indicam que alguns cultivares de arroz com genótipos diferentes tendem a acumular relativamente menos iAs do que outros.<sup>51,52,53</sup>

O *Codex Alimentarius* por meio do “Código de Prática para Prevenção e Redução da Contaminação de Arsênio em arroz” (CXC 77-2017), estabelece algumas medidas práticas que podem ser adotadas pelas autoridades nacionais para reduzir o acúmulo de As em arroz:<sup>54</sup> identificação da água de irrigação com altas concentrações de As; adotar medidas para redução de As na água com alta concentração deste elemento; evitar o uso da água de irrigação com alta concentração de As; identificação das plantações de arroz onde a concentração de As é alta no solo e em que regiões o arroz com alta concentração de iAs é produzido; identificação e controle de potenciais fontes de As (emissões atmosféricas, águas residuais industriais, pesticidas, medicamentos veterinários, alimentos, alterações do solo, fertilizantes e conservantes de madeira).

### 3.3.3. Classificação do Arroz

O grão de arroz é formado pela casca, farelo (pericarpo, aleurona, embrião) e endosperma, como ilustrado na Figura 4.



**Figura 4.** Estrutura do grão de arroz. Adaptado de Galera J.<sup>55</sup>

O arroz se adapta a diferentes tipos de clima e diversas variedades de arroz são cultivadas no mundo todo. A espécie *Oryza Sativa* é a mais cultivada mundialmente, podendo ser dividida em três subespécies: *indica*, *japonica* e *javanica*, dentre elas a *indica* corresponde a 80% de todo arroz cultivado no mundo.<sup>56</sup> A subespécie *indica* é também a mais cultivada no Brasil.<sup>2</sup>

O MAPA, por meio da Instrução Normativa nº 06 de 2009, classifica o arroz em grupos, subgrupos, classes e tipos:<sup>57</sup>

Grupos: de acordo com a forma de apresentação pode ser classificado em arroz com casca e arroz beneficiado;

Subgrupos: quanto ao processo de beneficiamento pode ser dividido em arroz integral, arroz polido, arroz parboilizado integral e arroz parboilizado polido;

Classes: conforme as dimensões do grão, pode ser classificado em longo fino, longo, curto e misturado;

Tipos: de acordo com a sua qualidade, por exemplo, percentagem de grãos quebrados, pode ser classificado em tipo 1, 2, 3, 4 e 5, sendo o tipo 5 o de pior qualidade.

O arroz integral é o grão que não foi submetido ao processo de polimento, ou seja, a retirada do farelo. Após o polimento ocorrem perdas de 29% de proteínas, 79% de gordura, 67% de ferro, entre outros elementos essenciais e não-essenciais presentes.<sup>58</sup>

O arroz parboilizado (do inglês “*partial boiled*”) é aquele arroz que passou por um processo de parboilização, onde o grão é parcialmente cozido com a casca, podendo passar depois de seco e descascado por uma etapa de polimento para originar o arroz parboilizado polido ou, caso contrário, originar o arroz parboilizado integral.<sup>59,2</sup> A parboilização tem o objetivo de melhorar aspectos tecnológicos e nutricionais do arroz, entre eles, minimizar a quebra do grão na etapa de polimento e incorporar ao grão descascado uma considerável parte das vitaminas e minerais presentes na casca, que ocorre no processo de parboilização.<sup>56,60</sup>

Estudos comparativos mostraram que no arroz integral há maior quantidade de As do que no arroz polido (branco), indicando que uma quantidade significativa de As permanece na camada mais externa do grão (farelo), que tende a ser removida durante o processo de polimento.<sup>61,62,63</sup> Meharg *et al.*<sup>61</sup> mostraram, por meio de análise por Fluorescência de Raios-X com radiação Síncrotron (S-XRF), que o As se concentra preferencialmente na camada mais superficial do grão, a qual compreende o pericarpo e a aleurona.

Pedron *et al.*<sup>64</sup> mostraram que o polimento do grão de arroz reduz de 15 a 41% a concentração de As no grão. Contudo, o polimento também diminuiu o teor de elementos essenciais como Mn, Fe, Co, Cu, Zn e Se, indicando que a maioria destes elementos se acumula na parte mais externa do grão, diferentemente do Cd, o qual se distribui homogeneamente em todo o grão.

Rahman *et al.*<sup>65</sup> realizaram um estudo sobre a distribuição do As em diferentes frações dos grãos de arroz parboilizado e não-parboilizado. Concluíram que, independente da variedade de arroz, a concentração de As no arroz parboilizado e não-parboilizado segue a mesma ordem de concentração do elemento: casca > farelo > arroz integral > arroz polido.

Smith *et al.*<sup>66</sup> avaliaram a distribuição de As na raiz e folha da planta de arroz e respectivo grão, onde encontram a seguinte ordem de concentração de As: raiz > folha > grão. Neste estudo, a concentração média de As encontrada foi 248 mg kg<sup>-1</sup> na raiz, 11,15 mg kg<sup>-1</sup> na folha e 1,25 mg kg<sup>-1</sup> no grão. Os autores também demonstraram que na raiz e na folha predominavam as espécies As(III) e As(V), enquanto que no grão predominavam as espécies DMA e As(III).

### 3.4. Legislação

Segundo a US FDA (*Food and Drug Administration of United States*), para se estabelecer ou se alterar os limites máximos de As em arroz deve ser feita uma avaliação de risco para fornecer: (i) uma estimativa quantitativa (obtida matematicamente) da probabilidade de ocorrência de câncer devido à exposição prolongada ao iAs no arroz e seus derivados e (ii) uma avaliação qualitativa (mediante revisão e avaliação da literatura científica relacionada com o assunto) de certos riscos a doenças não relacionadas a câncer devido à exposição ao iAs no arroz e seus derivados, em certas fases suscetíveis na vida.<sup>36</sup>

Em estudo conduzido pelo FDA foram analisadas mais de 1.300 amostras de arroz e produtos de arroz consumidos nos Estados Unidos e, a partir dos resultados obtidos, o FDA propôs o limite máximo de 100 µg kg<sup>-1</sup> de iAs em arroz e produtos de arroz destinados a crianças.<sup>67</sup> Neste mesmo sentido, em 2015 a Comissão Europeia estabeleceu o regulamento UE 2015/1006<sup>68</sup>, que alterou o Regulamento CE nº 1881/2006, no que diz respeito à concentração máxima de iAs (Tabela 1) permitida em arroz e seus derivados.

**Tabela 1.** Concentração máxima de iAs permitida em arroz e seus derivados segundo à Comissão Europeia.<sup>68</sup>

<b>Arroz e Derivados</b>	<b>Concentração Máxima de iAs<sup>(a)</sup> (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
Arroz não-parboilizado (polido ou branco)	0,20
Arroz parboilizado e arroz descascado (integral)	0,25
<i>Waffles, wafers, biscoito e bolo de arroz</i>	0,30
Arroz para produção de alimentos destinados a lactantes e crianças	0,10

<sup>(a)</sup>Soma das espécies As(III) e As(V)

A *Commission Codex Alimentarius* (CAC) estabelece como limites máximos 0,2 mg kg<sup>-1</sup> de iAs em arroz polido e 0,35 mg kg<sup>-1</sup> de iAs em arroz integral. Contudo, o CAC permite que seja inicialmente feita determinação de As total (tAs) no arroz e, caso a concentração encontrada seja < 0,2 mg kg<sup>-1</sup>, nenhuma análise adicional é necessária. Entretanto, se o tAs for > 0,2 mg kg<sup>-1</sup> deve ser realizada análise de especiação química de As para confirmar se a concentração de iAs está abaixo do valor máximo permitido.<sup>69</sup> Seguindo a mesma sistemática de interpretação dos resultados do CAC, em 2018 a China<sup>70</sup> também estabeleceu como limite máximo 0,2 mg kg<sup>-1</sup> de iAs para arroz polido e integral.

O Brasil, por meio da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 42 de 2013 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece apenas limite máximo para tAs; 0,3 mg kg<sup>-1</sup> em arroz e seus derivados, exceto óleo.<sup>71</sup> Entretanto, na recente consulta pública da ANVISA, nº 778, publicada em 7 de Fevereiro de 2020, foi aberto um espaço para a comunidade científica em geral propor alteração dos limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos, entre eles o As em arroz.

### 3.5. Análise de Especiação Química

A análise de especiação química envolve muitas etapas, sendo mais importantes a extração, separação e detecção das espécies químicas de interesse, no caso do arroz. Na determinação da concentração total de um elemento, com exceção de técnicas que permitem análise direta da amostra sólida, a matriz que constitui a amostra é usualmente decomposta por meio de reagentes agressivos (geralmente ácidos concentrados), liberando o elemento na sua forma iônica. Por outro lado, na análise de especiação

química o objetivo é somente extrair da matriz as espécies de interesse (analitos), mantendo suas características originais durante a extração. Sendo assim, a extração das espécies é feita sob condições mais brandas, sendo utilizadas soluções ácidas diluídas, solventes orgânicos ou até mesmo água pura.<sup>6</sup>

No desenvolvimento de um método de extração deve-se avaliar a eficiência de extração, mas é fundamental adotar procedimentos que minimizem ou evitem a interconversão das espécies químicas de interesse. Uma das formas de avaliar a eficiência de extração das espécies de As em arroz é determinar o tAs mediante decomposição da amostra e calcular a razão da concentração de As no extrato (obtido no procedimento de extração na análise de especiação química) e no digerido. Alternativamente, pode-se avaliar a eficiência de extração comparando-se o somatório das concentrações das espécies (encontradas na análise de especiação química) com o tAs determinado mediante decomposição da amostra.<sup>50</sup>

Diversos procedimentos de extração de As em arroz ou farinha de arroz já foram publicados e os que seguem estão entre aqueles mais citados.

Narukawa *et al.*<sup>72</sup> testaram a agitação em agitador rotativo horizontal, sonicação (em banho ultrassom), extração acelerada por solvente (ASE) e aquecimento por radiação micro-ondas (MW), utilizando água/metanol em diferentes proporções como solvente extrator. Os autores demonstraram que a agitação em agitador rotativo horizontal ou sonicação por 1 h ou 2 h à temperatura ambiente propiciaram baixa eficiência de extração. A ASE possibilitou uma eficiência de extração de 130% quando utilizado metanol 75 % (v v<sup>-1</sup>), entretanto a precisão foi baixa entre as replicatas e os autores concluíram que este procedimento não era adequado para extração de As em arroz. Neste estudo, os autores demonstraram também que a extração com aquecimento por MW foi mais eficiente. Neste caso, dentre as condições de temperatura e tempo avaliadas, verificaram que extração com água na proporção 1:10 em massa (amostra:solvente) a 80 °C por 30 min. foi a melhor, sendo obtidas recuperações entre 97 e 106 %.

Heitkemper *et al.*<sup>73</sup> testaram a extração de As em arroz empregando sonicação, ASE com água/metanol em diferentes proporções, digestão enzimática com α-amilase e tratamento com ácido trifluoracético (TFA). De acordo com os procedimentos avaliados, a eficiência de extração do As foi entre 76 e 112 %. Os autores concluíram que a extração com TFA 2 mol L<sup>-1</sup> (em contato com amostra por 6 h a 100 °C) foi mais

seletiva e propiciou melhor sensibilidade na especiação de As em arroz, com eficiência de extração entre 84 e 99 %.

Narukawa *et al.*<sup>74</sup> avaliaram a eficiência de extração das espécies de As em farinha de arroz, com soluções de HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HBr, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, e CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em concentrações que variaram de 0,0015 a 1 mol L<sup>-1</sup>, com aquecimento condutivo a 100 °C por 2 horas. Os autores observaram que a eficiência de extração da espécie DMA dependia pouco do solvente empregado, entretanto as proporções relativas das espécies As(III) e As(V) variavam significativamente de acordo com o solvente e a concentração deste.

Huang *et al.*<sup>75</sup> propuseram HNO<sub>3</sub> 0,28 mol L<sup>-1</sup> para extração de espécies de As em arroz, com aquecimento condutivo a 95°C por 90 min ou em forno micro-ondas. Avaliaram a extração para diferentes tipos de arroz (*japonica*, grãos longos, risoto, integral e selvagem), cuja eficiência foi de 89 - 106 %. Além disso, verificaram que na condição proposta houve preservação de todas as espécies de As investigadas, para todos os tipos de arroz testados, com recuperações satisfatórias; As(III) (101-105 %), As(V) (95-97 %), DMA (97-100 %) e MMA (96-101 %). Vale salientar que o método de extração proposto é o mesmo que o recomendado pelo FDA.<sup>76</sup>

Para separação e detecção de espécies químicas de As, a cromatografia líquida associada com a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)<sup>77</sup> ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)<sup>75,76</sup>, espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG-AFS)<sup>78</sup> e espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS)<sup>79</sup> podem ser utilizadas.

A geração de hidretos (HG) é uma técnica não cromatográfica, mais simples e de custo menor quando comparada com a LC-ICP-MS e possibilita a quantificação de iAs em arroz e produtos derivados de arroz, como demonstrado por Cerveira *et al.*<sup>15</sup> e Santos *et al.*<sup>79</sup>, respectivamente. A geração de hidretos é um processo de derivatização química, havendo a produção de hidretos voláteis após adição de um agente redutor (usualmente é adicionado o NaBH<sub>4</sub> - tetrahidroborato de sódio) à amostra na forma de suspensão ou solução. Os hidretos voláteis gerados são levados até o atomizador através de um gás de arraste. É um método eficiente de introdução de amostra no atomizador quando comparado com a nebulização pneumática convencional, pois aumenta a sensibilidade de 10 a 100 vezes. Outra vantagem da HG é a separação da matriz, o que

diminui interferências químicas. A HG pode ser acoplada a técnicas de detecção como AAS, AFS, ICP OES e ICP-MS.<sup>5,80</sup>

Cerveira *et al.*<sup>15</sup> desenvolveram um método para especiação de iAs em arroz mediante determinação por HG-AAS. Para a extração das espécies foram testados  $\text{HNO}_3$  0,14 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{HNO}_3$  0,28 mol L<sup>-1</sup>, com aquecimento por radiação MW ou condutivo (em banho maria ou chapa aquecedora), ambos a 95 °C. Antes da etapa de geração dos hidretos, o As(V) foi reduzido a As(III), com a adição de KI 0,2% + ácido ascórbico 1% + HCl 1,2 mol L<sup>-1</sup>, uma vez que eficiência de geração dos hidretos é diferente entre as espécies. Desse modo, todo o iAs foi determinado na forma de As(III), cujos hidretos foram gerados em presença de HCl 10 mol L<sup>-1</sup> e NaBH<sub>4</sub> 0,1% (m v<sup>-1</sup>). Nesta condição, não há geração de hidretos a partir do DMA, somente a partir do MMA. No entanto, considerando-se que a concentração desta espécie é muito baixa no arroz, ela foi desconsiderada. Nas condições do método desenvolvido e com a utilização de lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) como fonte de radiação, o limite de detecção (LD) para o iAs foi 3,85 ng g<sup>-1</sup>.

Musil *et al.*<sup>81</sup> realizaram a especiação do iAs em arroz e amostras de origem marinha, utilizando HG-ICP-MS. Para a extração do iAs, adicionaram 10 mL de solução composta por  $\text{HNO}_3$  1% (v v<sup>-1</sup>) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  1% (v v<sup>-1</sup>), ambos em mesma proporção na solução. Na presença da solução extratora e aquecimento a 95 °C por MW, o As(III) foi oxidado a As(V). Na quantificação utilizaram <sup>103</sup>Rh como padrão interno e o LD obtido para o iAs foi 1,1 µg kg<sup>-1</sup>.

Apesar das vantagens do acoplamento da HG com as técnicas acima citadas, principalmente em relação ao mais baixo custo, há limitações na especiação química de As. Isto porque o sinal do As é dependente da espécie em questão; as espécies metiladas estão mais sujeitas a interferências cinéticas devido à formação mais lenta dos seus respectivos hidretos em comparação com as espécies inorgânicas. Além disso, não há geração de hidretos voláteis a partir da AsB.<sup>47,82</sup> Contudo, esta espécie não é normalmente detectada no arroz.

### 3.5.1. Especiação Química de As por LC-ICP-MS

A LC-ICP-MS é atualmente a técnica mais utilizada para especiação química de As, devido, principalmente, à facilidade de acoplamento da LC com ICP-MS, cuja interface é comercialmente disponível. A LC permite excelente separação e

reprodutibilidade, associadas à boa tolerância do ICP a soluções de ácidos e sais utilizados como fase móvel e à alta sensibilidade da ICP-MS.<sup>83,5</sup>

Na LC a separação das espécies ocorre através da interação diferencial dos analitos com a fase estacionária numa coluna cromatográfica. As colunas de troca catiônica e aniônica são frequentemente usadas para separação cromatográfica das espécies de As. A força iônica, o pH, a temperatura, o tipo de fase móvel e modificadores orgânicos na fase móvel afetam a separação das espécies.<sup>84</sup>

A coluna cromatográfica mais utilizada na especiação de As é a de troca aniônica PRP-X100. Para esta coluna, como fase móvel são comumente utilizadas soluções dos sais  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , em concentrações variando de 5 a 30 mmol L<sup>-1</sup> e pH entre 5 e 8.<sup>85,76,62,14</sup> No entanto, outras colunas e fases móveis utilizadas na especiação de As foram relatadas; coluna C<sub>18</sub> ODS (fase estacionaria apolar) e fase móvel 1-butanosulfonato de sódio 10 mmol L<sup>-1</sup>/ácido malônico 4 mmol L<sup>-1</sup>/hidróxido de tetrabutilâmônio 4 mmol L<sup>-1</sup>/metanol 0,05 % (pH 3);<sup>72</sup> coluna de troca aniônica Agilent G3154-65001 e fase móvel  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  2 mmol L<sup>-1</sup> ou  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,2 mol L<sup>-1</sup>, em pH 6;<sup>86</sup> coluna Chromolith<sup>TM</sup> RP-18 (apolar) e fase móvel brometo de tetrabutilâmônio 2,5 mol L<sup>-1</sup> (como pareador iônico) +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  10 mmol L<sup>-1</sup> (pH 5,6) + 1% de metanol.<sup>87</sup>

O eluato da coluna cromatográfica é usualmente introduzido no nebulizador/câmara de nebulização para formação do aerossol e sua subsequente introdução no ICP. Uma vantagem do acoplamento LC-ICP-MS é a compatibilidade da vazão do eluato com a vazão requerida para uma medição estável por ICP-MS.<sup>20</sup>

No ICP (gás argônio parcialmente ionizado à alta temperatura, ~8000 K), ocorre a dessolvatação do aerossol, seguido da vaporização das partículas secas, atomização e ionização. Devido à alta temperatura da fonte de ionização (ICP), as informações moleculares são perdidas e o íon elementar na fase gasosa é separado de acordo com razão massa/carga (m/z) no espectrômetro de massa e a seguir detectado.<sup>88</sup>

As principais características da ICP-MS são a ampla faixa linear, alta seletividade, capacidade de análise multielementar e isotópica e baixos limites de detecção - na ordem de pg mL<sup>-1</sup>. Uma desvantagem desta técnica é a possibilidade de interferências espectrais por íons poliatômicos presentes no plasma, quando usados espectrômetros de baixa resolução, cujo filtro de massa é um quadrupolo. Um exemplo de interferência espectral é a causada pelo  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  na determinação do  $^{75}\text{As}$ .<sup>20,89</sup>

Foram publicados diversos estudos sobre interferências espectrais e não espectrais nas determinações por ICP-MS e artifícios para contorná-las.<sup>90,91,88,20</sup> Um dos artifícios é a correção matemática. Por exemplo, no caso do <sup>75</sup>As, acima citado, mede-se a magnitude dos sinais dos m/z 75 e 77, que correspondem aos íons poliatômicos <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> e <sup>40</sup>Ar<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup> e relaciona-se os mesmos com a abundância relativa dos isótopos do Cl.<sup>90,85</sup>

Entretanto, com o avanço da instrumentação, atualmente a forma mais utilizada para corrigir interferências espectrais é a utilização de células de reação/colisão, cujos parâmetros mais importantes a serem considerados na otimização são a diferença de potencial aplicada aos eletrodos da célula e a pressão do gás de reação ou colisão, a qual depende da vazão do gás na célula e do tipo de gás.<sup>91</sup> Nas células de colisão normalmente emprega-se o gás He como gás de colisão e a discriminação se baseia na diferença de energia cinética entre o íon poliatômico interferente e o analito. Neste caso, o analito e o interferente possuem a mesma m/z nominal, mas como o íon poliatômico é espacialmente maior do que analito, a probabilidade de o gás colidir com o interferente é maior. Assim, o interferente pode ser discriminado aplicando-se uma determinada diferença de potencial. Nas células de reação utiliza-se normalmente um gás reativo (por exemplo, NH<sub>3</sub> ou CH<sub>4</sub>) e a discriminação se dá pela diferença de massa; o gás reage com o íon interferente para convertê-lo em uma espécie com massa diferente daquela do analito ou espécie neutra.<sup>88,92</sup>

A seguir são citados trabalhos realizados envolvendo o uso de LC-ICP-MS para especiação de As em arroz e derivados de arroz. Mirandes *et al.*<sup>93</sup> desenvolveram e validaram um método para especiação de arsênio em alimentos à base de cereais destinados para consumo por adultos ou crianças. Para a extração das espécies de As utilizaram HNO<sub>3</sub> 0,2% (v v<sup>-1</sup>) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1% (v v<sup>-1</sup>) e aquecimento por MW. Desta forma, ocorreu a oxidação As(III) para As(V) e todo o iAs foi determinado sob a forma de As(V). Nesta condição de extração as espécies metiladas não foram convertidas a iAs. Para a separação do iAs, MMA e DMA foi utilizada uma coluna PRP-X100, onde a fase móvel foi NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 26 mmol L<sup>-1</sup> (pH ajustado a 6,2), com eluição isocrática em 10 min. Os LDs para o DMA, MMA e iAs foram 0,3 µg kg<sup>-1</sup>, 0,3 µg kg<sup>-1</sup> e 0,4 µg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, os LDs podem ter sido subestimados, pois os autores não citam se o fator de diluição foi computado no cálculo. Para avaliar a exatidão do método, foi analisado material de referência certificado de arroz integral, onde as recuperações de DMA e iAs foram 101,5% e 99,5 %, respectivamente. A concentração

de MMA no CRM analisado não é informada e a espécie não foi detectada nos cereais analisados.

Narukawa *et al.*<sup>94</sup> desenvolveram um método para monitoramento de iAs em farinha de arroz. Para a extração do iAs utilizaram uma solução composta por HNO<sub>3</sub> 0,10 mmol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2 mmol L<sup>-1</sup> e aquecimento a 100 °C por 15 min, ocorrendo oxidação do As(III) para As(V). Na separação cromatográfica utilizaram uma coluna C18 ODS ACR, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1 mmol L<sup>-1</sup> (ajustada a pH 2)/metanol 0,05 % como fase móvel à vazão de 0,75 mL min<sup>-1</sup>. Nestas condições uma separação cromatográfica - com gradiente de concentração - foi possível em apenas 3 minutos e com a obtenção de resultados exatos por HPLC-ICP-MS, segundo os CRMs analisados.

Nogueira *et al.*<sup>95</sup> realizaram a especiação de As em arroz onde as espécies de As presentes na amostra foram extraídas com água/metanol na proporção 1:1 e sonicação (em banho ultrassom) à temperatura ambiente. Para a separação das espécies foi utilizada uma coluna Agilent BioSAX G3154A/101. Como fase móvel foram utilizadas soluções (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> e 1 mmol L<sup>-1</sup> (ambas com pH ajustado 10,2), eluição com gradiente de concentração à vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>. Nestas condições as espécies de As foram separadas em menos de 12 minutos.

Rosa *et al.*<sup>96</sup> desenvolveram um método para especiação de As em leite de arroz, por LC-ICP-MS. O preparo da amostra consistiu em uma simples diluição dela numa alíquota da solução utilizada como fase móvel. A separação das espécies As(III), DMA, MMA e As(V) foi realizada mediante uma coluna aniónica PRP X-100 (250 x 4,1 mm), com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 9 mmol L<sup>-1</sup> como fase móvel, com pH 6 e vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>. Nesta condição, o tempo de eluição foi menor do que 12 min. e a recuperação satisfatória (81 a 116%) nos ensaios de recuperação das espécies de As.

### 3.6. Estudos de Monitoramento

A concentração das espécies de As detectadas no arroz depende de inúmeras variáveis, dentre elas, as propriedades físico-químicas do solo, da água utilizada na irrigação, atividades industriais na região<sup>97</sup> e genótipo do cultivar.<sup>50</sup> As mais comumente encontradas no arroz são o As(III), As(V), DMA e raramente o MMA.<sup>73</sup> A AsB, predominante em animais marinhos, sendo rapidamente desmetilada no solo e transformada em DMA e ânion arsenato.<sup>98</sup> Consequentemente, a AsB não é comumente detectada no arroz.

Estudos com relação ao monitoramento de espécies de As em arroz foram realizados nos últimos anos, como resumido na Tabela 2. O primeiro estudo robusto foi conduzido em 2005 por Williams *et al.*<sup>50</sup> Outros trabalhos de especiação de As e/ou determinação de tAs foram posteriormente realizados, com a finalidade de conhecer a concentração média do tAs e/ou iAs no arroz produzido na região investigada e, assim, estimar os riscos para a população. Neste sentido, estudos também foram conduzidos no Brasil, mas para um número limitado de amostras, diferentemente do presente trabalho, que envolve um número significativo delas (640 amostras).

**Tabela 2.** Estudos de monitoramento de As em arroz.

Origem do Arroz	Comentários	Referências
Itália	Especiação de As em 101 amostras	99
EUA, diferentes regiões	Especiação de As em 24 amostras	100
Tailândia e outros países asiáticos	Especiação de As em 185 amostras	11
Japão	Especiação de As em 17 amostras de arroz de diferentes tipos	12
China	Especiação de As em 1.653 amostras de arroz cultivadas em 11 províncias da China, responsáveis por 80,7% da produção nacional daquele país	13
Brasil, diferentes regiões	Especiação de As em arroz de diferentes tipos, cujo número de amostras variou de 13- 69	14,15, 10,16
Diferentes países	Especiação de As em 485 amostras de arroz produzido na Coréia do Sul; 75 amostras de cereais incluindo arroz comercializado na Bélgica e 55 amostras de arroz comercializado no Reino Unido	9,101,102
Diferentes países	A concentração relativa das espécies de As no arroz proveniente de diferentes países diferiram bastante; a concentração de DMA no arroz produzido nos Estados Unidos e na União Europeia era maior do que aquela encontrada em arroz produzido na Índia e Bangladesh	47,50
Diferentes países	Dados sobre tAs em 901 amostras de arroz proveniente de dez países foram compilados com a finalidade de estabelecer uma concentração média de As	1

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Equipamentos**

O equipamento utilizado para a determinação de As e demais elementos foi um espectrômetro de massa com plasma induutivamente acoplado (modelo 7900, Agilent Technologies), dotado de célula de colisão com gás Hélio, câmara de nebulização tipo *Scott* de Duplo Passo e nebulizador concêntrico de vidro (*MicroMist*). Para a análise especiação química de As por LC-ICP-MS foi utilizado um cromatógrafo a líquido (modelo 1260 Infinity, Agilent Technologies) associado ao instrumento de ICP-MS. Para a separação das espécies de As foi utilizada uma coluna de troca aniônica PRP X-100 (Hamilton), de dimensões 250 mm x 4,1 mm x 10  $\mu\text{m}$ , com sua respectiva pré-coluna.

Na extração das espécies de As em arroz, o aquecimento foi feito em um forno adaptado de um cromatógrafo a gás desativado (5890 Série II, Hewlett-Packard). Para a centrifugação dos extratos obtidos das amostras, foi utilizada uma centrífuga refrigerada (Rotanta 460R, Hettich).

O pH da fase móvel utilizada para eluição cromatográfica foi ajustado com o auxílio de um pHmetro (modelo 913, Metrohm) dotado de eletrodo de vidro combinado Ag/AgCl. O ajuste do pH foi feito com  $\text{HNO}_3$  10% (v v<sup>-1</sup>), solução que foi preparada a partir de  $\text{HNO}_3$  purificado, como citado no item 4.2.

A decomposição das amostras de arroz para a determinação dos elementos investigados (Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb e Bi) foi realizada em um forno micro-ondas (MARS6, CEM Corporation) equipado com tubos de TFM (MARSXPress Plus de 110 mL) cuja temperatura máxima de operação é 260 °C. Para a realização de todas as pesagens, foi utilizada uma balança analítica (modelo ATY224, Shimadzu) com precisão de 0,0001 g.

### **4.2. Reagentes e Soluções**

A água utilizada no preparo das amostras e soluções foi purificada até resistividade 18,2  $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  (purificador modelo Milli-Q Integral 5, Millipore). Ácido nítrico p.a. ( $\text{HNO}_3$  65% m m<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich) e ácido clorídrico p.a. ( $\text{HCl}$  37% m m<sup>-1</sup>, Merck) foram utilizados. Os ácidos adquiridos foram posteriormente purificados mediante destilação abaixo do ponto de ebulação (em um destilador de ácidos *sub-boiling*, modelo subPUR, Milestone). Peróxido de hidrogênio ACS, ISO *reagent* ( $\text{H}_2\text{O}_2$

30% m m<sup>-1</sup>, Merck), hidrogenofosfato de amônio dibásico ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pureza ≥ 99,0 % m m<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich) também foram utilizados.

Foram preparadas soluções estoque individuais de DMA(V) e MMA(V), cada uma contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> da espécie, pela dissolução em água dos sais de DMA(V) (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>AsO<sub>2</sub>, 99,2% m m<sup>-1</sup>, Dr. Ehrenstorfer) e MMA(V) (CH<sub>4</sub>AsNaO<sub>3</sub>, 83,3% m m<sup>-1</sup>, Dr. Ehrenstorfer). Soluções padrão individuais contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de As(III) ou As(V) foram adquiridas da LGC Standards.

A concentração de As nas soluções de DMA(V) e MMA(V) foram verificadas por meio da determinação da concentração de tAs em cada solução. Para tal, foi preparada uma curva de calibração a partir de Material de Referência Certificado de As (solução 1000 mg L<sup>-1</sup> de As, LGC Standards). Paralelamente, foi analisado o MRC NIST 1643f – *Trace elements in water*, com concentração de As certificada. As soluções padrão de As(III) e As (V) eram certificadas e, assim, não foi necessário verificar a concentração de As.

Soluções de calibração contendo as espécies As(III), DMA(V), MMA(V) e As(V), em água, foram preparadas diariamente pela diluição de uma solução intermediária com 1000 µg L<sup>-1</sup> das espécies. Esta solução foi preparada a partir das soluções estoque de cada espécie. A faixa de concentração das soluções de calibração variou de 0,25 µg L<sup>-1</sup> a 20 µg L<sup>-1</sup> para as quatro espécies de As.

Na determinação dos demais elementos investigados foi utilizado material de referência certificado contendo 10 mg L<sup>-1</sup> dos elementos (*Periodic Table mix 1 for ICP*, Sigma-Aldrich), com exceção do Mo e Hg. Para esses dois elementos as soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções individuais de Hg e Mo (LGC Standards), cada uma com 1000 mg L<sup>-1</sup> do elemento. Como padrão interno foi utilizado Rh, em solução com 20 µg L<sup>-1</sup> do elemento, preparada a partir de uma solução estoque com 1000 mg L<sup>-1</sup> de Rh (Fluka Analytical, Sigma-Aldrich). As soluções de calibração foram preparadas em HNO<sub>3</sub> 5% (v v<sup>-1</sup>) e HCl 0,5% (v v<sup>-1</sup>), a partir de diluição das soluções estoque. A faixa de concentração das curvas de calibração variou de 0,05 a 200 µg L<sup>-1</sup>, dependendo da concentração do analito no arroz e sensibilidade em relação ao isótopo monitorado.

#### **4.3. Descontaminação dos Materiais e Vidraria**

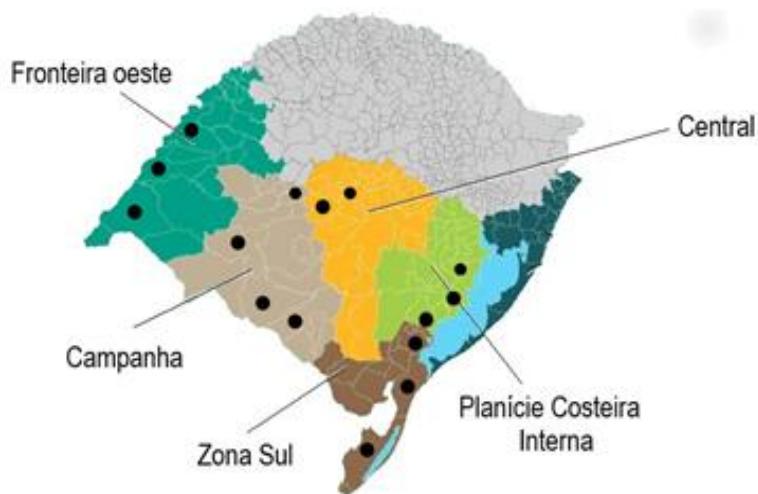
Os frascos de plástico (inclusive aqueles de TFM que acompanham o forno micro-ondas utilizado para decomposição das amostras) e vidraria foram imersos em

$\text{HNO}_3$  10% (v v<sup>-1</sup>) durante 24 h ou tempo maior. Os *vials* de vidro foram imersos em  $\text{HNO}_3$  20% (v v<sup>-1</sup>) durante 48 h ou tempo maior. Após permanecer em contato com a solução ácida, os materiais foram enxaguados abundantemente com água purificada e secos em estufa em temperatura inferior a 45 °C.

#### 4.4. Amostras

As amostras de arroz foram coletadas em entidades credenciadas do MAPA, com a colaboração do Serviço de Inspeção de Produtos de Origem Vegetal do Rio Grande do Sul (SIPOV-RS/MAPA), em diferentes municípios produtores de arroz do estado do RS. Neste caso, a coleta não teve caráter fiscalizatório. Foram coletadas 640 amostras de arroz produzido na safra de 2018/19, compreendendo 389 amostras de arroz branco polido, 175 de arroz parboilizado polido e 76 de arroz integral.

Na Figura 5 são destacadas as regiões onde foram efetuadas as coletas das amostras de arroz no RS e na Tabela 3 é informado o número de amostras coletadas por mesorregião produtora de arroz.



**Figura 5.** Locais de coleta das amostras de arroz no Estado do Rio Grande do Sul. Os pontos pretos indicam os municípios onde as amostras foram coletadas.

É importante destacar que no Brasil 70% do arroz consumido é do subgrupo branco polido, 25% do parboilizado polido e 5% do integral.<sup>103,104</sup> Sendo assim, é relevante que esta proporção aproximada seja refletida na amostragem.

**Tabela 3.** Número de amostras de arroz coletadas por subgrupo e mesorregião produtora no Estado do Rio Grande do Sul.

Mesorregião	Polido Branco	Parboilizado Polido	Integral
Fronteira Oeste	127	11	3
Campanha	73	70	23
Central	36	3	0
Sul	55	6	1
Planície Costeira Interna	98	85	49
<b>TOTAL</b>	<b>389</b>	<b>175</b>	<b>76</b>

#### 4.4.1. Materiais de Referência Certificados

Para avaliar a exatidão do método de análise de especiação química de As, foram analisados materiais de referência certificados (MRCs) de farinha de arroz branco e farinha de arroz integral. Os MRCs analisados foram NIST 1568b (*Rice Flour*), do *National Institute of Standards and Technology* (NIST); NMIIJ 7532-a (*Arsenic Compounds and Trace Elements in Brown Rice Flour*), do *National Measurement Institute of Japan* e ERM-BC211 (*Rice Flour*), do *European Reference Materials*. Para avaliar a exatidão do método de determinação da concentração total dos elementos investigados, além dos MRCs de arroz, foram analisados ainda os MRCs NIST 1643f (*Trace Elements in Water*) e NRC DORM-4 (proteína de peixe) provenientes do NIST e do *National Research Council of Canada*, respectivamente.

#### 4.4.2. Preparo das Amostras

Foram separados cerca de 60 g de cada amostra, os quais foram moídos por aproximadamente 40 s em copo de plástico com capacidade para 250 mL em liquidificador Osterizer (Oster), operado a 600 W e velocidade máxima. As porções moídas foram armazenadas em frascos de polietileno, tipo falcon, com capacidade para conter 50 mL.

De acordo com o método recomendado pela US FDA<sup>76</sup>, o procedimento de moagem não é tão crítico quanto o cuidado para não contaminar a amostra. Assim sendo, como não havia no laboratório peneiras adequadas e em número suficiente, avaliou-se a granulometria para uma amostra moída mediante sua passagem por peneira de aço inox com abertura de 0,300 mm. Para isto, mediu-se o tempo aproximado de moagem (com velocidade máxima de moagem no liquidificador) para que a maior parte

da amostra passasse pela peneira citada. Estudos de precisão foram conduzidos para a amostra testada e os resultados encontrados foram satisfatórios.

As amostras dos MRCs de arroz e farinha de peixe foram analisadas in natura, ou seja, não foram submetidas a qualquer tipo de moagem.

#### 4.4.3. Extração das Espécies de As

Para extração das espécies de As em arroz, seguiu-se a metodologia proposta pela US FDA<sup>76</sup>, com algumas adaptações. Desta forma, pesou-se 1,0 g de amostra, com precisão de 0,0001 g, em tubo côncico tipo falcon, de polipropileno e com capacidade para 50 mL. À amostra contida no tubo adicionou-se 10 mL de HNO<sub>3</sub> 0,28 mol L<sup>-1</sup> (em duas alíquotas de 5 mL, procedendo-se agitação em vortex, a cada adição), tampou-se firmemente o tubo e submeteu-se a mistura a aquecimento condutivo a 95 °C por 90 min (em forno adaptado de cromatógrafo a gás). Transcorrido este tempo, aguardou-se o resfriamento do extrato e adicionou-se 6,7 mL de água purificada. A mistura foi, então, homogeneizada em vortex e centrifugada a 2016 g (força centrífuga relativa) por 10 min. Filtrou-se o sobrenadante através de filtro de PTFE (politetrafluoretileno) com porosidade de 0,45 µm, conectado a uma seringa descartável com capacidade para conter até 10 mL. O primeiro mililitro filtrado foi descartado. Dilui-se 500 µL do filtrado mediante adição de 1000 µL de água purificada diretamente no *vial* do amostrador automático do cromatógrafo, antes de prosseguir a análise por LC-ICP-MS.

#### 4.4.4. Decomposição das Amostras

O procedimento de decomposição das amostras foi adaptado da metodologia recomendada pela US FDA.<sup>105</sup> Pesou-se 0,5 g de amostra, com precisão de 0,0001 g, diretamente no frasco de TFM que acompanha o forno micro-ondas e adicionou-se 8,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Deixou-se a mistura em repouso por 20 min em temperatura ambiente. Transcorrido este tempo, adicionou-se 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fechou-se o frasco e transferiu-se o mesmo para o forno micro-ondas. Para a decomposição da amostra, o programa apresentado na Tabela 4 foi executado. O digerido foi transferido para frasco de polipropileno, com capacidade para 50 mL, ao qual foi adicionado 0,25 mL de HCl a fim de que a concentração deste ácido na solução final do digerido fosse 0,5% (v v<sup>-1</sup>). A finalidade do HCl, que deve ser adicionado imediatamente após a digestão da amostra, é a estabilização do Hg.<sup>105</sup>

O volume do digerido no frasco foi elevado a 50 mL através da adição de água purificada. Procedeu-se a análise por ICP-MS *via* nebulização pneumática, utilizando-se 20 µg L<sup>-1</sup> de Rh como padrão interno na determinação de todos os elementos, com exceção do Li, Be e Al, para os quais a padronização interna não foi utilizada. A solução do padrão interno foi adicionada em fluxo contínuo à solução em análise, por meio de uma confluência na entrada no nebulizador.

**Tabela 4.** Programa do forno micro-ondas para a decomposição das amostras de arroz.

Etapa	Tempo (minutos)	Potência (W)	Temperatura
Rampa	20	290 - 1800	200 °C
Permanência	15	1200	200 °C
Resfriamento	15	0	Ambiente

#### 4.5. Validação do Método de Especiação de As em Arroz por LC-ICP-MS

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM),<sup>106</sup> validação é a verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido.

Os parâmetros normalmente avaliados na validação de uma metodologia, segundo o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) são: seletividade/efeito de matriz, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (repetitividade, precisão intermediária e reproduzibilidade), recuperação/tendência, exatidão, robustez e incerteza de medição.<sup>107</sup>

No início dos estudos tomou-se como referência o método de especiação de As em arroz por LC-ICP-MS desenvolvido pela US FDA.<sup>76</sup> Entretanto, no decorrer do trabalho foram feitas adaptações significativas do método da US FDA e, assim, foi necessária uma validação do método adaptado, para que possa ser implementado na rotina laboratorial do Laboratório Federal de Defesa Agropecuária do Rio Grande do Sul (LFDA-RS), em acordo com a norma ISO/IEC 17025:2017.

Para realização dos testes estatísticos e de regressão linear e cálculo da incerteza do método, foram utilizados os softwares *Minitab* (versão 19.1) e *Microsoft Excel 2007* (versão 12.0).

#### 4.6. Determinação da Concentração Total dos Elementos por ICP-MS

A otimização dos parâmetros instrumentais do ICP-MS para determinação da concentração total dos elementos foi feita automaticamente pelo software (*MassHunter*,

Agilent Technologies) de operação do instrumento, fazendo-se uso de uma solução (denominada *Tuning*) contendo  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Li, Mg, Y, Ce, Tl e Co, em  $\text{HNO}_3$  2% (v/v<sup>1</sup>). Com o auxílio desta solução, que contém elementos de baixa, média e alta massa atômica, a melhor condição foi selecionada pelo referido *software*. O ajuste feito de forma a obter a menor quantidade de óxidos e íons de dupla carga também foi automático. O gás He foi utilizado na célula de colisão na determinação de todos os elementos, com exceção para Li, Al e Be; na determinação destes três elementos não foi introduzido gás na célula de colisão (modo *no gas*). As condições de operação e os isótopos monitorados, os quais são sugeridos pelo *software* MassHunter, são citados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resumo dos parâmetros do ICP-MS para a determinação da concentração total dos elementos.

Parâmetro	Condição Estabelecida
Potência do Plasma	1550 W
Vazão gás do plasma	$15 \text{ L min}^{-1}$
Vazão gás auxiliar	$0,9 \text{ L min}^{-1}$
Voltagem da bobina de radiofrequência	1,80 V
Profundidade de amostragem do plasma	10 mm
Vazão gás de nebulização	$1,03 \text{ L min}^{-1}$
Temperatura da câmara de nebulização	2 °C
Gás de Colisão	He ( $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ )
Isótopos Monitorados	<sup>7</sup> Li, <sup>9</sup> Be, <sup>27</sup> Al, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>63</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>71</sup> Ga, <sup>75</sup> As, <sup>78</sup> Se, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>95</sup> Mo, <sup>103</sup> Rh, <sup>107</sup> Ag, <sup>111</sup> Cd, <sup>133</sup> Cs, <sup>137</sup> Ba, <sup>201</sup> Hg, <sup>202</sup> Hg, <sup>205</sup> Tl, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi
Replicata de leituras	3
Energia de Discriminação	4,0 V

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

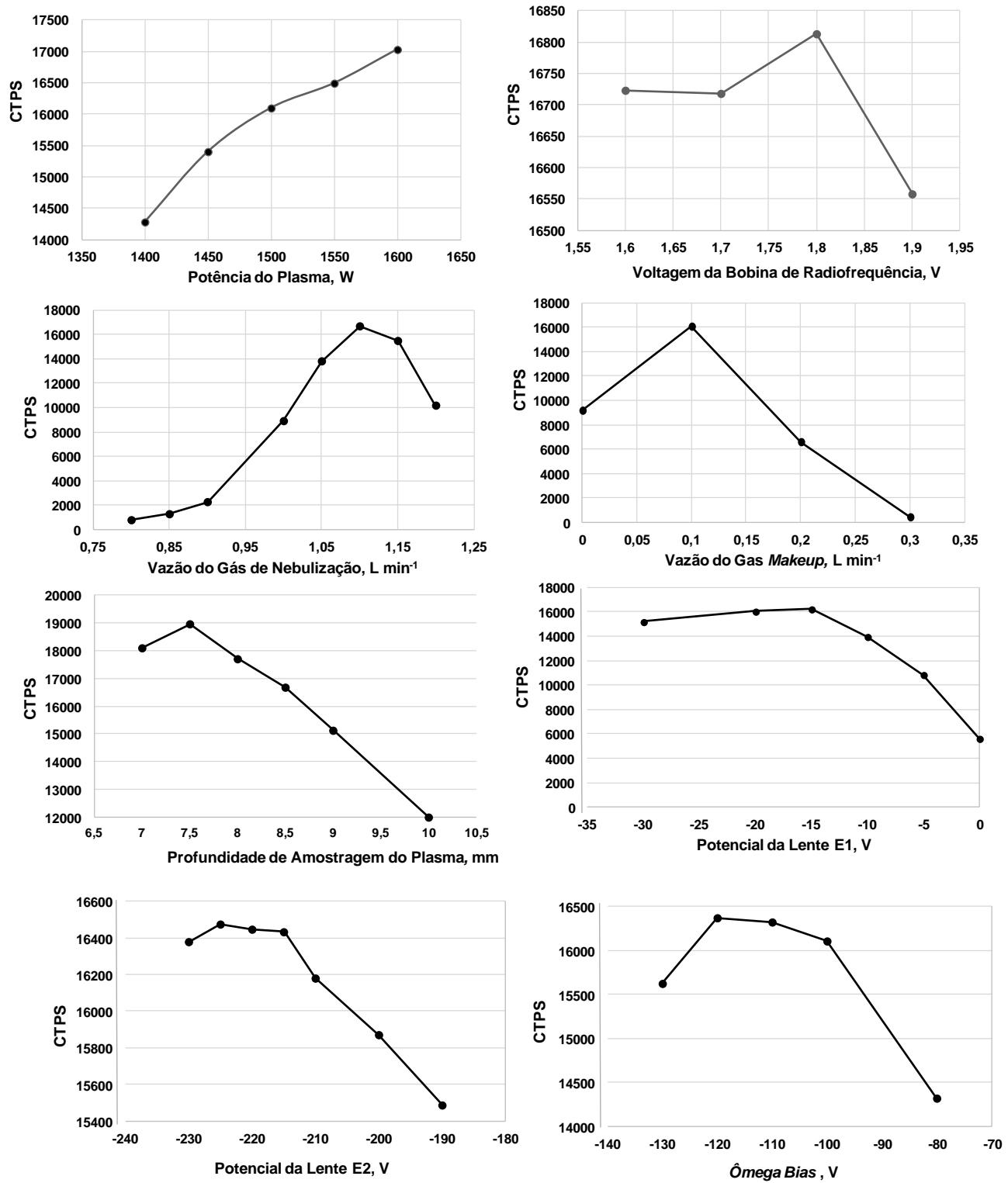
### 5.1. Otimização dos Parâmetros de Análise

Antes de iniciar a validação da metodologia para especiação química de As, foi necessário avaliar alguns parâmetros inerentes ao LC-ICP-MS, tais como a potência do plasma, voltagem da bobina de radiofrequência (RF), profundidade de amostragem do plasma, vazão do gás de nebulização, vazão do gás *makeup*, voltagem das lentes iônicas, pH, concentração e vazão da fase móvel.

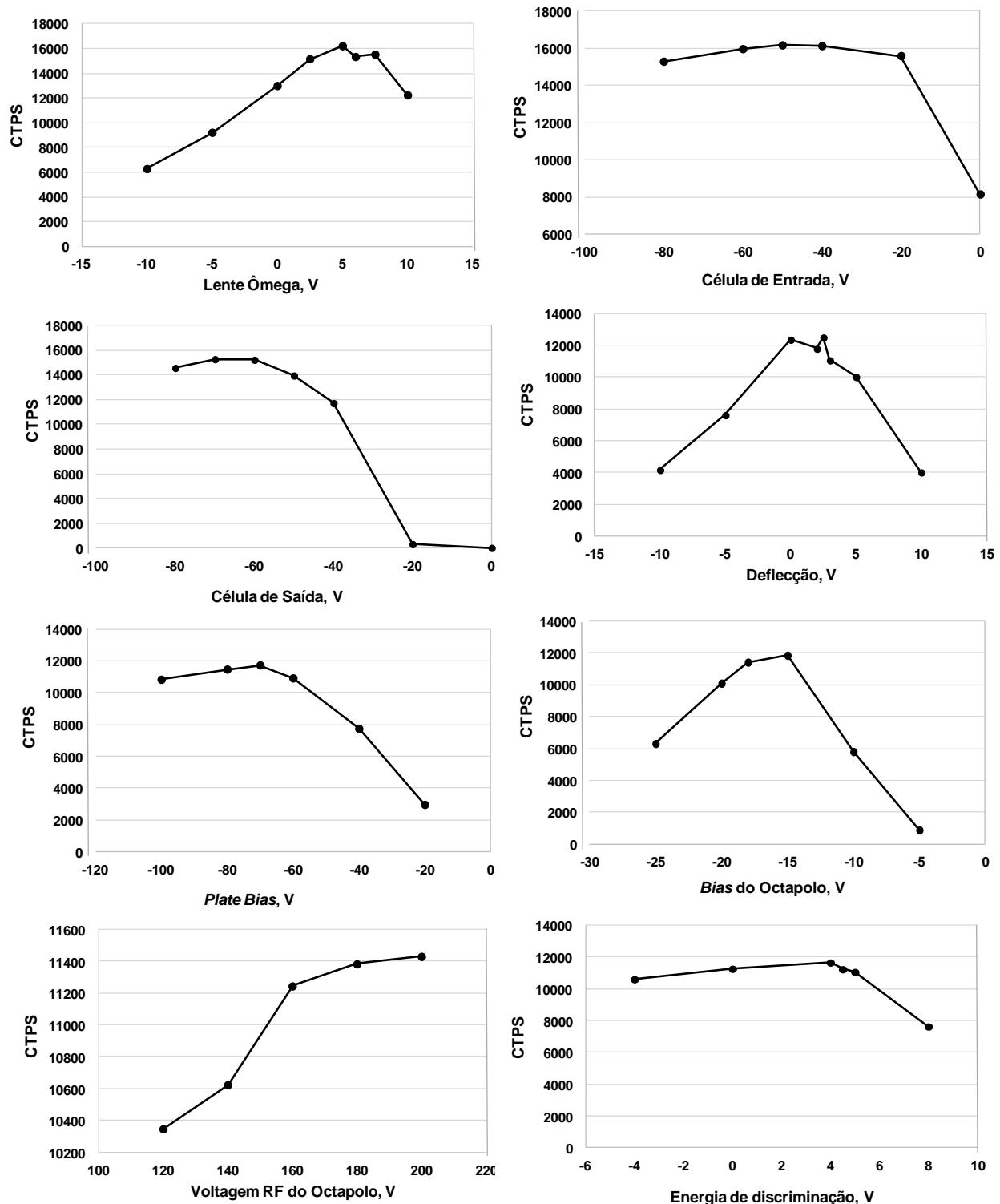
#### 5.1.1. Parâmetros do ICP-MS

Para otimização dos parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS, testou-se qual a condição instrumental que proporcionasse o maior sinal analítico (maior número de contagens por segundo - CTPS), a fim se obter um melhor LD. Para realização destes testes utilizou-se uma solução aquosa com  $0,25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de As, introduzida no ICP através de nebulização pneumática, ou seja, com instrumento de ICP-MS desacoplado do LC. Os parâmetros instrumentais foram otimizados de modo univariado, cujos resultados são mostrados graficamente nas Figuras 6 e 7.

Na Figura 6 observa-se que o sinal do As aumenta com o aumento da potência do plasma. Entretanto, ela foi fixada em 1550 W para preservar a vida útil do gerador de radiofrequência. Assim, optou-se por não operar o plasma em condição extrema, potência de 1600 W, a máxima permitida pelo instrumento utilizado. Quanto aos demais parâmetros avaliados, a condição escolhida foi aquela em que o sinal analítico era maior, de acordo com as Figuras 6 e 7. As condições selecionadas e/ou estabelecidas para as medições posteriores estão resumidas na Tabela 6. No modelo de equipamento utilizado, não é possível alterar as vazões do gás do plasma e do gás auxiliar, as quais são mantidas fixas em  $15 \text{ L min}^{-1}$  e  $0,9 \text{ L min}^{-1}$ , respectivamente. A temperatura da câmara de nebulização, vazão do gás He na célula de colisão e o tempo de integração do sinal do m/z 75 citados na Tabela 6 são aqueles recomendados pelo método do FDA<sup>76</sup>.



**Figura 6.** Intensidade do sinal do As (em CTPS - contagens totais por segundo, eixo y) para uma solução contendo  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  do elemento, em função dos diferentes parâmetros do ICP-MS.



**Figura 7.** Intensidade do sinal do As (em CTPS - contagens totais por segundo, eixo y) para uma solução contendo  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  do elemento, em função da voltagem das lentes, octapolo e energia de discriminação.

**Tabela 6.** Parâmetros operacionais para especiação química de As por LC-ICP-MS.

Parâmetros	Valor
Potência do plasma	1550 W
Vazão do gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	0,9 L min <sup>-1</sup>
Voltagem da bobina de radiofrequênci	1,80 V
Profundidade de amostragem do plasma	7,5 mm
Vazão do gás de nebulização	1,10 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás <i>makeup</i>	0,10 L min <sup>-1</sup>
Temperatura da câmara de nebulização	2 °C
Gás de Colisão	He, 2,0 mL min <sup>-1</sup>
Tempo de integração	0,8 s
Potencial da lente E1	-15 V
Potencial da lente E2	-225 V
<i>Ômega Bias</i>	-120 V
Lente ômega	5 V
Célula de entrada	-50 V
Célula de saída	-70 V
Deflecção	2,5 V
<i>Plate Bias</i>	-70 V
<i>Bias</i> do octápolo	-15 V
Voltagem RF do octápolo	200 V
Energia de discriminação	4,0 V

### 5.1.2. Separação das Espécies por LC

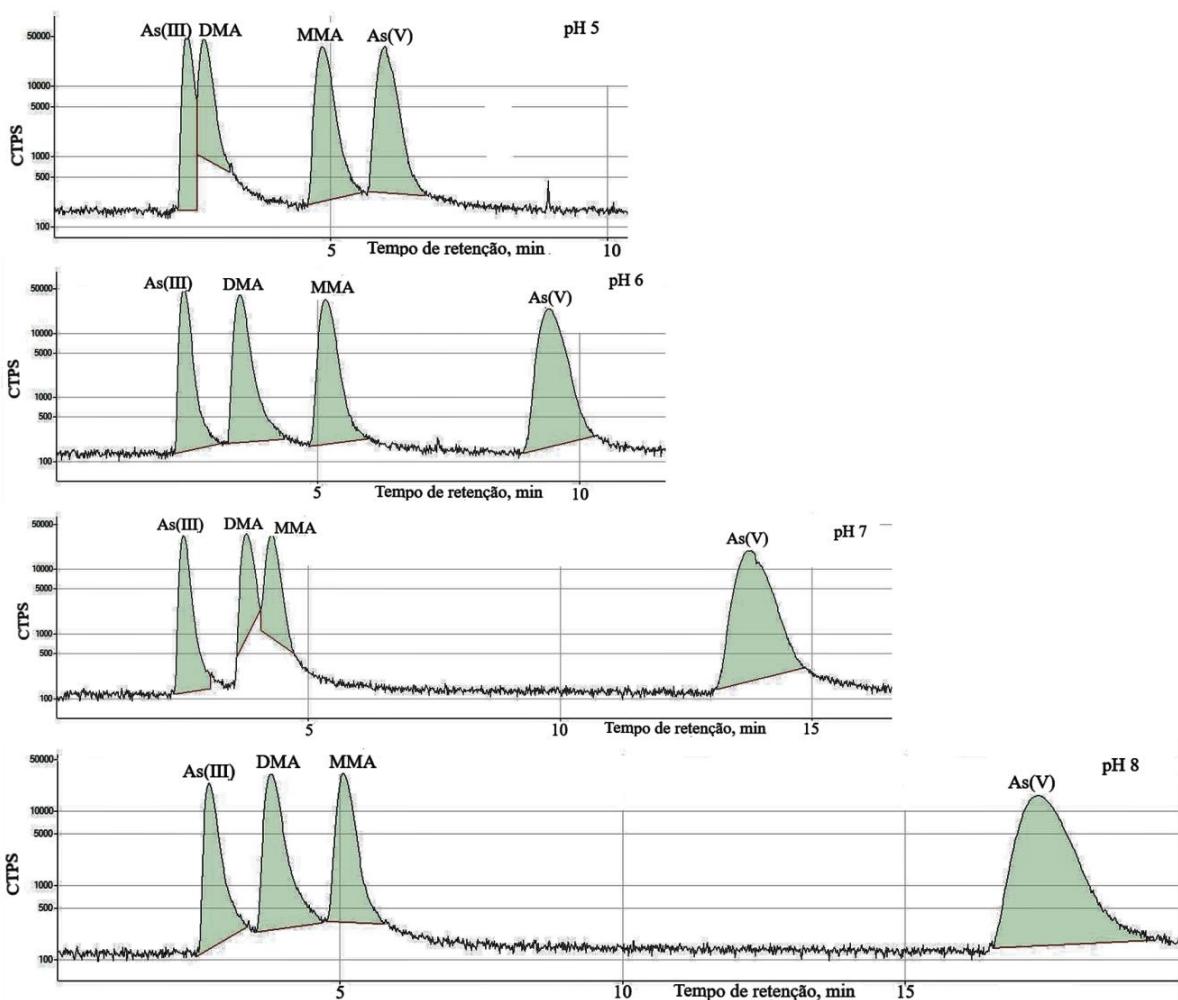
Foram conduzidos estudos de otimização do pH, concentração e vazão da fase móvel para separação adequada das espécies As(III), DMA(V), MMA(V) e As(V).

#### 5.1.2.1. pH e Concentração da Fase Móvel

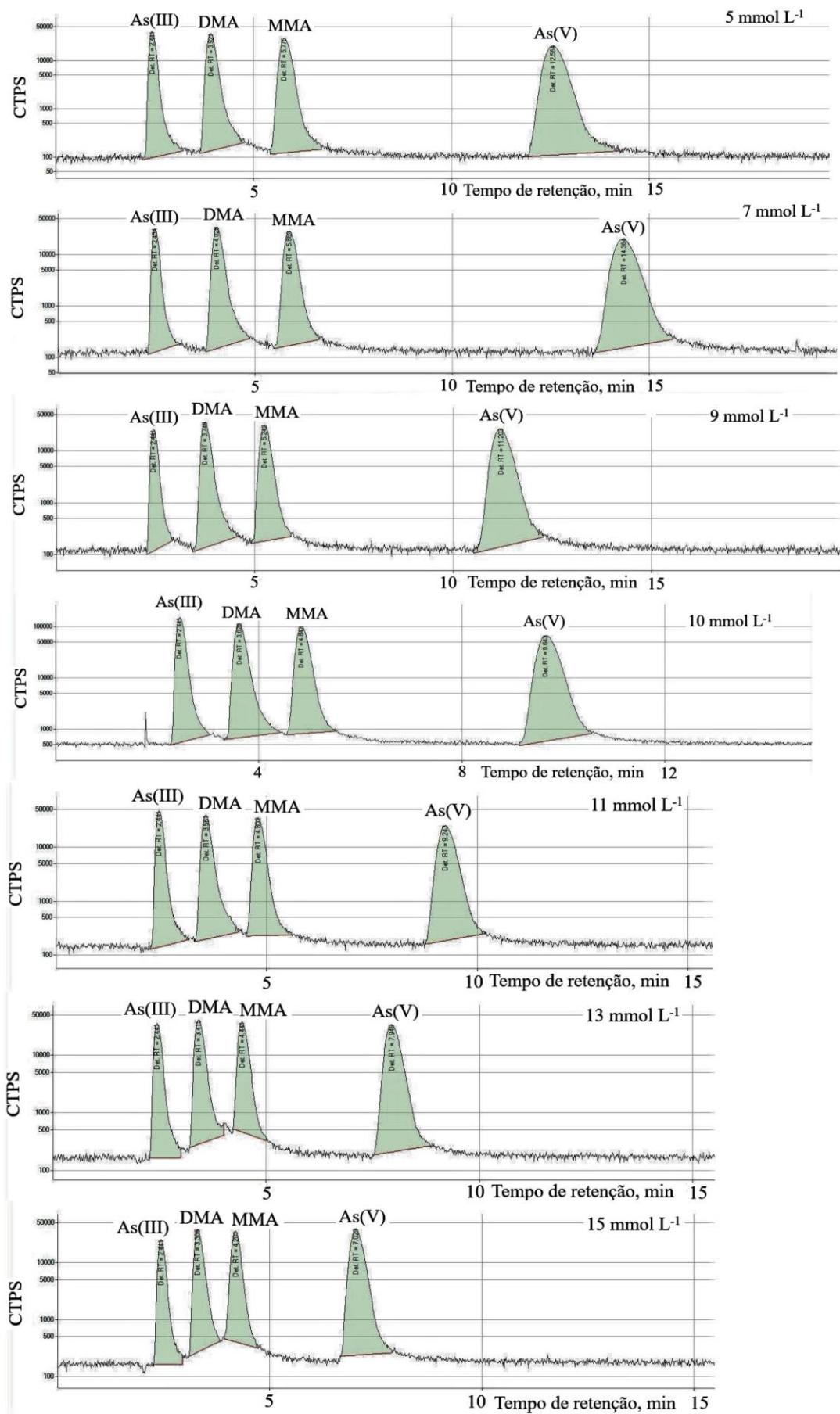
Neste estudo, soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  10 mmol L<sup>-1</sup> com diferente pH foram avaliadas. Os cromatogramas obtidos são mostrados na Figura 8, onde se observa que em pH 5 e 7 ocorreu co-eluição das espécies; em pH 8 o tempo de retenção da última espécie que eluiu, o As(V), foi cerca de 18 min, enquanto que em pH 6 o tempo foi

cerca de 10 min e sem perda de resolução. Portanto, o pH da fase móvel foi fixado em 6.

Os cromatogramas para diferentes concentrações da solução usada como fase móvel são mostrados na Figura 9, onde se observa que à medida que a concentração da fase móvel aumenta o tempo de retenção das espécies diminui, como consequência do aumento da força iônica do meio, até um limite de  $11 \text{ mmol L}^{-1}$ . Em concentração maior,  $13 \text{ e } 15 \text{ mmol L}^{-1}$ , a linha base aumenta para espécies DMA e MMA, a qual pode aumentar ainda mais em presença da matriz da amostra, ocasionando aumento dos respectivos LDs. Desta forma, a concentração da fase móvel foi fixada em  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Figura 8.** Cromatogramas obtidos para uma solução com  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), DMA, MMA e As(V) em função do pH da fase móvel - solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ .



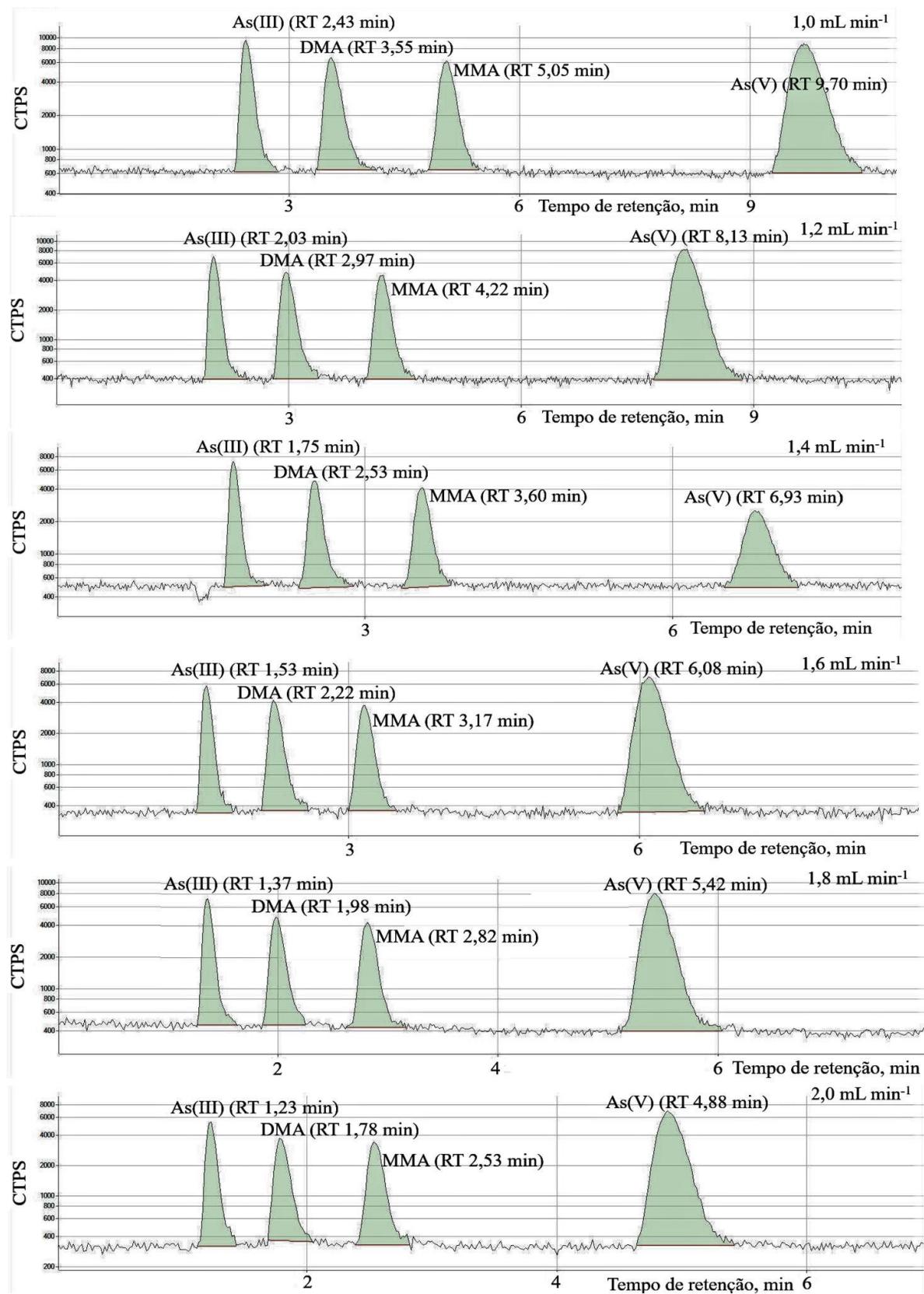
**Figura 9.** Cromatogramas obtidos para uma solução com  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), DMA, MMA e As(V) em função da concentração da solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  com pH 6, utilizada como fase móvel.

### 5.1.2.2. Otimização da Vazão da Fase Móvel

Para otimização da vazão de fase móvel utilizou-se uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  10 mmol L<sup>-1</sup>, ajustada a pH 6, sendo os cromatogramas obtidos mostrados na Figura 10. Nesta figura pode-se observar que o incremento da vazão da fase móvel provoca uma redução no tempo de retenção das espécies de As. Na vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> o tempo de retenção da última espécie a eluir (As(V)) é 9,70 min, enquanto que na vazão de 2,0 mL min<sup>-1</sup> é 4,88 min. Isto implica em menor tempo de análise e consequente diminuição de custos. Entretanto, o aumento da vazão da fase móvel provoca uma maior diluição do eluato e por consequência a diminuição do sinal analítico. Como pode ser observado na Tabela 7, quando a vazão da fase móvel aumenta de 1,0 mL min<sup>-1</sup> para 2,0 mL min<sup>-1</sup> a área do pico diminui cerca de 3 vezes. Considerando-se a relação do sinal das espécies de As com a vazão de fase móvel, esta foi fixada em 1,4 mL min<sup>-1</sup>.

**Tabela 7.** Área dos picos cromatográficos correspondentes a 0,25 µg L<sup>-1</sup> das espécies de As em função da vazão de fase móvel.

Vazão de fase móvel (mL min <sup>-1</sup> )	Área dos Picos			
	As(III)	DMA	MMA	As(V)
1,0	82784	76082	72812	95603
1,2	53352	49577	48056	48367
1,4	54325	48917	45740	45093
1,6	35160	32721	31462	33713
1,8	38903	34162	32947	24051
2,0	27168	23816	24573	24839



**Figura 10.** Cromatogramas obtidos para uma solução com  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), DMA, MMA e As(V) em função da vazão da fase móvel -  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  a pH 6.

As condições estabelecidas no presente trabalho para a separação das espécies de As, assim como as recomendadas pelo método da US FDA<sup>76</sup>, estão resumidas na Tabela 8. Conforme pode ser observado nesta tabela, o pH, a concentração e vazão de fase móvel otimizados no presente trabalho possibilitaram a separação cromatográfica e eluição adequada das espécies de As em menos de 8 min. Segundo a metodologia recomendada pela US FDA, tal separação e eluição ocorre em 12 min., que é um tempo 50% maior em comparação ao método otimizado, o que eleva os custos da análise.

O volume de injeção da amostra foi fixado em 50 µL, pois foi obtido LD na mesma ordem de magnitude do obtido para 100 µL. Além disto, a vida útil da coluna cromatográfica é maior quando volumes menores são injetados, visto que uma quantidade menor de matriz é introduzida na mesma.

**Tabela 8.** Resumo das condições cromatográficas otimizadas e aquelas do método US FDA, para especiação química de As em arroz.

Fase Móvel ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	Presente Trabalho	Método US FDA <sup>76</sup>
pH	6,00	8,25
Concentração	10 mmol L <sup>-1</sup>	10 mmol L <sup>-1</sup>
Vazão	1,4 mL min <sup>-1</sup>	1,0 mL min <sup>-1</sup>
Volume de injeção	50 µL	100 µL

## 5.2. Validação do Método

Para validação do método de especiação química de As em arroz por LC-ICP-MS, seguiu-se as recomendações e critérios de aceitação descritos no Manual de Garantia da Qualidade Analítica de Resíduos e Contaminantes em Alimentos,<sup>108</sup> elaborado pelo MAPA em 2011.

As figuras de mérito avaliadas foram: efeito de matriz, linearidade, LD, LQ, precisão (repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial), recuperação, exatidão, robustez e incerteza de medição. Para condução dos estudos de validação adotou-se como referência o regulamento da União Europeia (UE) 2015/1006<sup>68</sup>, que alterou o Regulamento (CE) nº 1881/2006, o qual estabelece 200 µg kg<sup>-1</sup> como a concentração máxima de iAs permitida para o arroz polido.

### 5.2.1. Efeito de Matriz

O estudo de efeito de matriz foi conduzido para dois níveis de concentração ( $40 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), correspondentes a 20% e 100% da concentração máxima de iAs permitida em arroz, conforme o regulamento seguido.<sup>68</sup> Nesta etapa da validação do método, avaliou-se o comportamento do analito em solvente puro (água no presente caso) e na matriz da amostra. Na Tabela 9 estão apresentados os resultados para cada nível de concentração, assim como a média das sextuplicatas preparadas. A média da concentração dos analitos em matriz fortificada foi obtida a partir dos estudos de reprodutibilidade intralaboratorial, descritos adiante no item 5.2.4.

**Tabela 9.** Concentração dos analitos para dois níveis de fortificação em solvente puro; a concentração é expressa em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Replicatas	As(III)		DMA		MMA		As(V)	
	40	200	40	200	40	200	40	200
1	34,3	177,5	41,05	201,5	41,3	214,9	43,2	212,8
2	34,5	172,7	41,15	205,3	39,9	205,0	43,7	219,8
3	32,7	174,4	39,8	195,3	39,9	208,0	43,9	201,2
4	34,1	170,7	40,3	195,6	40,2	206,4	43,1	215,4
5	32,1	164,8	40,3	202,8	39,4	203,5	43,4	215,8
6	33,6	168,9	40,5	205,9	40,8	206,2	43,0	217,8
Média, solvente	33,6	171,5	40,5	201,1	40,3	207,3	43,4	213,8
Média, matriz	36,6	181,6	37,2	182,6	38,7	190,0	39,3	195,6
Erro Relativo , %	8	6	9	10	4	9	10	9

O Manual do MAPA<sup>108</sup> define que a diferença entre a média do valor obtido para cada nível de fortificação do analito em matriz e em solvente, expressa em termos de erro relativo percentual, não deve ser superior a 10% em módulo. Assim, como citado na Tabela 9, o erro relativo foi  $\leq 10\%$ . Então, segundo o critério de aceitação definido, conclui-se que não há efeitos significativos da matriz na determinação dos quatro analitos. Portanto, na quantificação destas espécies de arsênio em arroz a curva de calibração pode ser preparada em solvente puro.

### 5.2.2. Linearidade

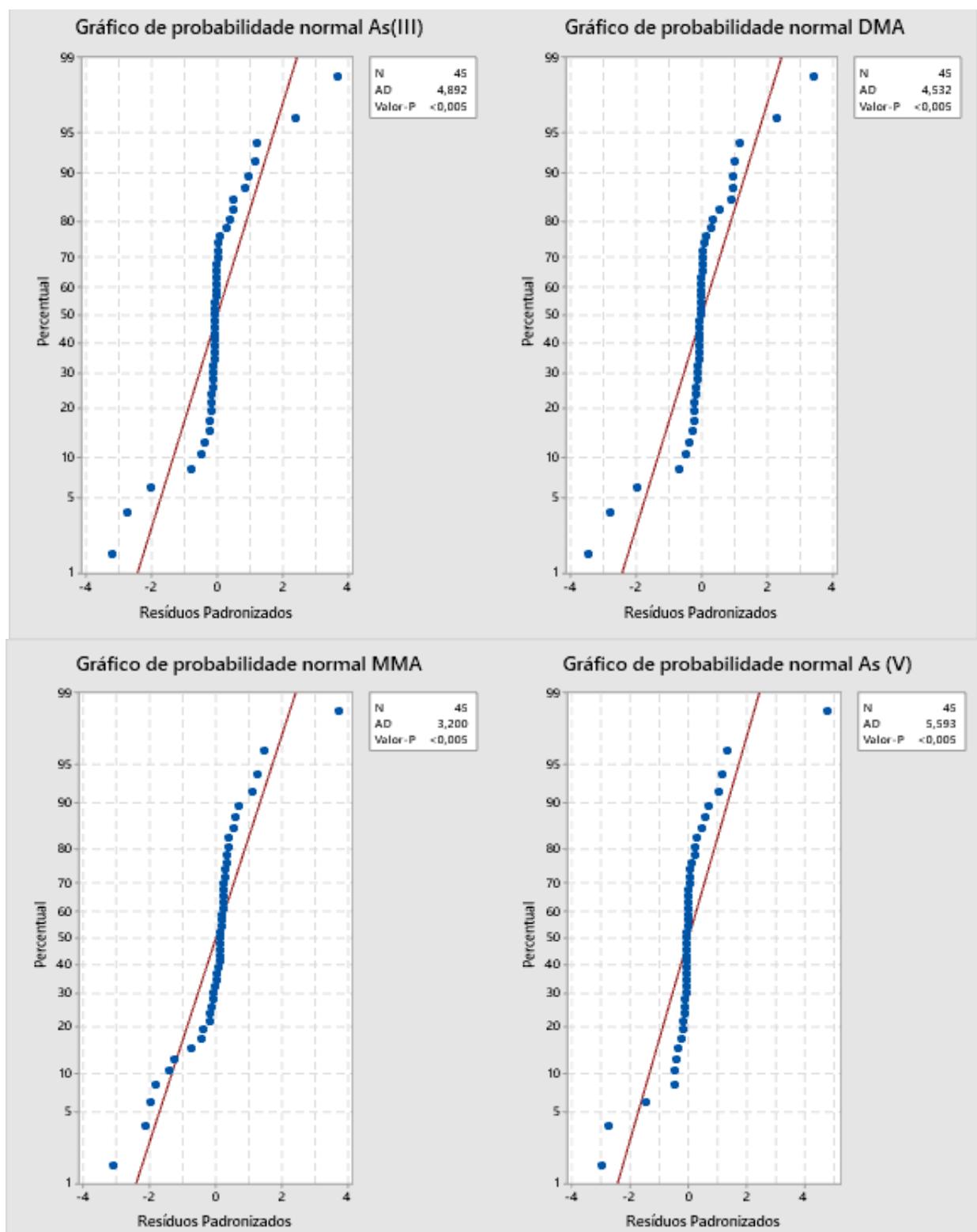
Para a construção da curva de calibração de cada uma das espécies de As, a concentração das soluções de calibração foi 0,25; 0,5; 1; 5 e 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , seguindo-se recomendações da FDA<sup>76</sup>. Foram preparadas 9 curvas de calibração, cada uma em dia diferente, para refletir de maneira mais fidedigna a rotina analítica.

Na Tabela 10 são apresentados os sinais individuais medidos para cada nível de concentração. Foi verificado se havia valores discrepantes (*outliers*) entre eles, mediante o teste estatístico de *Grubbs*. O teste estatístico de *Levene*<sup>108,109</sup> foi aplicado para verificar a homoscedasticidade dos dados, assumindo-se que na hipótese nula as variâncias dos resíduos são equivalentes e que na hipótese alternativa, pelo menos, uma variância é diferente, para um nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ). Rejeitou-se a hipótese nula, pois o valor-p calculado para os quatro analitos foi menor do que o nível de significância, ou seja, a variância dos resíduos não foi homogênea. Consequentemente, neste caso o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) não é adequado para análise de regressão dos dados.

Na Figura 11 são apresentados os gráficos de probabilidade normal dos resíduos. Observa-se nestes gráficos que o MMQO não modela adequadamente os dados, e o teste de *Anderson-Darling* (AD)<sup>108</sup> confirmou que os resíduos não seguem uma distribuição normal. No teste estatístico de *Anderson-Darling* considera-se a hipótese nula de que os dados seguem uma distribuição específica (neste caso, distribuição normal) contra a hipótese alternativa de que os dados não seguem uma distribuição específica. Como mostrado na Figura 11, o valor-p calculado para cada um dos analitos é menor do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ) e, portanto, deve-se rejeitar a hipótese nula.

**Tabela 10.** Concentração das soluções de calibração e área dos picos cromatográficos correspondentes às espécies de As, para 9 curvas de calibração.

Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As(III)	DMA	MMA	As(V)
0,25	35110	29949	34676	32880
0,25	36051	33347	34796	28296
0,25	34849	28393	35796	27551
0,25	34367	31745	34611	29002
0,25	32408	33344	34681	30198
0,25	33193	31475	34502	33400
0,25	34896	31349	35125	28034
0,25	31349	28382	35501	27313
0,25	34374	27157	34589	29924
0,5	70354	61985	71448	61800
0,5	68493	66561	70032	61283
0,5	71818	55369	70499	54927
0,5	68324	64347	69023	59812
0,5	65830	72006	69608	64827
0,5	63694	64824	70371	64927
0,5	65869	64593	69100	58917
0,5	60902	60902	68500	55527
0,5	67534	54826	69000	56956
1	131783	116801	137312	116866
1	134068	131593	137224	126984
1	119279	115727	138649	106703
1	132631	124803	137904	109585
1	132390	131177	138119	118901
1	129695	130718	139073	138150
1	129242	124291	139100	138120
1	124291	115281	136095	117151
1	137056	114548	138500	111223
5	695592	638156	696997	614025
5	684601	699200	697228	648452
5	618420	653224	686111	573285
5	669075	630787	698327	577195
5	661645	684316	699059	640388
5	650565	688422	701604	702571
5	641500	665232	685425	626228
5	665232	606231	689542	597916
5	687282	592977	695010	607975
20	2724206	2504415	2803225	2399436
20	2476740	2574553	2778040	2473285
20	2601870	2336522	2802253	2221691
20	2628687	2538714	2791165	2240561
20	2505088	2648366	2798555	2504421
20	2563183	2708946	2801340	2749924
20	2459969	2579484	2788142	2497913
20	2579484	2372786	2785010	2327366
20	2673906	2416044	2815695	2392428

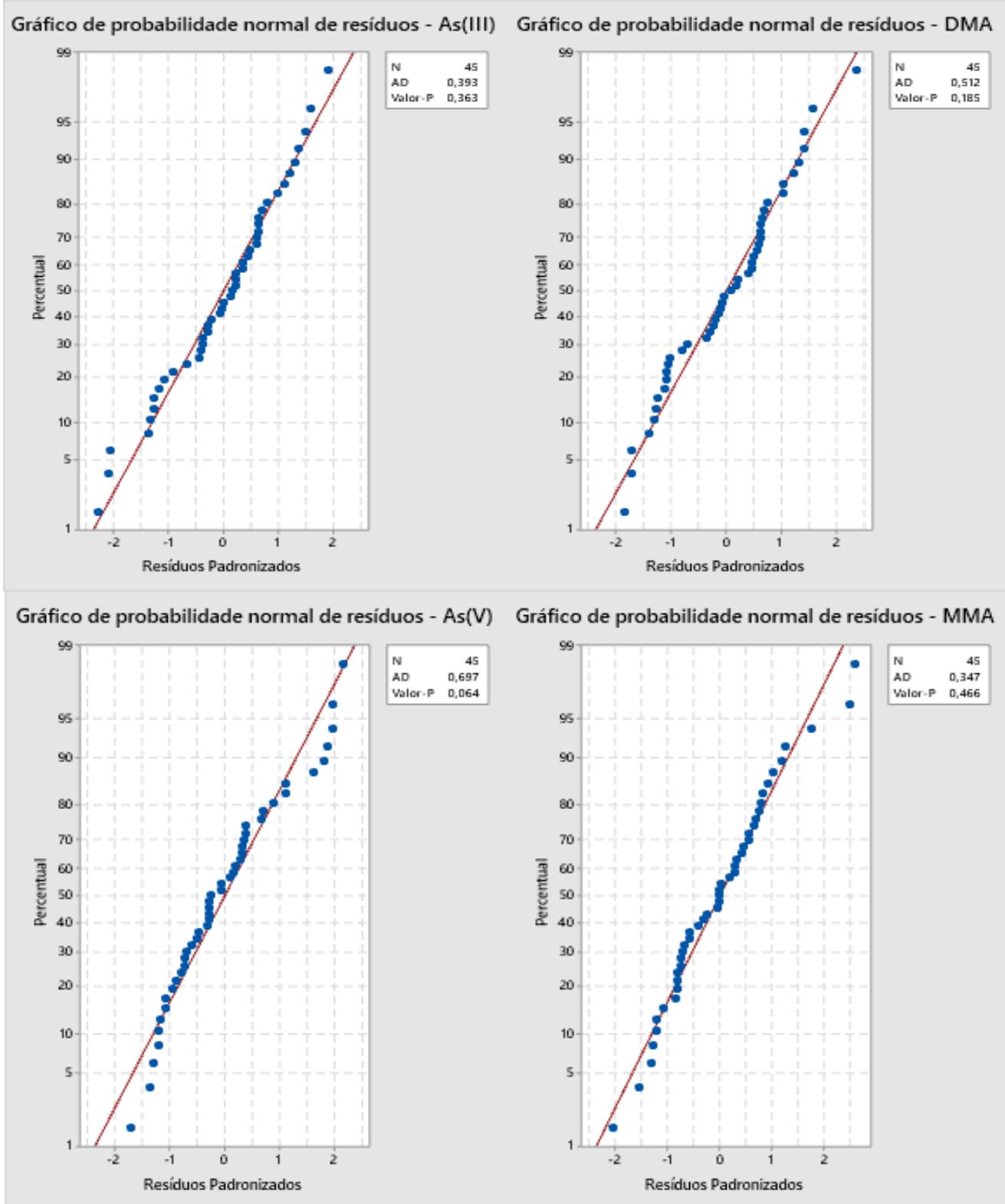


**Figura 11.** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para as curvas de calibração correspondentes aos analitos As(III), DMA, MMA e As(V), de acordo com o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO).

Considerando-se, então, que não havia homogeneidade das variâncias em toda extensão da curva de calibração, assumiu-se a heterocedasticidade dos dados e aplicou-se o método dos mínimos quadrados ponderados (MMQP). Para aplicação deste método realizou-se a regressão ponderada, atribuindo-se um fator de ponderação (peso). No presente trabalho utilizou-se o inverso da concentração elevado ao quadrado ( $1/x^2$ , sendo  $x$  a concentração), para cada ponto da curva de calibração. Este fator de ponderação é o proposto pelo método FDA,<sup>76</sup> para a curva de calibração.

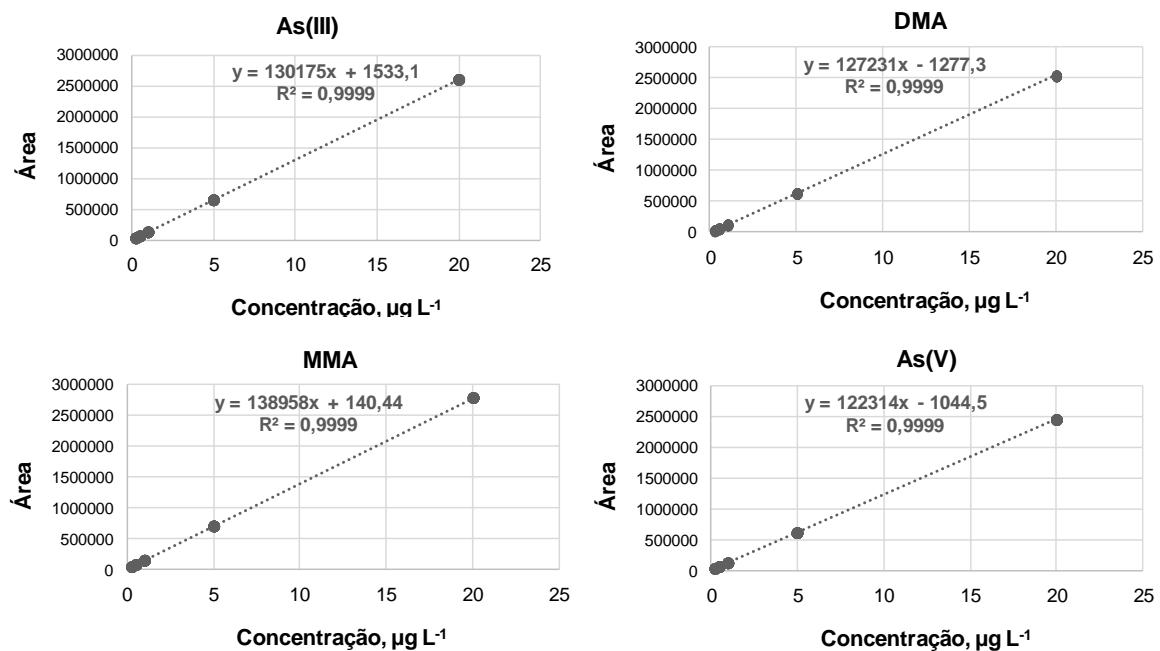
Na Figura 12 são apresentados os gráficos de probabilidade normal de resíduos para os analitos, considerando-se o fator de ponderação acima descrito. Observa-se nos gráficos da Figura 12 que este fator de ponderação modela adequadamente os dados. Além disto, o teste de *Anderson-Darling* confirmou que os resíduos possuem distribuição normal. Considerando-se a hipótese nula de que os dados seguem uma distribuição específica (distribuição normal no presente caso) contra a hipótese alternativa de que os dados não seguem uma distribuição específica e uma vez que o valor-p calculado foi maior do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ), a hipótese nula foi aceita.

Aplicou-se também o teste estatístico de *Durbin-Watson* (D),<sup>108</sup> mediante o qual é possível verificar se os resíduos eram independentes entre si, para cada conjunto de dados correspondentes a cada analito (As(III), DMA, MMA e As(V)). De acordo com este teste, os valores de D encontrados para As(III), DMA, MMA e As(V) foram 1,73; 1,58; 1,76 e 1,51, respectivamente. Conforme o manual do MAPA,<sup>108</sup> o critério de aceitação para independência dos resíduos é  $D \geq 1,5$ . Portanto, os resultados encontrados estão em conformidade com o critério estabelecido.



**Figura 12.** Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para as curvas de calibração correspondentes aos analitos As(III), DMA, MMA e As(V), considerando o fator de ponderação  $1/x^2$ , de acordo com o método dos mínimos quadrados ponderados (MMQP).

Na Figura 13 são apresentados os gráficos de regressão linear ponderada, para os quais foram computadas as médias das áreas dos picos correspondentes a cada nível de concentração citado na Tabela 10 e o fator de ponderação  $1/x^2$ , onde  $x$  é a concentração. Observa-se que para os quatro analitos o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) calculado foi 0,9999, considerado adequado para o presente método.



**Figura 13.** Curvas de regressão linear ponderada para os analitos.

#### 5.2.3. Limites de Detecção e Quantificação

Os dados obtidos no estudo da linearidade foram utilizados para estimar o LD e LQ do método, seguindo-se as orientações do documento DOQ-CGCRE-008<sup>107</sup> do INMETRO. Assim, o LD e LQ foram estimados pelas Equações (1) e (2). A área do pico correspondente ao menor nível de concentração da curva de calibração foi considerada porque sinal do branco era em torno de zero.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{b} \times FD \quad (\text{Equação 1})$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{b} \times FD \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

s: desvio padrão do sinal analítico (área do pico) correspondente ao menor nível de concentração da curva de calibração;

b: coeficiente angular na equação de regressão linear;

FD: fator de diluição da amostra.

Na Tabela 11 são apresentados os valores das áreas dos picos correspondentes a 0,25 µg L<sup>-1</sup> de cada analito, o menor ponto da curva de calibração, bem como os valores da média e do desvio padrão das medidas das 9 replicatas. Os valores de ASDL (*Analytical Solution Detection Limit*) e ASQL (*Analytical Solution Quantitation Limit*) citados na Tabela 11 correspondem ao LD e LQ, respectivamente, para o analito na solução analisada. No cálculo do LD e LQ do método, expressos em massa, a diluição em que a amostra foi submetida e a massa de amostra analisada foram consideradas.

**Tabela 11.** Área dos picos cromatográficos correspondentes a 0,25 µg L<sup>-1</sup> de cada espécie, média e desvio padrão das nove medições e demais figuras de mérito.

Replicatas	Área Integrada			
	As(III)	DMA	MMA	As(V)
1	35110	29949	34676	32880
2	36051	33347	34796	28296
3	34849	28393	35796	27551
4	34367	31745	34611	29002
5	32408	33344	34681	30198
6	33193	31475	34502	33400
7	34896	31349	35125	28034
8	31349	28382	35501	27313
9	34374	27157	34589	29924
Média	34066	30571	34919	29622
Desvio padrão	1475,2	2229,7	455,3	2224,7
Coeficiente angular <sup>a</sup>	130175	127231	138958	122314
ASDL (µg L <sup>-1</sup> )	0,0374	0,0578	0,0108	0,0600
ASQL (µg L <sup>-1</sup> )	0,113	0,175	0,033	0,182
LD (µg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	1,87	2,89	0,54	3,00
LQ (µg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	5,65	8,75	1,65	9,10

<sup>a</sup>: informado na Figura 13; <sup>b</sup>: considerando-se o fator de diluição de 50 vezes e 1,0 g de amostra de arroz.

#### 5.2.4. Recuperação do Analito, Repetitividade e Reprodutibilidade Intralaboratorial

Os ensaios de recuperação do analito, de repetitividade e reprodutibilidade intralaboratorial do método foram conduzidos mediante análise de uma amostra de arroz branco polido com baixa concentração de As, a qual foi denominada “amostra branca”, previamente moída e homogeneizada (conforme item 4.4.2). Como é difícil obter uma

amostra de arroz isenta de As, utilizou-se, então, uma amostra com baixa concentração das espécies de As e procedeu-se à análise de especiação de As. Seis réplicas dessa amostra foram fortificadas para obter dois níveis diferentes de concentração das quatro espécies de As:  $40 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ . A adição dos analitos ( $40 \mu\text{L}$  e  $200 \mu\text{L}$  de solução com  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), DMA, MMA e As(V)) às replicatas da amostra foram realizada antes da etapa de extração (descrita no item 4.4.3). Os resultados obtidos na análise dessas replicatas foram utilizados para avaliação da recuperação e repetitividade. Para avaliação da reproduzibilidade intralaboratorial repetiu-se este mesmo procedimento quatro vezes, em dias distintos; no 1º, 2º e 3º dia o analista foi o mesmo e no 4º dia um analista diferente conduziu a análise.

Nas Tabelas 12-15 são citados os resultados encontrados, em relação à recuperação dos analitos, repetitividade ( $r$ ) e reproduzibilidade intralaboratorial ( $R$ ), juntamente com o desvio padrão relativo da repetitividade ( $\text{RSD}_r$ ) e valor de HORRAT, o qual é calculado por meio da Equação 3.

O desvio padrão relativo teórico ( $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$ ) para cada nível de concentração foi calculado mediante a Equação 4.<sup>108,107</sup>

$$\text{HORRAT} = \frac{\text{RSD}}{\text{PDPR}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{RSD}_{\text{Horwitz}} = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,

C: concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )  $\times 10^{-9}$

RSD: desvio padrão relativo experimental

PDPR: é o desvio padrão relativo predito, calculado pela Equação 5

$$\text{PDPR} = 2C^{-0,15} \quad (\text{Equação 5})$$

Os valores do  $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$  e PDPR calculados são citados na Tabela 16 e os critérios de aceitação dos resultados nos estudos de precisão (repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial) e recuperação, definidos no Manual do MAPA,<sup>108</sup> estão resumidos na Tabela 17. Como mostrado nesta tabela, os resultados experimentais apresentados nas Tabelas 12-15, para recuperação média, desvio padrão relativo em condições de repetitividade ( $\text{RSD}_r$ ), reproduzibilidade intralaboratorial ( $\text{RSD}_R$ ) e os valores de HORRAT, para os dois níveis de fortificação, satisfazem os critérios de aceitação estabelecidos.

**Tabela 12.** Recuperação, repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial para o As(III).

Replicatas	Amostra Fortificada, 40 µg kg <sup>-1</sup> de As(III)				Amostra Fortificada, 200 µg kg <sup>-1</sup> de As(III)			
	Dias da Medição				Dias da Medição			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	37,3	37,7	38,5	35,1	187,6	167,2	186,5	187,1
2	36,4	35,4	36,9	35,6	178,2	170,6	181,7	185,4
3	37,2	37,8	33,7	35,5	188,1	183,5	169,4	185,2
4	41,4	36,0	36,2	36,1	179,6	158,6	184,5	188,6
5	39,0	37,2	36,0	36,6	193,8	176,9	182,0	189,9
6	38,2	34,2	34,4	35,8	191,0	180,2	177,6	184,6
<b>Repetitividade</b>	Concentração Média (µg kg <sup>-1</sup> )	38,3	36,4	36,0	35,8	186,4	172,8	180,3
	Recuperação Média (%)	96%	91%	90%	89%	93%	86%	90%
	Desvio padrão	1,79	1,44	1,70	0,50	6,23	9,21	6,13
	RSD <sub>r</sub>	5%	4%	5%	1%	3%	5%	3%
	Valor de HORRAT <sub>r</sub>	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,003	0,002
<b>Reprodutibilidade Intralaboratorial</b>	Concentração Média (µg kg <sup>-1</sup> )		36,6				181,6	
	Recuperação Média (%)		91%				91%	
	Desvio padrão		1,69				8,34	
	RSD <sub>R</sub>		5%				5%	
	Valor de HORRAT <sub>R</sub>		0,0018				0,0023	

**Tabela 13.** Recuperação, repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial para o DMA.

Replicatas	Amostra Fortificada, 40 µg kg <sup>-1</sup> de DMA				Amostra Fortificada, 200 µg kg <sup>-1</sup> de DMA			
	Dias da Medição				Dias da Medição			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	36,9	38,3	39,0	36,9	189,8	172,5	185,4	194,3
2	35,1	35,9	37,7	37,4	176,6	177,6	189,0	190,2
3	37,1	38,7	35,4	36,2	186,3	190,1	175,4	190,3
4	39,4	36,7	37,1	36,5	178,0	164,6	195,5	191,6
5	38,3	38,2	37,4	37,5	175,2	184,6	178,1	193,1
6	37,5	35,7	35,9	37,0	188,9	188,4	134,7	191,1
<b>Repetitividade</b>	Concentração Média (µg kg <sup>-1</sup> )	37,4	37,2	37,1	36,9	182,5	179,7	176,3
	Recuperação Média (%)	93%	93%	93%	92%	91%	90%	88%
	Desvio padrão	1,43	1,31	1,29	0,51	6,60	9,94	21,65
	RSD <sub>r</sub>	4%	4%	3%	1%	4%	6%	12%
	HORRAT <sub>r</sub>	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,006
<b>Reprodutibilidade Intralaboratorial</b>	Concentração Média (µg kg <sup>-1</sup> )		37,2				182,6	
	Recuperação Média (%)		93%				91%	
	Desvio padrão		1,13				12,96	
	RSD <sub>R</sub>		3%				7%	
	Valor de HORRAT <sub>R</sub>		0,0012				0,0035	

**Tabela 14.** Recuperação, repetitividade e reprodutibilidade intralaboratorial para o MMA.

Replicatas	Amostra Fortificada, 40 µg kg <sup>-1</sup> de MMA				Amostra Fortificada, 200 µg kg <sup>-1</sup> de MMA				
	Dias da Medição				Dias da Medição				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
1	37,3	39,7	40,6	38,7	194,7	178,4	205,1	198,7	
2	36,2	37,0	39,9	39,2	183,1	183,2	195,7	196,2	
3	37,9	39,6	38,2	39,5	192,4	197,2	174,1	195,4	
4	38,6	37,4	39,2	39,4	180,8	168,1	153,6	196,9	
5	39,2	39,0	39,4	39,4	197,1	190,0	195,2	200,1	
6	36,4	40,4	38,0	39,4	195,1	192,3	198,1	197,6	
<b>Repetitividade</b>	Concentração Média (µgkg <sup>-1</sup> )	37,6	38,9	39,2	39,3	190,5	184,9	187,0	197,5
	Recuperação Média (%)	94%	97%	98%	98%	95%	92%	93%	99%
	Desvio padrão	1,20	1,35	1,01	0,30	6,85	10,57	19,38	1,73
	RSD <sub>r</sub>	3%	3%	3%	1%	4%	6%	10%	1%
	HORRAT <sub>r</sub>	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,005	0,001
<b>Reprodutibilidade Intralaboratorial</b>	Concentração Média (µg kg <sup>-1</sup> )		38,7				190,0		
	Recuperação Média (%)		97%				95%		
	Desvio padrão		1,19				11,86		
	RSD <sub>R</sub>		3%				6%		
	HORRAT <sub>R</sub>		0,0012				0,0031		

**Tabela 15.** Recuperação, repetitividade e reprodutibilidade intralaboratorial para o As(V).

Replicatas	Amostra Fortificada, 40 µg kg <sup>-1</sup> de As(V)				Amostra Fortificada, 200 µg kg <sup>-1</sup> de As(V)				
	Dias da Medição				Dias da Medição				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
1	33,7	40,0	32,9	40,0	195,9	182,0	210,3	201,4	
2	31,5	40,4	40,8	42,3	181,6	185,1	196,5	203,9	
3	36,9	42,0	39,4	42,0	190,1	199,0	205,3	200,0	
4	37,9	40,5	40,1	40,3	183,6	173,6	200,5	196,9	
5	40,0	38,6	41,0	43,0	199,4	194,9	199,0	203,0	
6	39,7	37,4	39,1	42,7	192,0	200,8	200,4	198,4	
<b>Repetitividade</b>	Concentração Média (µg kg <sup>-1</sup> )	36,6	39,8	38,9	41,7	190,4	189,2	202,0	200,6
	Recuperação Média (%)	92%	100%	97%	104%	95%	95%	101%	100%
	Desvio padrão	3,41	1,63	3,04	1,25	6,87	10,73	4,98	2,70
	RSD <sub>r</sub>	9%	4%	8%	3%	4%	6%	2%	1%
	HORRAT <sub>r</sub>	0,004	0,002	0,003	0,001	0,002	0,003	0,001	0,001
<b>Reprodutibilidade Intralaboratorial</b>	Concentração Média (µg kg <sup>-1</sup> )		39,3				195,6		
	Recuperação Média (%)		98%				98%		
	Desvio padrão		2,99				8,78		
	RSD <sub>R</sub>		8%				4%		
	HORRAT <sub>R</sub>		0,0030				0,0022		

**Tabela 16.** Desvio padrão relativo teórico ( $RSD_{Horwitz}$ ) e desvio padrão relativo predito (PDPR) para os dois níveis de fortificação.

Parâmetro	Nível de Fortificação	
	$40 \mu\text{g kg}^{-1}$	$200 \mu\text{g kg}^{-1}$
$RSD_{Horwitz}$ (%)	25,97	20,39
$2/3 \times RSD_{Horwitz}$ (%)	17,32	13,59
PDPR	25,75	20,22

**Tabela 17.** Critérios de aceitação para precisão e recuperação; C: concentração.

Precisão		
Repetitividade	$RSD_r < 2/3 \times RSD_{Horwitz}$	$HORRAT_r < 1$
Reprodutibilidade Intralaboratorial	$RSD_R < RSD_{Horwitz}$	$HORRAT_R < 1$
Recuperação		
$C \leq 1 \mu\text{g kg}^{-1}$		50 % a 120 %
$1 \mu\text{g kg}^{-1} < C < 10 \mu\text{g kg}^{-1}$		70 % a 110 %
$C \geq 10 \mu\text{g kg}^{-1}$		80% a 110 %

### 5.2.5. Exatidão

Além dos estudos de recuperação do analito adicionado a uma amostra de arroz (“amostra branca”), a exatidão do método também foi avaliada através da análise de MRCs (vide item 4.4.1), sendo os resultados da análise apresentados na Tabela 18. De acordo com os critérios de aceitação listados na Tabela 17, os valores de recuperação (concordância entre os valores encontrados e os certificados) atendem aos critérios definidos e, assim, conclui-se que o método de especiação de As em arroz é exato.

**Tabela 18.** Resultados da análise dos materiais de referência certificados.

Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Material de Referência Certificado							
	NIST 1568b (n = 7)			NMIIJ 7532-a (n = 5)		ERM-BC211 (n = 3)		
	Analito			Analito		Analito		
Certificada	iAs <sup>a</sup>	DMA	MMA <sup>b</sup>	iAs <sup>a</sup>	DMA	iAs <sup>a</sup>	DMA	
Encontrada	92±10	180±12	11,6±3,5	298±8	18,6±0,8	124±11	119±13	
RSD <sup>c</sup> (%)	3%	1%	6%	1%	1%	9 %	0,3 %	
Recuperação Média (%)	106%	94%	93%	88%	84%	87%	97%	

<sup>a</sup>: soma das espécies As(III) e As(V); <sup>b</sup>: concentração não certificada nos CRMs NMIIJ 7532-a e ERM-BC211; <sup>c</sup>: desvio padrão relativo

### 5.2.6. Robustez

Para avaliação da robustez do método foi aplicado o teste de Youden.<sup>108,107</sup> Desse modo, foram realizados 8 ensaios em duplicata, com 7 fatores (Tabela 19), para determinar se o efeito de pequenas variações do método são significativas. Na Tabela 20 são apresentadas as combinações de variação destes fatores, sendo os ensaios executados em ordem aleatória. Na avaliação da robustez foi utilizada a mesma “amostra branca” analisada nos ensaios de precisão e recuperação, sendo agora fortificada de modo que a concentração de cada espécie de As fosse 100 µg kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 19.** Variações do método para avaliação da robustez segundo o teste de Youden.

Fator	Descrição	Fator	Descrição
A	Temperatura de extração - 95°C	a	Temperatura de extração - 90°C
B	Tempo de extração - 90 min.	b	Tempo de extração - 80 min
C	Massa de amostra - 1 g	c	Massa de amostra - 1,2 g
D	pH da fase móvel - 6	d	pH da fase móvel - 6,5
E	Volume de HNO <sub>3</sub> - (5 + 5) mL	e	Volume de HNO <sub>3</sub> - 10 mL
F	Filtração com membrana 0,45 µm	f	Sem filtração
G	HNO <sub>3</sub> 0,28 mol L <sup>-1</sup>	g	HNO <sub>3</sub> 0,35 mol L <sup>-1</sup>

**Tabela 20.** Combinação das variações estudadas no teste de Youden.

Fatores	Combinação para os Ensaios							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A/a	A	A	A	A	a	a	a	a
B/b	B	B	b	b	B	B	b	b
C/c	C	c	C	c	C	c	C	c
D/d	D	D	d	d	d	d	D	D
E/e	E	e	E	e	e	E	e	E
F/f	F	f	f	F	F	f	f	F
G/g	G	g	g	G	g	G	G	g
<b>Resultado Observado</b>	S	T	U	V	W	X	Y	Z

O valor dos efeitos de variação de um fator é calculado subtraindo-se os quatro valores correspondentes às letras maiúsculas dos quatro valores correspondentes às letras minúsculas, conforme o exemplo do efeito C/c, calculado por meio da Equação 6.

$$\text{Efeito C/c} = \left( \frac{S+U+W+Y}{4} \right) - \left( \frac{T+V+X+Z}{4} \right) \quad (\text{Equação 6})$$

A variância global para todos os efeitos foi calculada de acordo com a Equação 7.

$$S^2 = \frac{(v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + v_3 s_3^2 + v_4 s_4^2 + v_5 s_5^2 + v_6 s_6^2 + v_7 s_7^2 + v_8 s_8^2)}{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5 + v_6 + v_7 + v_8} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

$v_i = n_{i-1}$ , número de graus de liberdade;

$s_i^2$  = estimativa da variância do i-ésimo ensaio.

O erro padrão do efeito foi calculado conforme a Equação 8.

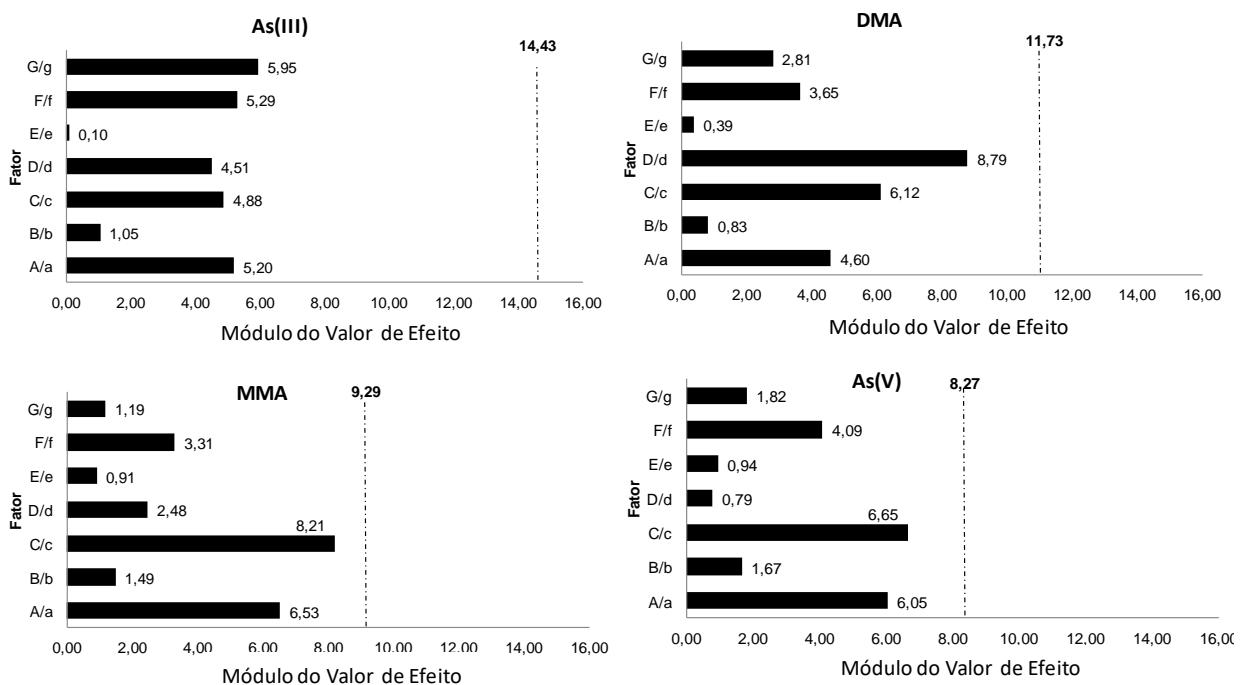
$$\text{Erro padrão} = \frac{\sqrt{s^2}}{2} \quad (\text{Equação 8})$$

Na Tabela 21 estão apresentados os resultados das combinações no teste de Youden, a variância global e o erro máximo aceitável, e na Figura 14 os gráficos do valor do efeito para cada um dos fatores listados na Tabela 20, os quais foram plotados a partir dos valores calculados por meio da Equação 6. Nos gráficos foi traçada a linha de significância dos efeitos, linha esta que indica o erro máximo aceitável. Observando-se a Figura 14, verifica-se que o valor dos efeitos de cada fator é inferior ao erro máximo aceitável para os quatro analitos. Sendo assim, o método mostrou-se insensível a pequenas variações e, portanto, pode ser considerado robusto.

**Tabela 21.** Resultados do teste de Youden na avaliação da robustez do método.

Resultado Observado	As(III)		DMA		MMA		As(V)	
	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$s^2$						
S	102,53	59,6	98,07	33,8	100,65	4,59	103,95	20,6
T	98,21	2,2	91,50	0,25	88,86	1,16	92,33	10,5
U	97,63	167,4	105,19	32,8	97,15	8,66	95,58	1,03
V	91,99	668,6	100,30	579,0	94,35	415,9	95,79	299,2
W	98,67	195,8	105,47	78,11	96,32	0,87	96,25	0,11
X	82,65	0,01	92,49	0,04	85,09	20,9	86,37	27,6
Y	90,89	1,86	89,38	0,05	90,24	1,67	93,09	0,01
Z	97,34	1,54	89,32	0,07	83,24	0,49	87,77	0,68
Variância global ( $s^2$ )	156,73		103,45		64,91		51,40	
Erro Padrão	6,26		5,09		4,03		3,58	
Erro Padrão x 2,306 <sup>a</sup>	14,43		11,73		9,29		8,27	

<sup>a</sup>: erro máximo aceitável para 8 graus de liberdade e nível de confiança de 95%, segundo a distribuição t-Student



**Figura 14.** Valores dos efeitos em cada um dos fatores estudados para os analitos As(III), DMA, MMA e As(V). Os valores informados acima das linhas verticais tracejadas indicam o erro máximo aceitável.

### 5.2.7. Incerteza de Medição

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM)<sup>106</sup>, a incerteza de medição é um parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas.

Para estimar a incerteza do presente método, adotou-se os procedimentos descritos no Guia Eurachem/CITAC e no Manual do MAPA<sup>108</sup>. A Equação 9 é a equação geral de medição do mensurando.

$$C(\mu\text{g kg}^{-1}) = \frac{L \cdot V}{m} + C_{r\&R} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

L é o sinal do analito na solução da amostra, previsto pela curva de calibração;

V é o volume da diluição final que a amostra é submetida;

m é a massa de amostra e

$C_{r\&R}$  é a incerteza encontrada nos estudos de repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial.

Realizou-se a estimativa da incerteza de medição para cada uma das espécies de As estudadas, em dois níveis de concentração (40 e 200  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). Para isto considerou-se as principais fontes de incerteza associadas a cada variável da equação de medida do

mensurando (Equação 9). As planilhas de cálculo utilizadas para estimativa da incerteza de medição do método constam no Apêndice A da presente dissertação. Na Tabela 22 são apresentadas as incertezas estimadas, calculadas por meio das planilhas mencionadas, para os dois níveis de concentração dos analitos.

**Tabela 22.** Estimativa da incerteza expandida do método.

	As(III)		DMA		MMA		As(V)	
C ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	40	200	40	200	40	200	40	200
Incerteza $U_{\text{exp}}$ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	6,24	11,47	7,66	12,04	3,00	12,04	5,28	11,94
Incerteza $U_{\text{exp}}$ relativa (%)	16,2	6,1	19,6	6,6	7,8	6,3	13,5	6,1

Para verificar se a incerteza estimada atendia aos critérios de aceitação propostos no Manual do MAPA,<sup>108</sup> para contaminantes inorgânicos em alimentos, calculou-se a incerteza de medição padrão máxima por meio da Equação 10.

$$U_f = \sqrt{\left(\frac{LD}{2}\right)^2 + (\alpha C)^2} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde,

$U_f$ : incerteza de medição padrão máxima (em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ );

LD: limite de detecção do método ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ );

C: concentração avaliada ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) e

$\alpha$ : fator numérico cuja utilização depende de C.

Os valores de  $\alpha$  utilizados na Equação 10 são listados na Tabela 23.

**Tabela 23.** Relação dos valores de  $\alpha$  utilizados no cálculo da incerteza de medição através da Equação 10.

Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	$\alpha$
$\leq 50$	0,2
51 a 500	0,18
501 a 1.000	0,15
1.001 a 10.000	0,12
>10.000	0,1

Fonte: Manual do MAPA<sup>108</sup>

Substituindo-se na Equação 10 os valores dos LDs calculados no item 5.2.3 e os valores de  $\alpha$  listados na Tabela 23, foram encontrados os valores da incerteza padrão máxima aceitável para cada um dos analitos, de acordo com os dois níveis de concentração avaliados, os quais são apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24.** Incerteza padrão máxima aceitável para cada analito, de acordo com o nível de concentração.

	As(III)	DMA	MMA	As(V)	As(III)	DMA	MMA	As (V)
LD ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	1,87	2,89	0,54	3,00	1,87	2,89	0,54	3,00
C ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	40	40	40	40	200	200	200	200
$\alpha$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,18	0,18	0,18	0,18
U <sub>f</sub> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	8,05	8,13	8,00	8,14	36,01	36,03	36,00	36,03

Assim sendo, comparando-se os valores da incerteza expandida estimados (Tabela 22) com os da incerteza padrão máxima aceitável (Tabela 24), verifica-se que os valores da incerteza estimada são inferiores aos valores máximos de incerteza admitidos. Desta forma, a incerteza do método está em acordo com os critérios de aceitação estabelecidos pelo MAPA.

### 5.3. Análise de Especiação Química de As em Amostras de Arroz

Após a validação do método, o mesmo foi aplicado na determinação da concentração das espécies de As (As(III), DMA, MMA e As(V)) em 640 amostras de arroz produzido em diferentes mesorregiões do estado do RS. O número de amostras de arroz por subgrupo (branco polido, parboilizado polido e integral) e região de produção foi informado no item 4.4 e o procedimento de extração no item 4.4.3.

Para o controle de qualidade, em cada batelada de amostras analisadas foi paralelamente analisada em duplicata uma amostra de arroz fortificada e/ou um MRC. Para aceitação dos resultados, foram seguidos os critérios citados na Tabela 17. Os resultados individuais para cada amostra analisada constam no Apêndice B da presente dissertação. Nas Tabelas 25, 26 e 27 são apresentados a média, mediana e o desvio padrão calculados e a faixa de concentração encontrada (mínima e máxima) das espécies de As, por mesorregião produtora e subgrupo de arroz. Nestas tabelas pode-se observar que a concentração média de iAs é inferior a 200  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e atende às legislações internacionais vigentes. Também é possível perceber que a concentração de MMA é baixa ou a espécie não é detectada.

**Tabela 25.** Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração das espécies de As em arroz polido branco, produzido em diferentes mesorregiões do RS (n = 389). A concentração é expressa em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

		Campanha	Central	Front. Oeste	Plan. Cost. In.	Sul	Todas as Amostras*
<b>As(III)</b>	Média	67,8	59,5	53,0	59,4	53,4	58,2
	Mediana	67,8	60,7	53,4	58,1	50,7	58,3
	Desv. Padr.	9,9	13,7	13,4	8,0	11,3	12,8
	Faixa	35,3 - 90,6	31,4 - 98,8	12,7 - 87,8	43,7 - 86,2	39,8 - 99,7	12,7 - 99,7
<b>DMA</b>	Média	83,3	64,4	43,7	73,2	55,2	62,3
	Mediana	83,3	45,9	42,9	59,0	49,4	54,8
	Desv. Padr.	18,5	50,0	17,0	34,4	18,3	32,2
	Faixa	45,4 - 168,0	28,0 - 219,9	3,2 - 114,1	41,1 - 175,3	27,1 - 119,6	3,2 - 219,9
<b>MMA</b>	Média	2,4	2,0	2,0	2,4	1,7	2,2
	Mediana	2,3	1,2	1,5	2,4	1,8	2,0
	Desv. Padr.	0,8	1,1	2,1	0,6	0,5	1,2
	Faixa	<0,54 - 4,3	<0,54 - 5,4	<0,54 - 13,7	<0,54 - 4,5	<0,54 - 2,7	<0,54 - 13,7
<b>As(V)</b>	Média	5,0	4,9	4,3	4,5	4,3	4,6
	Mediana	4,8	4,8	4,0	4,2	4,2	4,3
	Desv. Padr.	1,2	1,1	0,9	1,2	1,3	1,2
	Faixa	<3,00 - 8,4	<3,00 - 7,3	<3,00 - 7,5	<3,00 - 8,0	<3,00 - 9,5	<3,00 - 9,5
<b>iAs</b>	Média	71,1	63,0	54,9	63,2	56,4	61,1
	Mediana	70,6	64,5	55,4	61,7	54,2	61,0
	Desv. Padr.	11,1	14,6	13,5	8,5	11,1	13,5
	Faixa	35,3 - 93,9	31,4 - 105,5	12,7 - 91,8	45,8 - 91,3	40,3 - 99,7	12,7 - 105,5
<b>tAs</b>	Média	171,7	154,7	99,8	143,2	115,8	131,6
	Mediana	170,1	138,5	105,1	125,8	104,9	123,3
	Desv. Padr	26,8	56,8	31,8	48,8	34,7	47,6
	Faixa	83,6 - 240,2	55,1 - 306,0	15,9 - 175,5	95,4 - 281,6	70,1 - 191,4	15,9 - 306,0

iAs: As(III) + As(V); tAs: arsênio total; \* 389 amostras de arroz polido branco

**Tabela 26.** Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração das espécies de As em arroz parboilizado polido, produzido em diferentes mesorregiões do RS (n = 175). A concentração é expressa em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

		Campanha	Central	Front. Oeste	Plan. Cost. In.	Sul	Todas as Amostras*
As(III)	Média	74,9	75,4	64,4	68,3	76,5	71,1
	Mediana	75,0	75,7	65,1	70,3	75,5	72,3
	Desv. Padr.	9,1	7,7	11,5	6,8	7,4	8,9
	Faixa	54,2 - 99,9	67,6 - 82,9	47,6 - 84,3	50,9 - 80,2	64,9 - 85,5	47,6 - 99,9
DMA	Média	63,9	62,0	44,5	46,3	64,8	54,1
	Mediana	66,7	72,3	36,1	43,6	65,9	47,4
	Desv. Padr.	14,5	21,2	19,4	10,2	15,6	15,7
	Faixa	28,6 - 97,3	37,6 - 76,2	26,8 - 78,3	32,4 - 79,3	36,2 - 79,1	26,8 - 97,3
MMA	Média	3,1	3,0	2,1	2,5	3,1	2,7
	Mediana	3,2	3,6	1,7	2,4	3,2	2,7
	Desv. Padr.	0,7	1,1	0,9	0,6	0,6	0,7
	Faixa	1,3 - 45	1,8 - 3,7	1,2 - 4,0	1,5 - 4,2	2,1 - 4,0	1,2 - 4,5
As(V)	Média	15,0	12,6	14,5	15,3	12,9	15,0
	Mediana	15,0	12,3	14,1	15,1	12,0	15,0
	Desv. Padr.	3,5	5,7	3,6	2,7	3,3	3,2
	Faixa	8,9 - 22,7	7,1 - 18,5	10,2 - 23,1	8,8 - 26,9	9,4 - 18,1	7,1 - 26,9
iAs	Média	90,0	88,1	78,9	83,7	89,4	86,2
	Mediana	89,5	88,0	77,2	85,1	92,1	87,3
	Desv. Padr.	8,9	2,0	12,8	7,3	6,7	9,0
	Faixa	68,3 - 112,5	86,1 - 90,1	62,2 - 100,1	64,0 - 96,3	78,3 - 96,1	62,2 - 112,5
tAs	Média	179,0	163,1	134,1	137,8	160,7	155,3
	Mediana	186,5	137,7	136,0	136,0	165,8	143,0
	Desv. Padr.	29,4	48,1	26,1	9,9	35,7	30,0
	Faixa	121,0 - 224,4	133,1 - 218,6	94,5 - 189,0	125,3 - 177,4	115,4 - 199,6	94,5 - 224,4

iAs: As(III) + As(V); tAs: Arsênio total; \* 175 amostras de arroz parboilizado polido

**Tabela 27.** Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração das espécies de As em arroz integral, produzido em diferentes mesorregiões do RS (n = 76). A concentração é expressa em  $\mu\text{g kg}^{-1}$

		Campanha	Front. Oeste	Planíc. Cost. Int.	Todas as Amostras*
As(III)	Média	74,3	59,7	64,9	67,7
	Mediana	77,7	60,3	59,3	63,9
	Desvio Padrão	6,0	18,0	13,3	12,4
	Faixa	60,8 - 81,4	41,5 - 77,4	43,0 - 104,2	41,5 - 104,2
DMA	Média	70,9	31,1	44,1	51,9
	Mediana	72,7	38,5	41	44,8
	Desvio Padrão	4,3	15,4	10,5	15,8
	Faixa	60,4 - 77,1	13,4 - 41,4	31,3 - 101,8	13,4 - 101,8
MMA	Média	3,8	0,7	2,4	2,8
	Mediana	3,7	0,5	2,1	2,4
	Desvio Padrão	0,5	0,4	2,2	2,0
	Faixa	2,7 - 5,0	<0,54 - 1,2	<0,54 - 17,1	<0,54 - 17,1
As(V)	Média	20,8	7,5	16,2	17,1
	Mediana	18,4	5,9	18,3	18,1
	Desvio Padrão	6,5	4,8	6,0	6,8
	Faixa	14,6 - 42,0	3,6 - 12,9	5,4 - 24,8	3,6 - 42,0
iAs	Média	95,2	67,2	81,1	84,9
	Mediana	96,2	73,2	78,6	82,4
	Desvio Padrão	5,2	19,8	9,4	11,4
	Faixa	86,4 - 109,0	45,1 - 83,3	59,2 - 115,1	45,1 - 115,1
tAs	Média	200,4	123,3	147,1	162,5
	Mediana	201,1	152,9	138,6	153,1
	Desvio Padrão	13,9	51,6	21,1	32,7
	Faixa	156,2 - 218,0	63,7 - 153,4	126,0 - 220,9	63,7 - 220,9

iAs: As(III) + As(V); tAs: Arsênio total; \* 76 amostras de arroz integral

Em seguida, avaliou-se a eficiência de extração das espécies de As, comparando-se o somatório das concentrações das espécies (encontradas na análise de especiação química) com o tAs determinado mediante decomposição da amostra. Os resultados individuais correspondentes à eficiência de extração constam no Apêndice B. Na média, as eficiências de extração para o arroz polido, parboilizado polido e integral foram  $98 \pm 13\%$ ,  $93 \pm 12\%$  e  $86 \pm 6\%$ , respectivamente. Tal eficiência está de acordo com método da FDA,<sup>76</sup> o qual recomenda que a eficiência de extração seja no mínimo 65% e no máximo 135 %.

A fim de verificar se as concentrações médias de iAs, DMA e tAs eram significativamente diferentes entre os subgrupos de arroz (polido branco, parboilizado

polido e integral), aplicou-se a ANOVA aos dados. Estes foram previamente analisados de acordo com o teste de Levene<sup>108,109</sup> para verificar se as variâncias eram equivalentes. Como hipótese nula considerou-se que todas as variâncias eram equivalentes contra a hipótese alternativa de que, no mínimo, uma variância era diferente. O valor-p calculado foi menor do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ) e, assim, rejeitou-se a hipótese nula, concluindo-se que as variâncias não eram equivalentes. Assim sendo, utilizou-se o teste de Welch<sup>110</sup> na ANOVA de fator único, para variâncias não equivalentes. Como hipótese nula considerou-se que as médias da concentração eram equivalentes contra a hipótese alternativa de que nem todas as médias eram iguais. O valor-p calculado foi menor do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ), rejeitando-se a hipótese nula e concludo-se que, pelo menos, uma média de resultados daria significativamente.

Para verificar quais médias dos resultados diferiam significativamente entre si, aplicou-se o teste de Games-Howell<sup>111,112</sup> para comparações múltiplas de médias cujas variâncias relacionadas não são equivalentes. Os resultados deste teste são listados na Tabela 28, onde é possível observar, pelos valores de p, para um nível de significância de 0,05, que as concentrações médias de iAs, DMA e tAs no arroz dos subgrupos integral e parboilizado são estatisticamente iguais, mas estatisticamente diferentes das concentrações médias das espécies no arroz polido branco.

**Tabela 28.** Resultado dos testes simultâneos de Games-Howell para as diferenças das concentrações médias (em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de iAs, DMA e tAs no arroz dos subgrupos; IC: intervalo de confiança.

Espécie	Diferença entre Subgrupos	Diferença das Médias	Erro Padrão da Diferença	IC, 95%	Valor-p Ajustado
iAs	Parboilizado - Branco	24,875	0,962	(22,622; 27,127)	0,000
	Integral - Branco	23,57	1,47	(20,07; 27,07)	0,000
	Integral - Parboilizado	-1,30	1,47	(-4,80; 2,19)	0,650
DMA	Parboilizado - Branco	-8,63	2,02	(-13,35; -3,90)	0,000
	Integral - Branco	-10,87	2,44	(-16,64; -5,11)	0,000
	Integral - Parboilizado	-2,25	2,17	(-7,39; 2,89)	0,555
tAs	Parboilizado - Branco	23,71	3,31	(15,96; 31,46)	0,000
	Integral - Branco	30,96	4,46	(20,39; 41,54)	0,000
	Integral - Parboilizado	7,26	4,39	(-3,13; 17,64)	0,227

IC: intervalo de confiança

De acordo com os resultados dos testes estatísticos aplicados aos dados obtidos na análise das amostras de arroz, conclui-se que as concentrações de tAs, iAs e DMA

são maiores no arroz integral, corroborando resultados obtidos em outros trabalhos.<sup>61,62,63</sup> Visto que o farelo do grão de arroz contém uma considerável fração de As que é removida durante a etapa de polimento a fim de originar o arroz polido, a concentração do elemento neste arroz diminui. Já para o arroz parboilizado polido, uma das explicações para a maior concentração de As em relação ao arroz branco polido é que uma fração deste elemento presente na casca pode migrar para o interior do grão durante a etapa de parboilização<sup>2,39</sup>.

A fim de verificar se havia diferença significativa entre a concentração média de iAs no arroz produzido em diferentes mesorregiões do estado do RS, aplicou-se o mesmo tratamento estatístico dado aos subgrupos de arroz para verificar se havia diferença entre eles. Para diferenciação por mesorregião, a comparação foi realizada separadamente para cada subgrupo de arroz produzido em cada mesorregião. Nas Tabelas 29 e 30 são apresentados os resultados do teste de Games-Howell, para comparações múltiplas de médias. Observando-se na Tabela 29 o valor-p e considerando-se um nível de significância de 0,05, é possível concluir que a concentração média de iAs no arroz branco polido produzido na mesorregião Central é equivalente à concentração média de iAs no arroz branco polido produzido na Campanha. Da mesma forma, a concentração média de iAs no arroz branco polido produzido na mesorregião da Planície Costeira Interna é estatisticamente igual à concentração média de iAs no arroz branco polido produzido mesorregião Central e, por fim, o arroz branco polido produzido no Sul do Estado tem a mesma concentração de iAs que o produzido na Fronteira Oeste. Para o arroz parboilizado polido (Tabela 30), a concentração média de iAs no arroz das mesorregiões produtoras é equivalente, com exceção para as comparações entre a Planície Costeira Interna e Campanha. Não foi realizado tratamento estatístico dos dados correspondentes às amostras de arroz parboilizado polido provenientes da mesorregião Central, por causa do pequeno número de amostras ( $n = 3$ ).

Com relação ao arroz integral, assumiu-se que as variâncias não eram equivalentes e aplicou-se o teste t de *Student* aos dados correspondentes às mesorregiões Campanha e Planície Costeira onde um número razoável de amostras foi coletado (vide Tabela 3). De acordo com o teste t de *Student*, o valor-p foi menor do que nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ) e, sendo assim, as concentrações médias de iAs no arroz integral produzido nessas duas mesorregiões não eram equivalentes. Este resultado vai ao encontro da conclusão obtida para o arroz parboilizado, para o qual as concentrações

médias de iAs também não eram equivalentes com relação às mesorregiões Campanha e Planície Costeira.

**Tabela 29.** Resultado dos testes simultâneos de Games-Howell aplicado às diferenças das concentrações médias ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de iAs no arroz polido branco, segundo a mesorregião de produção no RS.

Diferença entre Mesorregiões	Diferença das Médias	Erro Padrão da Diferença	IC, 95%	Valor-p Ajustado
Central - Campanha	-1,24	2,76	(-9,02; 6,55)	0,991
Front. Oeste - Campanha	-17,21	1,77	(-22,08; -12,33)	0,000
Plan. Cost. Int. - Campanha	-7,37	1,55	(-11,67; -3,08)	0,000
Sul - Campanha	-12,77	1,98	(-18,26; -7,28)	0,000
Front. Oeste - Central	-15,97	2,72	(-23,63; -8,30)	0,000
Plan. Cost. Int. - Central	-6,14	2,58	(-13,48; 1,20)	0,141
Sul - Central	-11,54	2,86	(-19,59; -3,48)	0,001
Plan. Cost. Int. - Front. Oeste	9,83	1,48	(5,77; 13,89)	0,000
Sul - Front. Oeste	4,43	1,92	(-0,89; 9,76)	0,150
Sul - Plan. Cost. Int.	-5,40	1,73	(-10,21; -0,59)	0,020

IC: intervalo de confiança

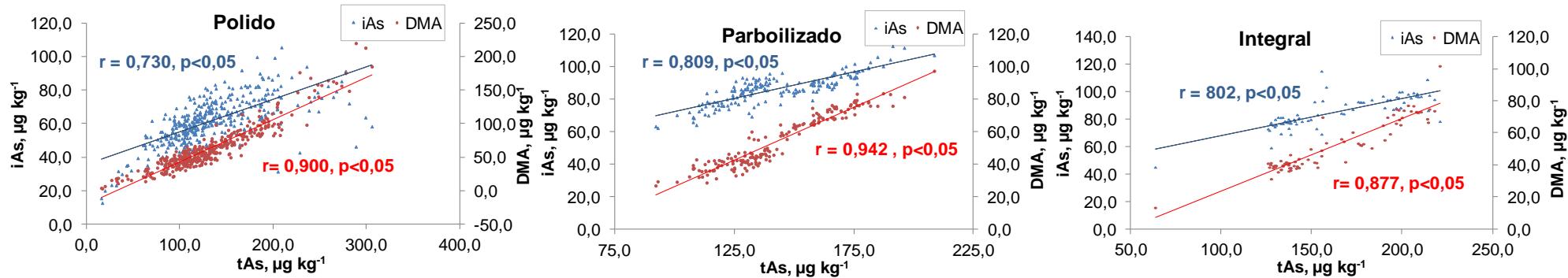
**Tabela 30.** Resultado dos testes simultâneos de Games-Howell aplicado às diferenças das concentrações médias ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de iAs no arroz parboilizado polido, segundo a mesorregião de produção no RS.

Diferença de Mesorregiões	Diferença das Médias	Erro Padrão da Diferença	IC, 95%	Valor-p Ajustado
Front. Oeste - Campanha	-11,02	4,00	(-22,96; 0,92)	0,074
Plan. Cost. Int. - Campanha	-6,31	1,32	(-9,75; -2,86)	0,000
Sul - Campanha	-0,60	2,91	(-10,39; 9,19)	0,997
Plan. Cost. Int. - Front. Oeste	4,72	3,94	(-7,18; 16,61)	0,641
Sul - Front. Oeste	10,42	4,72	(-3,19; 24,04)	0,166
Sul - Plan. Cost. Int.	5,71	2,83	(-4,15; 15,57)	0,281

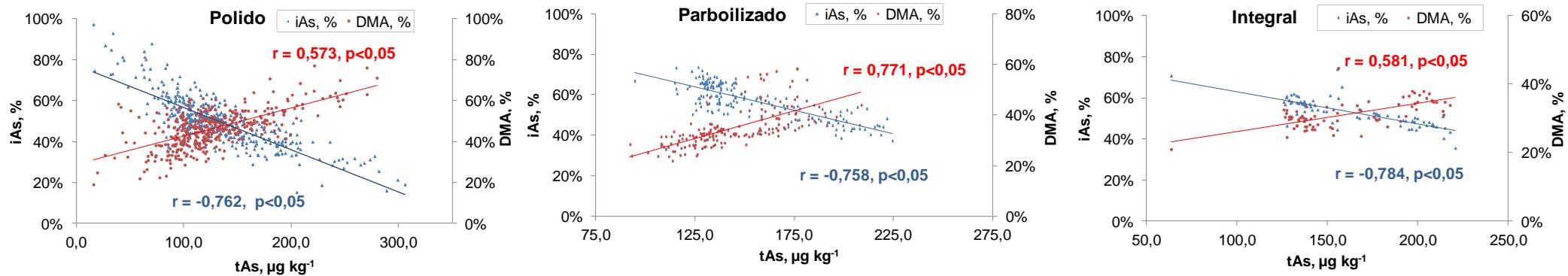
IC: intervalo de confiança

Posteriormente, foi investigada a existência de correlação entre a concentração das espécies de As. Para isto, foram plotados gráficos das concentrações de iAs e DMA em função da concentração de tAs (Figura 15) e do percentual relativo das concentrações de iAs e DMA em função da concentração de tAs (Figura 16), para cada subgrupo de arroz.

Na Figura 15 observa-se que, de forma geral, os gráficos têm perfil semelhante, com respeito aos três subgrupos de arroz avaliados (branco polido, parboilizado polido e integral). O coeficiente de correlação de *Spearman* ( $r$ ) mostra uma correlação positiva entre as espécies de As e o tAs, ou seja, à medida que a concentração de As aumenta há um aumento diretamente proporcional da concentração de iAs e DMA. Mas, a inclinação da reta de correlação entre as concentrações de DMA e tAs é mais pronunciada do que aquela da correlação entre as concentrações de iAs e tAs. Este comportamento é explicado quando se observa a Figura 16, onde são mostrados gráficos do percentual relativo de iAs e DMA em função do tAs. Neste caso, a correlação entre o iAs e tAs é inversa, evidenciando que em concentrações mais altas de As a concentração de DMA é maior do que a de iAs. Uma possível explicação é a translocação e o acúmulo de iAs no grão, os quais são limitados, diferentemente do DMA que é translocado de maneira mais eficiente das raízes da planta para os tecidos e dos tecidos ao grão de arroz.<sup>113</sup> No presente trabalho observou-se que o comportamento de correlação entre as espécies de As é similar aos relatados por Syu *et al.*<sup>114</sup>, Ma *et al.*<sup>115</sup> e Khan *et al.*<sup>116</sup>



**Figura 15.** Correlação linear entre as concentrações de iAs, DMA e tAs, para os três tipos de arroz.



**Figura 16.** Correlação linear entre os percentuais relativos de iAs, DMA e tAs, para os três tipos de arroz.

Dentre as 389 amostras de arroz polido branco analisadas, somente em uma delas a concentração de As era superior ( $306 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) ao limite máximo ( $300 \mu\text{g kg}^{-1}$ )<sup>71</sup> permitido em arroz pela ANVISA. Entretanto, por meio da análise de especiação química verificou-se que nesta amostra a concentração de iAs era  $58,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ , enquanto que o restante era DMA, ou seja, bem inferior ao limite máximo preconizado pela legislação europeia ( $200 \mu\text{g kg}^{-1}$  de iAs).<sup>68</sup> Em relação ao arroz parboilizado polido ( $n = 175$ ) e integral ( $n = 76$ ), em nenhuma amostra o As estava acima do máximo permitido pela legislação brasileira ( $300 \mu\text{g kg}^{-1}$  de As), sendo  $112,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $115,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  as concentrações máximas de iAs encontradas no arroz parboilizado polido e integral, respectivamente.

Comparou-se também a concentração média de iAs nas amostras de arroz analisadas no presente trabalho com as relatadas para iAs no arroz brasileiro. Batista *et al.*<sup>14</sup> encontraram, em média,  $112 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $130 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $188 \mu\text{g kg}^{-1}$  de iAs no arroz branco polido ( $n = 12$ ), parboilizado polido ( $n = 10$ ) e integral ( $n = 2$ ), respectivamente. Segura *et al.*<sup>10</sup> encontraram  $53,2 \pm 21,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  de iAs em arroz polido ( $n = 11$ ) e  $90,8 \pm 30,8 \mu\text{g kg}^{-1}$  de iAs em arroz integral ( $n = 15$ ). Kato *et al.*<sup>16</sup> encontraram  $123 \pm 26 \mu\text{g kg}^{-1}$  de iAs no arroz integral ( $n = 24$ ). Apesar do baixo número de amostras de arroz analisadas por Segura *et al.*<sup>10</sup> e Kato *et al.*<sup>16</sup>, verificou-se que as concentrações médias de iAs relatadas pelos autores concordam com as concentrações médias de iAs encontradas no presente trabalho (Tabelas 25 a 27). Entretanto, Batista *et al.*<sup>14</sup> encontraram concentrações maiores de iAs, sendo que a concentração de As(V) encontrada por eles foi, pelo menos, o dobro da concentração de As(V) encontrada nas amostras analisadas no presente trabalho. Além disto, os autores relatam que nas amostras de arroz polido branco ( $n = 12$ ) a faixa de concentração de As(III) variou de  $40$  a  $156 \mu\text{g kg}^{-1}$  e a de As(V) variou de  $16$  a  $62 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Desse modo, fica implícito que não é razoável estabelecer uma média confiável para efetuar-se comparações estatísticas com um baixo número de amostras de arroz.

#### **5.4 Determinação da Concentração Total dos Outros Elementos**

O procedimento de decomposição das amostras está descrito no item 4.4.4 e os parâmetros instrumentais e informações relacionadas com as determinações por ICP-MS são citados na Tabela 5.

Para avaliar a interferência espectral causada pelo Cl sobre o As analisou-se o MRC NIST 1568b-*Rice Flour*, certificado para As ( $285 \pm 14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), sem introduzir He na célula de colisão (modo *no gas*). Neste caso, a concentração de As encontrada foi

$1030 \pm 160 \text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ , bem acima da encontrada quando foi introduzido He na célula de colisão,  $298 \pm 6 \text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ . Assim, observando-se a concentração superestimada de As sem o emprego do gás de colisão, verifica-se a interferência, provavelmente ocasionada pelo íon  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , a qual foi eliminada com o emprego do gás de colisão. A considerável interferência pode ser atribuída ao HCl adicionado ao digerido da amostra com o intuito de preservar o Hg.

Os LDs e LQs dos elementos citados foram calculados da mesma forma que foi feito para as espécies de As, item 5.2.3. Porém, no caso da determinação da concentração total dos elementos, no cálculo do LD e LQ computou-se o desvio padrão do sinal (número de contagens por segundo) de 10 réplicas do branco analítico, dividido pelo coeficiente angular da equação de regressão linear ponderada da curva de calibração, para cada elemento. Na Tabela 31 são apresentados os valores dos LD e LQ calculados para os elementos investigados, juntamente com os resultados da análise dos CRMs. Considerando-se a faixa de recuperação aceita, 80 - 120 %, conforme o método FDA,<sup>105</sup> observa-se que para os elementos certificados as concentrações encontradas no presente trabalho estão de acordo com o critério de aceitação estabelecido pela FDA. A exceção é o Se cuja recuperação na matriz proteína de peixe foi 137%. Entretanto, esta matriz não é objeto de estudo da presente dissertação e, assim sendo, não foram realizados estudos adicionais para investigar a causa do erro.

As concentrações totais dos elementos determinados em cada amostra de arroz analisada constam no Apêndice B da presente dissertação. Na Tabela 32 são apresentados a média, mediana, desvio padrão e as concentrações mínimas e máximas (faixa) encontradas para cada elemento determinado, de acordo com o subgrupo de arroz e mesorregião produtora. Nos casos em que a concentração do analito não foi detectada, para o cálculo da média, mediana e desvio padrão foi computado um valor correspondente à metade daquele do LD do método.

Os resultados obtidos para Be, Ag, Tl e Bi não são mostrados na Tabela 32 porque em todas as amostras analisadas a concentração destes elementos estava abaixo dos seus respectivos LDs. Da mesma forma, também não foram incluídos os resultados obtidos para Li, Al, V, Ga, Hg e Pb, pois na maioria das amostras de arroz a concentração destes elementos também estava abaixo dos respectivos LDs. Consequentemente, os valores da média e mediana também eram menores que os valores dos LDs. As concentrações mínimas e máxima de Li, Al, V e Ga variaram, respectivamente, de i)  $< 1,6$  a  $12,1 \text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $< 0,33$  a  $15,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $< 7,4$  a  $18,4 \text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  e  $< 0,16$  a  $2,5 \text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  no arroz polido; ii)  $< 1,6$  a  $16,4 \text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $< 0,33$  a  $7,9 \text{ mg kg}^{-1}$ , <

7,4 a 134,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e < 0,16 a 2,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$  no arroz parboilizado polido e iii) < 1,6 a 4,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , < 0,33 a 1,8  $\text{mg kg}^{-1}$ , 17,8 a 29,4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e < 0,16 a 0,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$  no arroz integral.

Com respeito ao Hg e Pb, pode-se observar nas Tabelas B.2 e B.3 (vide o Anexo B) que a concentração de Hg é < 3,6  $\mu\text{g kg}^{-1}$  em todas as amostras de arroz parboilizado polido e integral, mas o elemento foi detectado em 17 amostras do arroz polido branco, sendo 9,6  $\mu\text{g kg}^{-1}$  a concentração máxima encontrada. Os valores de concentração de Hg encontrados neste trabalho concordam com os relatados por Batista *et al.*<sup>117</sup> e Poletti *et al.*<sup>118</sup>; 2,3 ± 2,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e < 2,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Hg em arroz polido branco, respectivamente. A ANVISA não estabelece limite máximo para Hg em arroz e seus derivados e a legislação chinesa<sup>70</sup> estabelece um limite máximo de 20  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Hg em arroz. Assim sendo, todas as amostras de arroz analisadas no presente trabalho atenderiam à legislação chinesa. A concentração de Pb encontrada nas amostras variou de < 10 a 64,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , < 10 a 27,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e < 10 a 18,4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  no arroz branco polido, parboilizado polido e integral, respectivamente. Todos os valores de concentração estavam abaixo do limite máximo de Pb permitido em arroz e seus derivados pela ANVISA<sup>71</sup>, que é 200  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . O *Codex Alimentarius*<sup>69</sup> e a legislação chinesa<sup>70</sup> também adotam este mesmo limite. Batista *et al.*<sup>117</sup> também encontraram baixas concentrações de Pb no arroz branco polido ( $n = 23$ ) e parboilizado polido ( $n = 12$ ) produzidos no Brasil, as quais foram 5,3 ± 4,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e 3,1 ± 3,2  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Pb, respectivamente. Estes resultados corroboram com os obtidos neste trabalho, onde as concentrações médias de Pb foram < LD (10  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) para os três subgrupos de arroz analisados. Jorhem *et al.*<sup>119</sup> encontraram, em média, 4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Pb em arroz comercializado na Suécia e concluíram que, de forma geral, a concentração de Pb em arroz cultivado em solos não contaminados é baixa.

As concentrações médias de Cd encontradas nos subgrupos arroz branco polido, parboilizado polido e integral foram, respectivamente, 10,7, 10,4 e 12,2  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sendo 83,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  a maior concentração encontrada, em uma amostra de arroz polido cultivado na Fronteira Oeste (vide Tabela 32). A ANVISA<sup>71</sup> estabelece o limite máximo de 400  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd em arroz e seus derivados, mesmo limite estabelecido pelo *Codex Alimentarius*<sup>69</sup>, diferentemente da legislação chinesa<sup>70</sup> que adota o limite máximo de 200  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd em arroz. Desta forma, todas as amostras analisadas no presente trabalho atendem às legislações mencionadas. Em outros trabalhos realizados envolvendo análise de amostras de arroz produzido no RS, Kato *et al.*<sup>16</sup> relatam 18,6 ± 10,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd em arroz integral ( $n = 28$ ), Batista *et al.*<sup>120</sup> relatam 13,0 ± 4,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd no arroz polido e Poletti *et al.*<sup>118</sup> relatam 18,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e 16,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Cd em

arroz branco polido e integral, respectivamente. Comparando-se os valores de concentração de Cd encontrados no presente trabalho com os valores relatados, é possível concluir que no arroz produzido no RS a concentração média deste contaminante é consideravelmente baixa. Contudo, cabe citar que os fertilizantes fosfatados empregados no cultivo do arroz, os quais contém quantidade expressiva de Cd, podem contribuir para a entrada deste elemento no grão de arroz.<sup>121</sup> Além disto, Jorhem *et al.*<sup>119</sup> verificaram que a concentração média de Cd independe do subgrupo de arroz e isto também foi observado no presente trabalho. Isto indica que o Cd tende a se distribuir homogeneousmente no grão de arroz, ao contrário de elementos como o Fe, Mn, Zn, Ba, Sr e As cujas concentrações são relativamente maiores no arroz integral do que no polido (vide Tabela 32), mostrando com isto que grande parte destes elementos se acumulam no farelo do grão, o qual é removido durante a etapa de polimento.<sup>122</sup>

A concentração média de Se encontrada no arroz dos três subgrupos analisados foi aproximadamente igual (variando de 19,8 a 36,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), mas cerca de três vezes menor do que a média relatada por Williams *et al.*<sup>123</sup>, a qual foi 95  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de Se. Estes autores analisaram 1092 amostras de arroz branco polido provenientes de 11 países e a menor concentração média de Se encontrada foi 9  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , no arroz produzido no Egito, enquanto que a maior foi 180  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , no arroz produzido nos Estados Unidos. Isto indica que muitos fatores limitam os níveis de Se no arroz, entre eles os de origem geoquímica, relacionados a variações de minerais no solo e composições do solo onde o arroz é cultivado. Além disto, em solos inundados a absorção de Se pela planta de arroz é menor se comparada com a planta cultivada em solo sob condição aeróbica<sup>124</sup> (arroz tipo sequeiro, produzido em terras não inundadas). Batista *et al.*<sup>120</sup> encontraram  $32,1 \pm 6,2 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $44,9 \pm 11,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  de Se, respectivamente, em arroz polido ( $n = 17$ ) e parboilizado polido ( $n = 6$ ) produzidos no Brasil. Apesar do baixo número de amostras analisadas por eles, verifica-se que as concentrações de Se relatadas concordam com as encontradas no presente trabalho.

As concentrações médias de Mo, Co, Cu, Mn, Zn, Rb e Fe encontradas no presente trabalho (Tabela 32) são concordantes com as relatadas por Polleti *et al.*<sup>118</sup>, e/ou Batista *et al.*<sup>120</sup> Comparando-se com arroz proveniente de diferentes países, comercializados na Jamaica, de acordo com Antoine *et al.*<sup>125</sup>, as concentrações médias de Ba, Mo, Co, Fe, Sr, Se e Cr encontradas nas amostras analisadas no presente trabalho são menores, as de Cs e Rb maiores e as de Mn, Cu e Zn semelhantes.

Foram investigadas possíveis correlações entre a concentração dos elementos quantificados nas amostras de arroz, sendo os coeficientes de correlação para cada

subgrupo de arroz analisado mostrados no Apêndice C. Observou-se, de maneira geral, uma correlação fraca entre a concentração de As e a dos outros elementos estudados. Além disto, a baixa correlação entre As e Cd corrobora a relatada por Kato *et al.*<sup>16</sup> para estes dois elementos no arroz brasileiro. Entretanto, foi observada correlação forte entre Mn, Co, Ni e Cu, assim como uma correlação forte entre Co, Cs e Ba.

**Tabela 31.** Resultado da análise dos materiais de referência certificados (MRCs), LD e LQ calculados. Os resultados encontrados são a média e o desvio padrão para 6 replicatas do MRC ( $n = 6$ ). Os MRCs são informados no item 4.4.1.

Elemento	Material de Referência Certificado													
	LD* μg kg <sup>-1</sup>	LQ* μg kg <sup>-1</sup>	NIST 1643f Encontrado (μg L <sup>-1</sup> )	NIST 1643f Certificado (μg L <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	NIST 1568b Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	NIST 1568b Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	NMIJ 7532-a Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	NMIJ 7532-a Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	DORM-4 Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	DORM-4 Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
Li	1,6	5,5	17,65±0,44	16,59±0,35	106	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Be	0,42	1,4	13,63±0,62	13,67±0,12	100	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Al	0,33**	1,1**	151,6±6,0	133,8±1,2	113	4,63±0,72	4,21±0,34	110	x	x	x	x	x	x
V	7,4	25	38,08±0,60	36,07±0,28	106	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cr	4,0	13	18,90±0,99	18,50±0,10	102	x	x	x	x	x	x	2,12 ±0,54	1,87 ± 0,16	113
Mn	9,8	33	41,32±1,15	37,14±0,60	111	18,7±0,5	19,2 ± 1,8	97	25,1±0,4	27,6 ± 0,5	91	x	x	x
Fe	0,26**	0,88**	93,72±5,84	93,44±0,78	100	7,09±0,70	7,42 ± 0,44	96	12,7±0,8	12,4 ± 0,4	102	356 ±19	341 ± 27	104
Co	0,33	1,1	26,57±0,89	25,30±,17	105	0,0180±0,0014	0,0177 ± 0,0005		x	x	x	x	x	x
Ni	4,2	14	60,1±2,8	59,8±1,4	100	x	x	x	x	x	x	1,35 ±0,03	1,36 ± 0,22	99
Cu	13	43	21,23±0,11	21,66±0,71	98	2,18±0,05	2,35 ± 0,16	93	3,95±0,05	4,07 ± 0,10	97	16,9 ±0,3	15,9 ± 0,9	106
Zn	0,34**	1,1**	80,4±1,1	74,4±1,7	108	17,52±0,25	19,42 ± 0,26	90	26,2±0,2	29,2 ± 1,2	90	52,8 ±1,4	52,2 ± 3,2	101
Ga	0,16	0,53	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
As	4,5	15	62,43±1,39	57,42±0,38	109	0,298±0,006	0,285±0,014	105	0,315±0,32	0,320±0,010	98	7,19 ±0,15	6,80 ± 0,64	106
Se	6,5	22	12,50±0,69	11,700±0,081	107	0,386±0,022	0,365 ± 0,029	106	x	x	x	4,87 ±0,14	3,56 ± 0,34	137
Rb	5,5	18	13,50±0,61	12,64±0,13	107	6,055±0,083	6,198 ± 0,026	98	x	x	x	x	x	x
Sr	12	41	344±8	314±19	109	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Mo	8,0	27	117,8±4,3	115,3±1,7	102	1,479±0,041	1,451 ± 0,048	102	x	x	x	x	x	x
Ag	0,36	1,2	0,871±0,03	0,9703±0,0055	90		x	x	x	x	x	x	x	x
Cd	0,27	0,91	6,25±0,21	5,89±0,13	106	0,0210±0,0005	0,0224±0,0013	94	0,409±0,007	0,429±0,007	95	0,326 ±0,008	0,306 ± 0,015	106
Cs	0,22	0,73	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ba	23	77	545,1±26,7	518,2±7,3	105	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Hg	3,6	12	x	x	x	<LQ	0,00591±0,00036	x	x	x	x	0,406 ±0,012	0,410 ± 0,055	99
Tl	11	38	7,36±1,11	6,892±0,035	107	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pb	10	33	18,571±1,25	18,488±0,084	100	<LQ	0,008 ± 0,003	x	x	x	x	0,438 ±0,013	0,416 ± 0,053	105
Bi	0,27	0,91	12,64±0,74	12,62±0,11	100	x	x	x	x	x	x	x	x	x

\*LD e LQ considerando-se uma diluição de 100 vezes; \*\* em mg kg<sup>-1</sup>; x indica que o elemento não é citado no certificado

**Tabela 32.** Concentração média, mediana, desvio padrão e faixa de concentração dos elementos em arroz produzido nas diferentes mesorregiões do RS.

Elemento	Campanha			Central			Fronteira Oeste			Plan. Cost. Int.			Sul			Todas as amostras		
	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Polido	Parb.	Integr.		
<b>Cr</b> $\mu\text{g kg}^{-1}$	Média	32,9	46,2	46,7	42,7	31,4	83,5	27,1	30,0	27,8	30,0	18,6	38,0	44,6	49,8	36,8	27,7	
	Mediana	25,9	26,5	19,4	32,8	18,7	58,0	26,2	29,0	20,5	27,7	17,2	30,3	47,4	31,8	27,7	17,5	
	Desvio Padrão	20,6	144,5	111,2	29,3	27,3	74,6	10,7	15,4	23,1	10,8	6,8	33,3	12,3	53,1	91,8	61,9	
	Faixa	6,0 - 102,3	9,0 - 1232,5	9,7 - 551,9	10,0 - 135,2	12,9 - 62,8	4,4 - 409,7	14,5 - 48,3	15,1 - 46,0	6,2 - 135,1	14,4 - 68,7	7,3 - 36,9	12,7 - 247,7	27,2 - 60,4	4,4 - 409,7	9,0 - 1232,5	7,3 - 551,9	
<b>Mn</b> $\text{mg kg}^{-1}$	Média	11,1	8,5	25,5	11,3	8,3	14,7	9,9	37,4	9,0	6,3	26,6	9,5	7,0	11,6	7,4	26,7	
	Mediana	11,2	6,6	24,1	11,2	9,2	14,4	8,4	37,8	9,0	6,1	26,5	9,4	6,3	10,9	6,3	25,7	
	Desvio Padrão	1,7	3,8	8,7	1,7	2,7	1,7	3,7	3,4	0,9	1,0	6,6	1,9	1,8	2,8	2,9	7,5	
	Faixa	7,4 - 16,0	4,5 - 19,4	11,2 - 45,1	8,9 - 17,2	5,3 - 10,5	7,6 - 21,6	5,0 - 15,7	33,8 - 40,6	6,8 - 11,3	4,4 - 9,4 16,8 - 40,2	16,8 - 11,3	7,6 - 21,9	5,3 - 9,5	6,8 - 21,9	4,4 - 19,4	11,2 - 45,1	
<b>Fe</b> $\text{mg kg}^{-1}$	Média	2,3	3,7	12,7	3,3	3,2	2,8	3,1	9,6	2,3	2,4	8,1	2,7	2,8	2,6	3,0	9,6	
	Mediana	2,4	3,5	12,8	2,9	3,0	2,7	2,4	9,8	2,2	2,4	8,2	2,5	2,6	2,5	2,7	8,7	
	Desvio Padrão	0,6	1,2	5,6	1,5	0,6	0,9	1,5	2,4	0,6	0,4	1,1	1,0	1,0	0,9	1,1	3,8	
	Faixa	1,1 - 3,7	1,9 - 8,0	4,9 - 30,1	0,9 - 8,6	2,7 - 3,8	1,6 - 5,5	1,6 - 5,7	7,1 - 11,9	1,4 - 4,7	1,7 - 3,9	6,2 - 10,4	1,4 - 7,5	1,8 - 4,1	0,9 - 8,6	1,6 - 8,0	4,9 - 30,1	
<b>Co</b> $\mu\text{g kg}^{-1}$	Média	19,5	39,0	29,1	27,2	25,6	72,5	76,5	91,3	22,6	38,1	50,1	16,2	21,2	37,8	40,1	45,3	
	Mediana	19,1	21,7	27,9	30,5	22,9	69,4	75,4	93,9	17,7	36,4	43,3	13,0	20,0	21,6	29,9	39,9	
	Desvio Padrão	10,9	35,8	5,3	11,5	9,6	19,7	25,6	14,5	11,5	12,5	15,5	13,2	4,5	28,5	26,9	19,0	
	Faixa	6,0 - 102,2	16,3 - 138,9	21,1 - 39,9	4,2 - 61,2	17,6 - 36,2	5,8 - 139,8	21,9 - 108,5	75,7 - 104,4	12,4 - 69,3	16,1 - 67,7	15,7 - 74,0	6,3 - 106,3	17,1 - 29,5	4,2 - 139,8	16,1 - 138,9	15,7 - 104,4	
<b>Ni</b> $\mu\text{g kg}^{-1}$	Média	184,7	248,4	157,1	171,4	181,0	373,1	468,8	673,7	140,8	191,8	186,9	115,7	174,0	224,1	231,1	197,3	
	Mediana	182,3	220,5	120,2	174,1	156,2	360,8	279,0	595,4	122,9	187,6	176,7	104,0	175,7	182,3	202,9	174,7	
	Desvio Padrão	27,7	109,0	74,9	62,3	60,9	64,6	118,4	245,8	44,1	34,8	44,9	50,4	28,6	118,0	103,8	119,8	
	Faixa	97,9 - 252,7	109,9 - 698,6	103,5 - 429,2	37,5 - 415,2	136,5 - 250,4	158,5 - 741,5	226,9 - 628,2	476,3 - 948,9	93,1 - 261,0	124,1 - 293,4	69,0 - 254,0	56,8 - 403,4	139,1 - 204,9	37,5 - 741,5	103,9 - 741,5	69,0 - 698,6	948,9

(Continuação da Tabela 32)

Elemento	Campanha			Central			Fronteira Oeste			Plan. Cost. Int.			Sul			Todas as amostras		
	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Polido	Parb.	Integr.		
<b>Cu</b> <b>mg kg<sup>-1</sup></b>	Média	2,1	2,3	2,3	2,1	2,0	3,3	3,0	4,2	1,9	2,1	2,6	1,9	1,8	2,4	2,2	2,5	
	Mediana	2,0	2,1	2,3	2,1	2,2	3,2	3,0	4,6	1,8	2,1	2,5	1,8	1,8	2,1	2,1	2,4	
	D. Pad.	0,3	0,5	0,2	0,4	0,3	0,6	0,4	0,8	0,2	0,2	0,4	0,2	0,1	0,7	0,4	0,5	
	Faixa	1,7 - 3,5	1,8 - 3,6	2,0 - 2,9	1,1 - 3,3	1,7 - 2,2	2,4 - 5,4	1,9 - 3,6	3,3 - 4,7	1,6 - 2,4	1,7 - 2,8	1,4 - 3,3	1,4 - 3,3	1,8 - 2,0	1,1 - 5,4	1,7 - 3,6	1,4 - 4,7	
<b>Zn</b> <b>mg kg<sup>-1</sup></b>	Média	12,4	6,7	15,0	13,7	9,0	13,0	6,8	17,5	12,0	6,8	16,8	11,9	6,9	12,5	6,8	16,3	
	Mediana	12,0	6,7	15,4	14,1	7,7	12,8	6,8	18,3	11,9	6,8	16,8	11,9	6,8	12,4	6,8	16,5	
	D. Pad.	1,8	0,8	2,7	1,5	2,8	1,0	0,7	2,3	0,6	0,4	1,7	1,0	0,7	1,3	0,8	2,2	
	Faixa	9,8 - 17,7	5,0 - 8,4	10,0 - 20,7	9,0 - 15,7	7,0 - 12,2	11,4 - 17,2	5,6 - 7,9	14,9 - 19,2	10,7 - 13,9	5,8 - 7,7	13,7 - 20,5	9,6 - 14,3	5,9 - 8,1	9,0 - 17,7	5,0 - 12,2	10,0 - 20,7	
<b>As</b> <b>μg kg<sup>-1</sup></b>	Média	171,7	179,0	200,4	154,7	163,1	99,8	134,1	123,3	143,2	137,8	147,1	115,8	160,7	131,6	155,3	162,5	
	Mediana	170,1	186,5	201,1	138,5	137,7	105,1	136,0	152,9	125,8	136,0	138,6	104,9	165,8	123,3	143,0	153,1	
	Desvio Padrão	26,8	29,4	13,9	56,8	48,1	31,8	26,1	51,6	48,8	9,9	21,1	34,7	35,7	47,6	30,0	32,7	
	Faixa	83,6 - 240,2	121,0 - 224,4	156,2 - 218,0	55,1 - 306,0	133,1 - 218,6	15,9 - 175,5	94,5 - 189,0	63,7 - 153,4	95,5 - 281,6	125,3 - 177,4	126,0 - 221,0	70,1 - 191,4	115,4 - 199,6	15,9 - 306,0	94,5 - 224,4	63,7 - 221,0	
<b>Se</b> <b>μg kg<sup>-1</sup></b>	Média	27,5	23,7	19,8	36,9	36,0	31,9	25,0	29,3	29,4	25,3	29,2	26,2	20,0	30,1	24,6	26,4	
	Mediana	28,0	24,3	20,4	38,4	39,4	31,2	26,5	27,0	29,8	25,6	24,2	26,7	21,9	29,8	24,9	22,4	
	Desvio Padrão	7,6	6,4	3,8	8,8	14,0	8,8	5,1	11,3	6,7	5,8	21,9	7,7	4,0	8,4	6,4	18,4	
	Faixa	11,4 - 49,6	9,6 - 39,8	11,7 - 24,9	17,5 - 53,4	20,6 - 47,9	15,8 - 61,4	12,8 - 30,9	19,3 - 41,6	12,9 - 45,8	9,7 - 38,4	13,3 - 122,9	8,6 - 45,1	14,8 - 23,7	8,6 - 61,4	9,6 - 47,9	11,7 - 122,9	
<b>Rb</b> <b>mg kg<sup>-1</sup></b>	Média	5,7	13,2	10,2	6,1	10,7	4,7	10,8	9,1	5,9	11,0	15,3	4,3	10,1	5,3	11,8	13,5	
	Mediana	6,0	12,4	8,3	6,3	10,3	4,5	9,9	9,0	5,6	10,8	13,2	4,1	11,0	5,1	11,1	12,6	
	Desvio Padrão	1,9	5,0	4,1	1,4	3,2	1,7	2,2	1,6	1,4	1,4	7,6	1,3	1,6	1,7	3,5	7,0	
	Faixa	0,8 - 10,3	6,4 - 27,7	6,6 - 19,5	3,4 - 8,2	7,7 - 14,0	1,0 - 10,3	8,2 - 14,2	7,5 - 10,7	3,7 - 9,8	8,5 - 14,1	10,0 - 48,1	2,6 - 9,4	7,8 - 11,2	0,8 - 10,3	6,4 - 27,7	6,6 - 48,1	
<b>Sr</b> <b>μg kg<sup>-1</sup></b>	Média	186,1	161,7	570,2	121,3	136,4	107,9	104,4	271,8	126,4	97,0	379,3	123,1	107,4	130,6	124,4	433,6	
	Mediana	198,2	161,4	578,8	110,2	106,1	104,8	88,1	254,3	123,7	96,7	380,1	114,1	104,7	116,0	106,1	398,8	
	Desvio Padrão	55,5	35,0	156,7	45,6	61,4	16,4	41,4	34,1	19,0	13,4	53,6	27,0	19,5	42,5	41,1	134,1	
	Faixa	78,3 - 291,2	94,6 - 236,9	285,5 - 943,3	73,6 - 326,5	96,0 - 207,1	70,2 - 191,4	58,2 - 169,4	250,1 - 311,1	90,1 - 207,5	74,5 - 179,8	263,6 - 481,6	88,3 - 232,4	87,1 - 133,2	70,2 - 326,5	58,2 - 236,9	250,1 - 934,3	

(Conclusão da Tabela 32)

Elemento	Campanha			Central			Fronteira Oeste			Plan. Cost. Int.			Sul			Todas as amostras		
	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Integr.	Polido	Parb.	Polido	Parb.	Integr.		
<b>Mo μg kg<sup>-1</sup></b>	Média	589,6	474,9	486,7	559,2	506,2	463,2	407,9	373,5	460,2	430,1	460,7	450,6	440,9	493,3	448,3	465,2	
	Mediana	591,9	475,3	482,8	588,3	516,8	470,5	106,8	333,7	457,8	434,7	442,3	424,4	444,3	485,8	452,8	450,6	
	Desvio Padrão	65,0	36,7	46,0	131,9	43,8	75,8	49,7	72,1	52,9	37,2	94,6	78,5	58,0	93,6	45,5	85,4	
	Faixa	336 - 765,6	361,1 - 542,4	407,6 - 631,1	228 - 758,5	458,0 - 543,7	275,3 - 688,2	343,1 - 477,7	330,0 - 456,8	367,6 - 669,7	361,4 - 519,4	325,5 - 832,1	329 - 677	383,1 - 495,9	228 - 766	343,1 - 543,7	325,5 - 832,1	
<b>Cd μg kg<sup>-1</sup></b>	Média	16,1	11,1	14,9	9,1	12,5	7,9	8,4	8,1	10,2	9,9	11,2	11,5	11,1	10,7	10,4	12,2	
	Mediana	15,2	11,4	14,3	8,7	11,2	6,4	6,8	6,1	9,9	9,9	11,8	10,2	10,3	9,6	10,3	12,4	
	Desvio Padrão	4,4	2,3	2,4	3,9	5,4	7,4	4,1	3,4	2,2	1,5	2,7	4,1	1,7	5,9	2,3	3,2	
	Faixa	10,1 - 28,3	5,7 - 15,2	12,1 - 23,6	1,5 - 23,3	7,9 - 18,4	3,6 - 83,0	4,6 - 18,9	6,1 - 12,0	6,4 - 20,5	7,2 - 14,8	1,5 - 14,6	2,8 - 28,0	9,9 - 14,3	1,5 - 83,0	4,6 - 18,9	1,5 - 23,6	
<b>Cs μg kg<sup>-1</sup></b>	Média	16,0	38,6	16,9	37,1	40,0	71,6	121,2	137,8	34,5	62,3	83,5	12,6	20,3	40,5	54,7	65,2	
	Mediana	12,8	25,9	13,1	30,7	33,4	69,0	120,1	146,5	24,0	64,5	78,7	7,5	23,2	27,1	53,5	71,1	
	Desvio Padrão	10,7	34,9	7,0	22,5	31,3	30,9	41,6	21,4	28,0	17,2	41,3	14,0	8,2	34,0	34,6	48,0	
	Faixa	<0,2 - 68,6	10,9 - 125,9	11,5 - 31,6	1,4 - 87,4	12,5 - 74,1	15,6 - 245,9	21,9 - 178,1	113,4 - 153,5	9,0 - 114,5	12,0 - 93,0	30,8 - 230,2	3,2 - 66,5	9,9 - 30,2	<0,2 - 245,9	9,9 - 178,1	11,5 - 230,2	
<b>Ba μg kg<sup>-1</sup></b>	Média	156,2	207,4	482,2	185,9	172,2	358,3	306,3	904,6	166,6	188,6	685,2	130,3	136,1	223,9	201,4	631,7	
	Mediana	160,6	153,7	472,5	181,9	171,4	342,1	276,9	975,6	153,6	183,1	700,0	115,3	134,6	173,4	178,5	605,9	
	Desvio Padrão	48,6	139,9	132,7	60,5	10,9	118,3	116,7	267,2	63,5	32,9	187,1	55,6	7,6	125,5	100,1	207,3	
	Faixa	49,8 - 354,0	77,4 - 619,4	249,5 - 785,1	86,9 - 376,6	161,6 - 183,4	60,1 - 949,8	96,1 - 472,6	609,1 - 1129,1	115,0 - 694,3	116,9 - 278,8	336,0 - 1043,4	88,6 - 477,6	128,2 - 147,9	49,8 - 949,8	77,4 - 619,4	249,5 - 1129,1	

## 6. CONCLUSÕES

A otimização dos parâmetros operacionais do ICP-MS e das condições cromatográficas possibilitou a separação e eluição das espécies As(III), DMA(V), MMA(V) e As(V) em menos de 8 min por corrida cromatográfica, menor do que o tempo estabelecido pelo método FDA, que é 12 min. Isto implica consideravelmente em um menor custo total de análise. Assim, apesar da LC-ICP-MS ser uma técnica relativamente mais cara, ela permite uma alta frequência de análise.

Na validação do método de especiação química de As em arroz foram seguidos critérios estabelecidos no Manual da Garantia Analítica do MAPA e DOQ-CGCRE-008 do INMETRO, obtendo-se adequada precisão, exatidão, robustez e sensibilidade.

Na análise de 640 amostras de arroz dos subgrupos polido branco, parboilizado polido e integral, produzido em diferentes mesorregiões do estado do RS, foram observadas diferenças significativas com respeito ao iAs no arroz polido, em função da mesorregião.

Em nenhuma amostra de arroz foi encontrada concentração de iAs superior à  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ , concentração máxima estabelecida por órgãos internacionais. Em apenas uma amostra de arroz a concentração de As era superior ao limite estabelecido pela ANVISA, que é  $300 \mu\text{g kg}^{-1}$  de As. Entretanto, a maior parte do As nesta amostra estava na forma de DMA, espécie comparativamente menos tóxica do que o iAs. Considerando-se a representatividade do RS na produção nacional de arroz e o grande número de amostras analisadas, provenientes das diferentes regiões produtoras de arroz do estado, é possível concluir que no arroz produzido no RS os níveis médios de iAs são 2 a 3 vezes menores do que o limite máximo estabelecido pelos órgãos internacionais. Apesar disso, é importante considerar a alta toxicidade do iAs e a sua capacidade de acumulação no arroz. Assim sendo, é relevante que o Brasil também adote o limite máximo de  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$  de iAs em arroz, como estabelecido pela União Europeia, China e Estados Unidos.

A composição elementar do arroz depende da disponibilidade destes elementos no solo, na água de irrigação, do cultivar utilizado, além do grau de beneficiamento que o grão de arroz é submetido. Sendo assim, para melhor caracterizar as amostras, também foi determinada a concentração total de 24 elementos no arroz, além do As. Alguns elementos (Be, Ag, Tl e Bi) não foram detectados no arroz, enquanto outros (Li, Al, V, Ga, Hg e Pb) foram detectados somente em algumas amostras. Na maioria das

amostras analisadas as concentrações de Pb e Hg estavam abaixo dos respectivos LDs ( $3,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  de Hg e  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  de Pb). Por outro lado, o Cd foi detectado em todas as amostras analisadas e não foram observadas diferenças significativas entre os subgrupos de arroz, ao contrário do Fe, Mn, Zn, Ba, Sr e As cujas concentrações eram relativamente maiores no arroz integral. Comparando-se com o arroz produzido em outros países, as concentrações médias de Ba, Mo, Co, Fe, Sr, Se e Cr no arroz produzido no RS são menores, as de Cs e Rb maiores e as de Mn, Cu e Zn semelhantes. Entretanto, as concentrações dos elementos investigados têm a mesma ordem de grandeza daquelas relatadas para o arroz produzido em outros países. A concentração de nenhum dos elementos investigados no presente trabalho mostrou forte correlação com a do As.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Meharg, A. A.; Williams, P. N.; Adomako, E.; Lawgali, Y. Y.; Deacon, C.; Villada, A.; Cambell, R. C. J.; Sun, G.; Zhu, Y. G.; Feldmann, J.; Raab, A.; Zhao, F. J.; Islam, R.; Hossain, S.; Yanai, J. Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1612.
2. Costa de Oliveira, A., Pegoraro, C., Ebeling Viana, V. *The Future of Rice Demand: Quality Beyond Productivity*; First Edition, Springer International Publishing: Cham, 2020, 541 p.
3. Takahashi, Y.; Minamikawa, R.; Hattori, K. H.; Kurishima, K.; Kihou, N.; Yuita, K. Arsenic Behavior in Paddy Fields during the Cycle of Flooded and Non-flooded Periods. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1038.
4. IARC. International Agency for Research on Cancer. Arsenic, metals, fibres and dusts. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. V100-C. **2012**, *100*.
5. Gong, Z.; Lu, X.; Ma, M.; Watt, C.; Le, X. C. Arsenic speciation analysis. *Talanta* **2002**, *58*, 77.
6. Welna, M.; Szymczycha-Madeja, A.; Pohl, P. Comparison of strategies for sample preparation prior to spectrometric measurements for determination and speciation of arsenic in rice. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2015**, *65*, 122.
7. Chen, H.; Tang, Z.; Wang, P.; Zhao, F. J. Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice. *Environ. Pollut.* **2018**, *238*, 482.
8. Ma, R.; Shen, J.; Wu, J.; Tang, Z.; Shen, Q.; Zhao, F. J. Impact of agronomic practices on arsenic accumulation and speciation in rice grain. *Environ. Pollut.* **2014**, *194*, 217.
9. Lee, S. G.; Kim, D. H.; Lee, Y. S.; Cho, S. Y.; Chung, M. S.; Cho, M. J.; Kang, Y. W.; Kim, H. J.; Kim, D. S.; Lee, K. W. Monitoring of arsenic contents in domestic rice and human risk assessment for daily intake of inorganic arsenic in Korea. *J. Food Compos. Anal.* **2018**, *69*, 25.
10. Segura, F. R.; de Oliveira Souza, J. M.; De Paula, E. S.; da Cunha Martins, A.; Paulelli, A. C. C.; Barbosa, F.; Batista, B. L. Arsenic speciation in Brazilian rice grains organically and traditionally cultivated: Is there any difference in arsenic

- content? *Food Res. Int.* **2016**, *89*, 169.
- 11. Nookabkaew, S.; Rangkadilok, N.; Mahidol, C.; Promsuk, G.; Satayavivad, J. Determination of arsenic species in rice from Thailand and other Asian countries using simple extraction and HPLC-ICP-MS analysis. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 6991.
  - 12. Naito, S.; Matsumoto, E.; Shindoh, K.; Nishimura, T. Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan. *Food Chem.* **2015**, *168*, 294.
  - 13. Huang, Y.; Wang, M.; Mao, X.; Qian, Y.; Chen, T.; Zhang, Y. Concentrations of Inorganic Arsenic in Milled Rice from China and Associated Dietary Exposure Assessment. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 10838.
  - 14. Batista, B. L.; Souza, J. M. O.; De Souza, S. S.; Barbosa, F. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *191*, 342.
  - 15. Cerveira, C.; Pozebon, D.; De Moraes, D. P.; Silva De Fraga, J. C. Speciation of inorganic arsenic in rice using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). *Anal. Methods* **2015**, *7*, 4528.
  - 16. Kato, L. S.; De Nadai Fernandes, E. A.; Raab, A.; Bacchi, M. A.; Feldmann, J. Arsenic and cadmium contents in Brazilian rice from different origins can vary more than two orders of magnitude. *Food Chem.* **2019**, *286*, 644.
  - 17. CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Comparativo de área, produtividade e produção das safra de arroz 2018/19 e 2019/20. <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>>. Acessado em 14 de abril de 2020.
  - 18. Templeton, D. M. et al. Guidelines for terms related to chemical speciation. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1453.
  - 19. Tyson, J. The Determination of Arsenic Compounds: A Critical Review. *ISRN Anal. Chem.* **2013**, *2013*, 1.
  - 20. Stockwell, P. B. Handbook of elemental speciation: techniques and methodology. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2004**, *23*.
  - 21. Cullen, W. R.; Reimer, K. J. Arsenic Speciation in the Environment. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 713.
  - 22. Wang, S.; Mulligan, C. N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.* **2006**, *366*, 701.

23. Zhao, F.-J.; McGrath, S. P.; Meharg, A. A. Arsenic as a Food Chain Contaminant: Mechanisms of Plant Uptake and Metabolism and Mitigation Strategies. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2010**, *61*, 535.
24. Mandal, B. K. Arsenic round the world: a review. *Talanta* **2002**, *58*, 201.
25. Bencko, V.; Foong, F. Y. L. The history of arsenical pesticides and health risks related to the use of Agent Blue. *Ann. Agric. Environ. Med.* **2017**, *24*, 312.
26. ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Substance Priority List. <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2019spl>>. Acessado em 14 de abril de 2020.
27. Fowler, B. A.; Chou, C. H. S. J.; Jones, R. L.; Sullivan, D. W.; Chen, C. J. In *Handook on the Toxicology of Metals*; Fourth Edition, Vol. 2, Elsevier, 2015.
28. Demesmay, C., Olle, M. & Porthault, M. Arsenic speciation by coupling high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 205.
29. Flora, S. J. S. *Handbook of Arsenic Toxicology*; First Edition, Elsevier, 2015, 752 p.
30. Gomez-Caminero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D.R., Moore, M., Ng, J. C., Aitio, A. and Becking, G. Environmental Health Criteria 224 Arsenic and Arsenic Compounds. 2<sup>ed</sup>. Geneva: World Health Organization, 2001.
31. Kaise, T.; Yamauchi, H.; Horiguchi, Y.; Tani, T.; Watanabe, S.; Hirayama, T.; Fukui, S. A comparative study on acute toxicity of methylarsonic acid, dimethylarsinic acid and trimethylarsine oxide in mice. *Appl. Organomet. Chem.* **1989**, *3*, 273.
32. WHO. World Health Organization. *Safety evaluation of certain contaminants in food*. Series 63, 2011.
33. Ouypornkochagorn, S.; Feldmann, J. Dermal uptake of arsenic through human skin depends strongly on its speciation. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 3972.
34. Jolliffe, D. M.; Budd, A. J.; Gwilt, D. J. Massive acute arsenic poisoning. *Anaesthesia* **1991**, *46*, 288.
35. Cohen, S. M.; Arnold, L. L.; Eldan, M.; Lewis, A. S.; Beck, B. D. Methylated Arsenicals: The Implications of Metabolism and Carcinogenicity Studies in Rodents to Human Risk Assessment. *Crit. Rev. Toxicol.* **2006**, *36*, 99.
36. FDA. Food and Drug Administration of United States. Arsenic in Rice and Rice Products Risk Assessment Report. *Cent. Food Saf. Appl. Nutr. Food Drug Adm.*

**2016, 1, 1.**

37. Chatterjee, A.; Das, D.; Mandai, B. K.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G.; Chakraborti, D. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: The biggest arsenic calamity in the world: Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst* **1995**, *120*, 643.
38. Abbas, G.; Murtaza, B.; Bibi, I.; Shahid, M.; Niazi, N. K.; Khan, M. I.; Amjad, M.; Hussain, M.; Natasha. Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: Physiological, biochemical, and molecular aspects. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2018**, *15*.
39. IRRI. International Rice Research Institute. *Rice in Human Nutrition*. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Roma, 1993.
40. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Rice Market Monitor 2018*. <<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acessado em 25 de junho de 2020.
41. IRGA. Instituto Rio Grandense do Arroz. Safras 2018/2019. <<https://irga.rs.gov.br/safras-2>>. Acessado em 15 de abril de 2020.
42. CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira V.5 - Safra 2017/2018 - N. 3 <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>>. Acessado em 10 de abril de 2020.
43. IRGA. Instituto Rio Grandense do Arroz. Flores, R. Confira como está a colheita do arroz nas seis regiões produtoras. <<https://irga.rs.gov.br/colheita-do-arroz-no-rs-atinge-47-7>>. Acessado em 15 de abril de 2020.
44. Schoof, R. A.; Yost, L. J.; Eickhoff, J.; Crecelius, E. A.; Cragin, D. W.; Meacher, D. M.; Menzel, D. B. A market basket survey of inorganic arsenic in food. *Food Chem. Toxicol.* **1999**, *37*, 839.
45. Ventura, W.; Watanabe, I.; Castillo, M. B.; Cruz, A. De. Soil Science and Plant Nutrition Involvement of nematodes in the soil sickness of a dryland rice-based cropping system. *Soil Science and Plant Nutrition*. **1981**, *27*, 305.
46. Abedin, M. J.; Feldmann, J.; Meharg, A. A. Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. *Plant Physiol.* **2002**, *128*, 1120.
47. Meharg, A. A.; Zhao, F.-J. *Arsenic & Rice*. First Edition, Springer: Netherlands, **2012**, p. 172.
48. Huang, J. H.; Matzner, E. Dynamics of organic and inorganic arsenic in the solution phase of an acidic fen in Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**,

70, 2023.

49. Zhao, F. J.; Stroud, J. L.; Khan, A. A.; McGrath, S. P. Arsenic translocation in rice investigated using radioactive  $^{75}\text{As}$  tracer. *Plant Soil* **2012**, *350*, 413.
50. Williams, P. N.; Price, A. H. Variation in Arsenic Speciation and Concentration in Paddy Rice Related to Dietary Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5531.
51. Mahmudur, M.; Islam, M. R.; Naidu, R. Effect of irrigation and genotypes towards reduction in arsenic load in rice. *Sci. Tot. Environ.* **2017**, *609*, 311.
52. Batista, B. L.; Nigar, M.; Mestrot, A.; Rocha, B. A.; Júnior, F. B.; Price, A. H.; Raab, A.; Feldmann, J. Identification and quantification of phytochelatins in roots of rice to long-term exposure: evidence of individual role on arsenic accumulation and translocation. *J. Exp. Bot.* **2014**, *65*, 1467.
53. Carolina, A.; Paulelli, C.; Cunha, A.; Jr, M.; Batista, B. L.; Barbosa, F. Ecotoxicology and Environmental Safety Evaluation of uptake , translocation , and accumulation of arsenic species by six different Brazilian rice ( *Oryza sativa* L.) cultivars. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *169*, 376.
54. WHO. World Health Organization. Code of pratice for the Prevention and Reduction of Arsenic Contamination in Rice (CXC 77-2017). Codex Alimentarius, **2017**. <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/thematic-areas/contaminants/en/#c452833>>. Acessado em 15 de abril de 2020.
55. Galera, J. S. Substituição parcial da farinha de trigo por farinha de arroz ( *Oryza sativa* L.) na produção de “ sonho ” – estudo modelo. 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
56. Kennedy, G.; Burlingame, B. Analysis of food composition data on rice from a plant genetic resources perspective. *Food Chem.* **2003**, *80*, 589.
57. MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 06 de 16 de fevereiro de 2009. <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br//sislegis/>>. Acessado em 10 de abril de 2020.
58. Atungulu, G. G.; Pan, Z. Rice industrial processing worldwide and impact on macro- and micronutrient content, stability, and retention. *Ann. N.Y. Acad. Sci* **2014**, *1324*, 15.
59. Souza, J. M. O.; Carneiro, M. F. H.; Paulelli, A. C. C.; Grotto, D.; Magalhães

- Júnior, A. M.; Barbosa Júnior, F.; Batista, B. L. Arsênio e arroz: toxicidade, metabolismo e segurança alimentar. *Quim. Nova* **2015**, 38, 118.
60. Fernandes, F.; Levien, N.; Berrios, J. D. J.; Zanella, V.; Wood, D.; Williams, T.; Pan, J.; Cardoso, M. Polishing and parboiling effect on the nutritional and technological properties of pigmented rice. *Food Chem.* **2016**, 191, 105.
61. Meharg, Andrew & Lombi, Enzo & Williams, Paul & Scheckel, Kirk & Feldmann, Jörg & Raab, Andrea & Islam, M. Speciation and Localization of Arsenic in White and Brown Rice Grains. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 1051.
62. Yim, S. R.; Park, G. Y.; Lee, K. W.; Chung, M. S.; Shim, S. M. Determination of total arsenic content and arsenic speciation in different types of rice. *Food Sci. Biotechnol.* **2017**, 26, 293.
63. Sun, G. X.; Williams, P. N.; Carey, A. M.; Zhu, Y. G.; Deacon, C.; Raab, A.; Feldmann, J.; Islam, R. M.; Meharg, A. A. Inorganic arsenic in rice bran and its products are an order of magnitude higher than in bulk grain. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 7542.
64. Pedron, T.; Roberta, F.; Pollo, F.; Moura, F. De; Coelho, M.; Martins, A.; Júnior, D. M.; Lemos, B. Mitigation of arsenic in rice grains by polishing and washing : Evidencing the benefit and the cost. *J. Cereal Sci.* **2019**, 87, 52.
65. Rahman, M. A.; Hasegawa, H.; Rahman, M. M.; Rahman, M. A.; Miah, M. A. M. Accumulation of arsenic in tissues of rice plant (*Oryza sativa* L.) and its distribution in fractions of rice grain. *Chemosphere* **2007**, 69, 942.
66. Smith, E.; Juhasz, A. L.; Weber, J.; Naidu, R. Arsenic uptake and speciation in rice plants grown under greenhouse conditions with arsenic contaminated irrigation water. *Sci. Total Environ.* **2008**, 392, 277.
67. FDA. Food and Drug Administration of United States. Draft Guidance for Industry: Inorganic Arsenic in Rice Cereals for Infants: Action Level. April 2016. <<https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/draft-guidance-industry-action-level-inorganic-arsenic-rice-cereals-infants>>. Acessado em 10 de abril de 2020.
68. CE. Comissão Europeia. Regulamento (UE) 2015/1006 da Comissão de 25 de junho de 2015 que altera o Regulamento (CE) n° 1881/2006 no que diz respeito aos teores máximos de arsênio na forma inorgânica nos gêneros alimentícios. <<https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2015/1006/oj>>. Acessado em 12 de abril de 2020.

69. WHO. World Health Organization. General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed (CXS 193-1995). Codex Alimentarius, last modified 2019. <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/thematic-areas/contaminants/en/>>. Acessado em 15 de abril de 2020.
70. Clever, J. China Releases the Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods. GAIN Report Number: CH18025, 5/09/2018. <<https://www.fas.usda.gov/data/china-china-releases-standard-maximum-levels-contaminants-foods>>. Acessado em 20 de abril de 2020.
71. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 42, de 29 de agosto de 2013. <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042\\_29\\_08\\_2013.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html)>. Acessado em 20 de abril de 2020.
72. Narukawa, T.; Inagaki, K.; Kuroiwa, T.; Chiba, K. The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC-ICP-MS. *Talanta* **2008**, *77*, 427.
73. Heitkemper, D. T.; Vela, N. P.; Stewart, K. R.; Westphal, C. S. Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 299.
74. Narukawa, T.; Suzuki, T.; Inagaki, K.; Hioki, A. Extraction techniques for arsenic species in rice flour and their speciation by HPLC-ICP-MS. *Talanta* **2014**, *130*, 213.
75. Huang, J. H.; Ilgen, G.; Fecher, P. Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 800.
76. Kubachka, K. M.; Shockley, N. V.; Hanley, T. A.; Conklin, S. D.; Heitkemper, D. T. Elemental Analysis Manual for food and related products: Section 4.11: Arsenic Speciation in Rice and Rice Products Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination. FDA US, 2012. <<https://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/elemental-analysis-manual-eam-food-and-related-products>>. Acessado em 10 de junho de 2019.
77. Roussel, M. C. C.; Mermet, N. G. J. M. Optimization of HPLC-ICP-AES for the determination of arsenic species. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 476.
78. Chen, G.; Chen, T. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydride-generation atomic fluorescence spectrometric quantification. *Talanta* **2014**, *119*, 202.

79. Santos, G. M.; Pozebon, D.; Cerveira, C.; de Moraes, D. P. Inorganic arsenic speciation in rice products using selective hydride generation and atomic absorption spectrometry (AAS). *Microchem. J.* **2017**, *133*, 265.
80. Welna, M.; Pohl, P.; Szymczycha-Madeja, A. Non-chromatographic Speciation of Inorganic Arsenic in Rice by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Food Anal. Method* **2019**, *12*, 581.
81. Musil, S.; Pétursdóttir, Á. H.; Raab, A.; Gunnlaugsdóttir, H.; Krupp, E.; Feldmann, J. Speciation without chromatography using selective hydride generation: Inorganic arsenic in rice and samples of marine origin. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 993.
82. Maher, W. A.; Ellwood, M. J.; Krikowa, F.; Raber, G.; Foster, S. Measurement of arsenic species in environmental , biological fl uids and food samples by HPLC-ICPMS and HPLC-HG-AFS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 2129.
83. Ammann, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *J. Mass Spectrom.* **2007**, *42*, 419.
84. Dressler, V. L.; Antes, F. G.; Moreira, C. M.; Pozebon, D.; Duarte, F. A. As, Hg, I, Sb, Se and Sn speciation in body fluids and biological tissues using hyphenated-ICP-MS techniques: A review. *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *307*, 149.
85. Wang, Z.; Forsyth, D. Methods for the Determination of Arsenic Speciation in Rice: A Review. *Encycl. Anal. Chem.* **2012**.
86. Building, C. Growing Rice Aerobically Markedly Decreases Arsenic Accumulation. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5574.
87. Pearson, G. F.; Greenway, G. M.; Brima, I.; Haris, P. I. Rapid arsenic speciation using ion pair LC-ICPMS with a monolithic silica column reveals increased urinary DMA excretion after ingestion of rice. *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22*, 361.
88. Becker, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry Principles and Applications*; John Wiley & Sons Ltd., 2007, 496 p.
89. Cornelis, R. *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment , Food , Medicine and Occupational Health*; John Wiley & Sons Ltd., 2005, 788 p.
90. Dams, R. F. J.; Goossens, J.; Moens, L. Spectral and Non-Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. *Mikrochim. Acta* **1995**, *119*, 277.

91. Tanner, S. D.; Baranov, V. I.; Bandura, D. R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS : a tutorial review. *Spectrochim. Acta Part B* **2002**, *57*, 1361.
92. Thomas, R. A beginner's guide to ICP-MS: Part IX - Mass analyzers: Collision/reaction cell technology. *Spectrosc.* **2002**, *17*, 42.
93. Llorente-Mirandes, T.; Calderón, J.; Centrich, F.; Rubio, R.; López-Sánchez, J. F. A need for determination of arsenic species at low levels in cereal-based food and infant cereals. Validation of a method by IC-ICPMS. *Food Chem.* **2014**, *147*, 377.
94. Narukawa, T.; Chiba, K.; Sinaviwat, S.; Feldmann, J. A rapid monitoring method for inorganic arsenic in rice flour using reversed phase-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2017**, *1479*, 129.
95. Nogueira, R.; Melo, E. A.; Figueiredo, J. L. C.; Santos, J. J.; Do Nascimento Neto, A. P. Arsenic speciation in fish and rice by HPLC-ICP-MS using salt gradient elution. *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29*, 1593.
96. Rosa, F. C.; Nunes, M. A. G.; Duarte, F. A.; Flores, É. M. de M.; Hanzel, F. B.; Vaz, A. S.; Pozebon, D.; Dressler, V. L. Arsenic speciation analysis in rice milk using LC-ICP-MS. *Food Chem. X* **2019**, *2*, 100028.
97. Jitaru, P.; Millour, S.; Roman, M.; El Koulali, K.; Noël, L.; Guérin, T. Exposure assessment of arsenic speciation in different rice types depending on the cooking mode. *J. Food Compos. Anal.* **2016**, *54*, 37.
98. Huang, J. H.; Scherr, F.; Matzner, E. Demethylation of dimethylarsinic acid and arsenobetaine in different organic soils. *Water. Air. Soil Pollut.* **2007**, *182*, 31.
99. Sommella, A.; Deacon, C.; Norton, G.; Pigna, M.; Violante, A.; Meharg, A. A. Total arsenic, inorganic arsenic, and other elements concentrations in Italian rice grain varies with origin and type. *Environ. Pollut.* **2013**, *181*, 38.
100. Zavala, Y. J.; Gerads, R.; Gürleyük, H.; Duxbury, J. M. Arsenic in rice: II. Arsenic speciation in USA grain and implications for human health. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3861.
101. Ruttens, A.; Cheyns, K.; Blanpain, A. C.; Temmerman, L. De; Waegeneers, N. Arsenic speciation in food in Belgium . Part 2: Cereals and cereal products. *Food Chem. Toxicol.* **2018**, *118*, 32.
102. Menon, M.; Sarkar, B.; Hufton, J.; Reynolds, C.; Reina, S. V.; Young, S. Do arsenic levels in rice pose a health risk to the UK population? *Ecotoxicol.*

*Environ. Saf.* **2020**, *197*, 110601.

103. CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. *A cultura do arroz*. 2015, p. 180. <<https://www.conab.gov.br/outras-publicacoes>>. Acessado em 25 de junho de 2020.
104. ELIAS, M. C. ; OLIVEIRA, M. de; VANIER, N. L. *Qualidade de arroz da pós-colheita ao consumo*; UFPEL: Pelotas, 2012, 626 p.
105. Gray, P. J.; Mindak, W. R.; Cheng, J. Elemental Analysis Manual for Food and Related Products: Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion. FDA US, version 1.2 (February 2020). <<https://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/elemental-analysis-manual-eam-food-and-related-products>>. Acessado em 07 de março de 2020.
106. INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. *Vocabulário Internacional de Metrologia*; 1a edição luso-brasileira, 2012.
107. INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. *Orientação Sobre Validação De Métodos Analíticos*. (DOQ-CGCRE-008), Revisão 05 - Agosto de 2016.
108. MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. *Manual de garantia da qualidade analítica de resíduos e contaminantes em alimento*; 2011, 227 p.
109. Souza, S. V. C.; Junqueira, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *552*, 25.
110. Welch, B. L. On the Comparison of Several Mean Values: An Alternative Approach. *Biometrika Trus* **1951**, *38*, 330.
111. Games, P.; Howell, J. F. Pairwise Multiple Comparison Procedures with Unequal N's and /or Variances: A Monte Carlo Study. *J. Educ. Stat.* **1976**, *1*, 113.
112. Games, P. A.; Keselman, H. J.; Rogan, J. C. A Review of Simultaneous Painvise Multiple Comparisons. *Stat. Neerl.* **1983**, *37*, 53.
113. Zhao, F.-J.; Zhu, Y.-G.; Meharg, A. A. Methylated Arsenic Species in Rice: Geographical Variation, Origin, and Uptake Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 3957.
114. Syu, C. H.; Huang, C. C.; Jiang, P. Y.; Lee, C. H.; Lee, D. Y. Arsenic accumulation and speciation in rice grains influenced by arsenic phytotoxicity and rice genotypes grown in arsenic-elevated paddy soils. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *286*, 179.

115. Ma, L.; Wang, L.; Jia, Y.; Yang, Z. Arsenic speciation in locally grown rice grains from Hunan Province, China: Spatial distribution and potential health risk. *Sci. Total Environ.* **2016**, *557–558*, 438.
116. Khan, M. A.; Stroud, J. L.; Zhu, Y. G.; McGrath, S. P.; Zhao, F. J. Arsenic bioavailability to rice is elevated in Bangladeshi paddy soils. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 8515.
117. Batista, B. L.; Nacano, L. R.; Freitas, R. De; Oliveira-souza, V. C. De; Barbosa, F. Determination of Essential ( Ca , Fe , I , K , Mo ) and Toxic Elements ( Hg , Pb ) in Brazilian Rice Grains and Estimation of Reference Daily Intake. *Food Nutr. Sci.* **2012**, *3*, 129.
118. Poletti, J.; Pozebon, D.; Barcellos de Fraga, M. V.; Dressler, V. L.; de Moraes, D. P. Toxic and micronutrient elements in organic, brown and polished rice in Brazil. *Food Addit. Contam. Part B* **2014**, *7*, 63.
119. Jorhem, L.; Åstrand, C.; Sundström, B.; Baxter, M.; Stokes, P.; Lewis, J.; Grawe, K. P. Elements in rice from the Swedish market: 1. Cadmium, lead and arsenic (total and inorganic). *Food Addit. Contam. Part A* **2008**, *25*, 284.
120. Batista, B. L.; de Oliveira Souza, V. C.; da Silva, F. G.; Barbosa, F. Survey of 13 trace elements of toxic and nutritional significance in rice from Brazil and exposure assessment. *Food Addit. Contam. Part B* **2010**, *3*, 253.
121. Roberts, T. L. Cadmium and phosphorous fertilizers: the issues and the science. *Procedia Engineering*. **2014**, *83*, 52.
122. Arukawa, T. N.; Atsumoto, E. M.; Ishimura, T. N.; Ioki, A. H. Determination of Sixteen Elements and Arsenic Species in Brown , Polished and Milled Rice. *Anal. Sci.* **2014**, *30*, 245.
123. Williams, Paul & Lombi, Enzo & Sun, Guo-Xin & Scheckel, Kirk & Feng, Xinbin & Zhu, Jianming & Carey, Anne-Marie & Adomako, Eureka & Lawgali, Youssef & Deacon, Claire & Meharg, Andrew. Selenium Characterization in the Global Rice Supply Chain. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 6024.
124. Johnsson, L. Selenium uptake by plants as a function of soil type , organic matter content and pH. *Plant and Soil* **1991**, *133*, 57.
125. Antoine, J. M. R.; Hoo Fung, L. A.; Grant, C. N.; Dennis, H. T.; Lalor, G. C. Dietary intake of minerals and trace elements in rice on the Jamaican market. *J. Food Compos. Anal.* **2012**, *26*, 111.

## APÊNDICE A

### Estimativa da Incerteza do Método para Especificação de Arsênio em Arroz por LC-ICP-MS

Analito	As(III)		DMA		MMA		As(V)	
Concentração avaliada, $\mu\text{g kg}^{-1}$	40	200	40	200	40	200	40	200
Variáveis	Estimativas de entrada							
$L (\mu\text{g L}^{-1})$	0,771	3,740	0,850	3,650	0,774	3,799	0,785	3,910
m (g)	1,0008	1,0010	1,0850	1,0010	1,0050	1,0010	1,0020	1,0015
$V (mL)$	50	50	50	50	50	50	50	50
Concentração calculada, $\mu\text{g kg}^{-1}$	<b>38,55</b>	<b>187,00</b>	<b>39,17</b>	<b>182,32</b>	<b>38,51</b>	<b>189,76</b>	<b>39,17</b>	<b>195,21</b>
Incerteza, $\mu\text{g kg}^{-1}$	<b>6,24</b>	<b>11,47</b>	<b>7,66</b>	<b>12,04</b>	<b>3,00</b>	<b>12,04</b>	<b>5,28</b>	<b>11,94</b>
Incerteza relativa (%)	<b>16,2</b>	<b>6,1</b>	<b>19,6</b>	<b>6,6</b>	<b>7,8</b>	<b>6,3</b>	<b>13,5</b>	<b>6,1</b>

### Modelo matemático para a medição

$$C(\mu\text{g.kg}^{-1}) = \frac{L \times V}{m} + C_{r\&R}$$

$L$  é o valor de leitura, previsto pela curva analítica

$C_{r\&R}$  é incerteza na repetitividade e reproduzibilidade intralaboratorial do método

$V$  é o volume de diluição final que a amostra é submetida

$m$  é a massa da amostra

### Planilha de Incerteza da Pesagem da Amostra

Simb.	Descrição da contribuição de incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidade de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza em g	$v_i$ ou $v_{eff}$
$m_i$	Erro máximo admissível da balança	0,050	g	retangular	1,73	0,02887	1,0000	0,02887	$\infty$
R	Efeito da resolução da balança	0,0001	g	retangular	3,46	0,00001	1,0000	0,00001	$\infty$
E	Erro de excentricidade da balança	0,01	g	retangular	3,46	0,00289	1,0000	0,00289	$\infty$
<b>m</b>	<b>Massa da amostra</b>		g	t-Student	<b>k =</b>	<b>2,00</b>	<b>u(m) =</b>	<b>0,029</b>	$\infty$
							<b>U =</b>	<b>0,058</b>	

### Planilha de Incerteza da Diluição da Amostra

Simb.	Descrição da contribuição de incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidade de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza em mL	$v_i$ ou $v_{eff}$
$V_i$	Erro máximo admitido para a micropipeta	0,030	mL	Retangular	1,73	0,01732	1,0000	0,0173	$\infty$
T	Efeito da variação da temperatura ( $\pm 5^\circ\text{C}$ )	0,0175	mL	Retangular	1,73	0,01012	1,0000	0,0101	$\infty$
S	Desvio padrão do erro médio na verificação do dispensador	0,040	mL	Normal	1,00	0,04000	1,0000	0,0400	5
<b>V</b>	<b>Volume da amostra</b>		mL	t-Student	<b>k =</b>	<b>2,43</b>	<b>u(V) =</b>	<b>0,045</b>	8
							<b>U =</b>	<b>0,109</b>	

## Incerteza da Repetitividade e Reprodutibilidade Intralaboratorial do Método - Incerteza Tipo A

$$\text{Inc. Tipo A} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Replicatas	As(III)								DMA							
	40 µg kg <sup>-1</sup>				200 µg kg <sup>-1</sup>				40 µg kg <sup>-1</sup>				200 µg kg <sup>-1</sup>			
	Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição	
1	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	37,3	37,7	38,5	35,1	187,6	167,2	186,5	187,1	36,9	38,3	39,0	36,9	189,8	172,5	185,4	194,3
2	36,4	35,4	36,9	35,6	178,2	170,6	181,7	185,4	35,1	35,9	37,7	37,4	176,6	177,6	189,0	190,2
3	37,2	37,8	33,7	35,5	188,1	183,5	169,4	185,2	37,1	38,7	35,4	36,2	186,3	190,1	175,4	190,3
4	41,4	36,0	36,2	36,1	179,6	158,6	184,5	188,6	39,4	36,7	37,1	36,5	178,0	164,6	195,5	191,6
5	39,0	37,2	36,0	36,6	193,8	176,9	182,0	189,9	38,3	38,2	37,4	37,5	175,2	184,6	178,1	193,1
6	38,2	34,2	34,4	35,8	191,0	180,2	177,6	184,6	37,5	35,7	35,9	37,0	188,9	188,4	134,7	191,1
Média, µg kg <sup>-1</sup>	36,59				181,57				37,15				182,56			
Desv Pad (s)	1,69				8,34				1,13				12,96			
CV, %	4,61				4,59				3,03				7,10			
n	24				24				24				24			
<b>Incerteza Tipo A</b>	<b>0,344</b>				<b>1,702</b>				<b>0,230</b>				<b>2,645</b>			

Replicatas	MMA								As(V)							
	40 µg kg <sup>-1</sup>				200 µg kg <sup>-1</sup>				40 µg kg <sup>-1</sup>				200 µg kg <sup>-1</sup>			
	Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição		Dias de medição	
1	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	37,3	39,7	40,6	38,7	194,7	178,4	205,1	198,7	33,7	40,0	32,9	40,0	195,9	182,0	210,3	201,4
2	36,2	37,0	39,9	39,2	183,1	183,2	195,7	196,2	31,5	40,4	40,8	42,3	181,6	185,1	196,5	203,9
3	37,9	39,6	38,2	39,5	192,4	197,2	174,1	195,4	36,9	42,0	39,4	42,0	190,1	199,0	205,3	200,0
4	38,6	37,4	39,2	39,4	180,8	168,1	153,6	196,9	37,9	40,5	40,1	40,3	183,6	173,6	200,5	196,9
5	39,2	39,0	39,4	39,4	197,1	190,0	195,2	200,1	40,0	38,6	41,0	43,0	199,4	194,9	199,0	203,0
6	36,4	40,4	38,0	39,4	195,1	192,3	198,1	197,6	39,7	37,4	39,1	42,7	192,0	200,8	200,4	198,4
Média, µg kg <sup>-1</sup>	38,73				189,96				39,26				195,56			
Desv. Padr. (s)	1,19				11,86				2,99				8,78			
CV, %	3,08				6,25				7,63				4,49			
n	24				24				24				24			
<b>Incerteza Tipo A</b>	<b>0,243</b>				<b>2,422</b>				<b>0,611</b>				<b>1,792</b>			

### Incerteza da Curva de Calibração MMQP – As(III)

Padrões	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Área Média	Fator de ponderação ( $w_i = 1/x_i^2$ )	Área Calculada	Resíduo	Concentração Calculada
Branco	0,0	0	0	1533	1533,1	-0,012
Padrão 1	0,25	34066	16,0000	34077	10,5	0,250
Padrão 2	0,50	66980	4,0000	66620	-359,3	0,503
Padrão 3	1,00	130048	1,0000	131708	1659,5	0,987
Padrão 4	5,00	663768	0,0400	652407	-11361,5	5,087
Padrão 5	20,00	2579237	0,0025	2605027	25789,6	19,802

$$y = b_0 + b_1 \cdot x$$

Coeficiente ângular ( $b_1$ )	130175	número de pontos	5
Coeficiente Linear ( $b_0$ )	1533,1	$S^2 =$	3366040
Erro Padrão	9085,0881		

Concentração avaliada	$40 \mu\text{g kg}^{-1}$	$200 \mu\text{g kg}^{-1}$
$x_{\text{pred}} (\mu\text{g L}^{-1})$	0,771	3,74
$u(x_{\text{pred}}) = u(L)$	0,04091	0,01467
var( $x_{\text{pred}}$ )	0,001674	0,0002152
$\sum(w_i x_i^2)$	5	5
$\sum w_i$	21,0425	21,0425
$(\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i$	2,4979209	2,4979209
$(\sum w_i x_i)^2 - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i$	2,5020791	2,5020791
$1 / \sum w_i$	0,0475229	0,0475229
$(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2$	20,967241	2,5921
var( $y_{\text{obs}}$ )	2,8	2,8

### Equações de Cálculo

$y$  é a área do cromatograma

$x_{\text{pred}}$  é a concentração da amostra interpolada na curva

$$u(x_{\text{pred}}, y) \text{ é } \sqrt{\text{var}(x_{\text{pred}})}$$

$b_0$  e  $b_1$  são os coeficientes da reta

$w_i$  é o fator de ponderação (peso)

$x_i$  é a concentração de cada nível da curva

$$S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{\text{fi}})^2}{(n-2)}$$

$\bar{x}$  é a concentração média dos níveis da curva

$(y_i - y_{\text{fi}})$  é o resíduo da curva para o iésimo ponto

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \text{var}(y_{\text{obs}}) / b_1^2 + \frac{s^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{(\sum (w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i)} \right)$$

### Incerteza da Curva de Calibração MMQP - DMA

Padrões	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Área Média	Fator de ponderação ( $w_i = 1/x_i^2$ )	Área Calculada	Resíduo	Concentração Calculada
Branco	0,0	0	0	-1277	-1277,349	0,0100
Padrão 1	0,25	30571	16,0000	30530	-40,924	0,2503
Padrão 2	0,50	62824	4,0000	62338	-485,721	0,5038
Padrão 3	1,00	122771	1,0000	125953	3182,241	0,9750
Padrão 4	5,00	650949	0,0400	634876	-16073,844	5,1263
Padrão 5	20,00	2519981	0,0025	2543334	23353,338	19,8164

$$y = b_0 + b_1 \cdot x$$

Coeficiente ângular ( $b_1$ )	127231	número de pontos	5
Coeficiente Linear ( $b_0$ )	-1277,3	$S^2 =$	7598445
Erro Padrão	11468,804		

Concentração avaliada	40 $\mu\text{g kg}^{-1}$	200 $\mu\text{g kg}^{-1}$
$x_{\text{pred}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,85	3,65
$u(x_{\text{pred}}) = u(L)$	0,06182	0,02255
var( $x_{\text{pred}}$ )	0,0038213	0,0005086
$\sum(w_i x_i^2)$	5	5
$\sum w_i$	21,0425	21,0425
$(\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i$	2,4979209	2,4979209
$(\sum(w_i x_i)^2 - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i)$	2,5020791	2,5020791
$1 / \sum w_i$	0,0475229	0,0475229
$(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2$	20,25	2,5921
var( $y_{\text{obs}}$ )	1,3	1,3

### Incerteza da Curva de Calibração MMQP – MMA

Padrões	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Área Média	Fator de ponderação ( $w_i = 1/x_i^2$ )	Área Calculada	Resíduo	Concentração Calculada
Branco	0,0	0	0	140	140,443	-0,0010
Padrão 1	0,25	34920	16,0000	34880	-39,702	0,2503
Padrão 2	0,50	69731	4,0000	69619	-111,735	0,5008
Padrão 3	1,00	137997	1,0000	139099	1101,197	0,9921
Padrão 4	5,00	694367	0,0400	694931	563,880	4,9959
Padrão 5	20,00	2795936	0,0025	2779302	-16633,920	20,1197

$$y = b_0 + b_1 \cdot x$$

Coeficiente ângular (b1)	138958	número de pontos	5
Coeficiente Linear (b0)	140,4	$S^2 =$	664077
Erro Padrão	2269,7024		

Concentração avaliada	$40 \mu\text{g kg}^{-1}$	$200 \mu\text{g kg}^{-1}$
$x_{\text{pred}} (\mu\text{g L}^{-1})$	0,774	3,799
$u(x_{\text{pred}}) = u(L)$	0,01701	0,00610
var( $x_{\text{pred}}$ )	0,0002895	3,726E-05
$\sum(w_i x_i^2)$	5	5
$\sum w_i$	21,0425	21,0425
$(\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i$	2,4979209	2,4979209
$(\sum(w_i x_i)^2 - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i)$	2,5020791	2,5020791
$1 / \sum w_i$	0,0475229	0,0475229
$(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2$	20,939776	2,5921
var( $y_{\text{obs}}$ )	1,4	1,4

### Incerteza da Curva de Calibração MMQP - As(V)

Padrões	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Área Média	Fator de ponderação ( $w_i = 1/x_i^2$ )	Área Calculada	Resíduo	Concentração Calculada
Branco	0,0	0	0	-1044	-1044,472	0,0085
Padrão 1	0,25	29622	16,0000	29534	-87,933	0,2507
Padrão 2	0,50	59886	4,0000	60113	226,384	0,4981
Padrão 3	1,00	120409	1,0000	121270	860,463	0,9930
Padrão 4	5,00	620893	0,0400	610526	-10366,464	5,0848
Padrão 5	20,00	2423003	0,0025	2445239	22235,894	19,8182

$$y = b_0 + b_1 x$$

Coeficiente ângular (b1)	122314	número de pontos	5
Coeficiente Linear (b0)	-1044,5	$S^2 =$	2201247
Erro Padrão	8095,8579		

Concentração avaliada	$40 \mu\text{g kg}^{-1}$	$200 \mu\text{g kg}^{-1}$
$x_{\text{pred}} (\mu\text{g L}^{-1})$	0,785	3,910
$u(x_{\text{pred}}) = u(L)$	0,03511	0,01263
var( $x_{\text{pred}}$ )	0,0012324	0,0001594
$\sum(w_i x_i^2)$	5	5
$\sum w_i$	21,0425	21,0425
$(\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i$	2,4979209	2,4979209
$(\sum(w_i x_i)^2 - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i)$	2,5020791	2,5020791
$1 / \sum w_i$	0,0475229	0,0475229
$(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2$	20,839225	2,5921
var( $y_{\text{obs}}$ )	9,0	9,0

### Coeficientes de Sensibilidade

Derivadas Parciais	As(III)		DMA		MMA		As(V)	
	Concentrações avaliadas ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )							
	40	200	40	200	40	200	40	200
$\partial C/\partial L = V/m$	50,00	50,00	46,08	49,95	49,75	49,95	49,90	49,93
$\partial C/\partial V = L/m$	0,771	3,74	0,78	3,65	0,77	3,80	0,78	3,90
$\partial C/\partial m = - L \times V/m^2$	-38,55	-187,00	-36,10	-182,14	-38,32	-189,57	-39,09	-194,91
$\partial C/\partial r&R$	1	1	1	1	1	1	1	1

**Equação de medida**

$$C(\mu\text{g.kg}^{-1}) = \frac{L \times V}{m} + C_{r\&R}$$

### Planilha Global de Incerteza de Medição do As(III) - 40 µg kg<sup>-1</sup>

Símb.	Contribuição de Incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{eff}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,041	µg L <sup>-1</sup>	t-Student	1,00	0,04091	50,00	2,0457	3
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	0,344	-	t-Student	1,00	0,34400	1	0,3440	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-38,55	-1,1184	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	mL	t-Student	2,43	0,04475	0,771	0,0345	8
$C$	Concentração		µg kg <sup>-1</sup>	t-Student	k =	2,65	$u(C) =$ $U =$	2,357 6,243	5

<b>Resultado final:</b>	38,55	$\pm$	6,24	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	16,2 %

### Planilha Global de Incerteza de Medição do As(III) - 200 µg kg<sup>-1</sup>

Símb.	Contribuição de Incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{eff}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,015	µg L <sup>-1</sup>	t-Student	1,00	0,01467	50,00	0,7335	3
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	1,702	-	t-Student	1,00	1,70159	1	1,7016	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-187,00	-5,4252	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	mL	t-Student	2,43	0,04475	3,74	0,1674	8
$C$	Concentração		µg kg <sup>-1</sup>	t-Student	k =	2,00	$u(C) =$ $U =$	5,735 11,472	$\infty$

<b>Resultado final:</b>	187,00	$\pm$	11,47	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	6,1 %

### Planilha Global de Incerteza de Medição do DMA - 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Símb.	Contribuição de Incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{\text{eff}}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,062	$\mu\text{g L}^{-1}$	t-Student	1,00	0,06182	46,08	2,8487	5
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	0,230	-	t-Student	1,00	0,22988	1	0,2299	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-36,10	-1,0474	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	$\text{mL}$	t-Student	2,43	0,04475	0,783	0,0351	8
$C$	Concentração		$\mu\text{g kg}^{-1}$	t-Student	k =	2,52	$u(C) =$ $U =$	<b>3,044</b> <b>7,660</b>	7

<b>Resultado final:</b>	<b>39,17</b>	$\pm$	<b>7,66</b>	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	19,6 %

### Planilha Global de Incerteza de Medição do DMA - 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Símb.	Contribuição de Incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{\text{eff}}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,023	$\mu\text{g L}^{-1}$	t-Student	1,00	0,02255	49,95	1,1265	3
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	2,645	-	t-Student	1,00	2,64459	1	2,6446	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-182,14	-5,2841	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	$\text{mL}$	t-Student	2,43	0,04475	3,65	0,1632	8
$C$	Concentração		$\mu\text{g kg}^{-1}$	t-Student	k =	2,00	$u(C) =$ $U =$	<b>6,018</b> <b>12,041</b>	$\infty$

<b>Resultado final:</b>	<b>182,32</b>	$\pm$	<b>12,04</b>	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	6,6 %

### Planilha Global de Incerteza do Medição de MMA - 40 µg kg<sup>-1</sup>

Símb.	Contribuição de Incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{eff}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,017	µg L <sup>-1</sup>	t-Student	1,00	0,01701	49,75	0,8464	3
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	0,243	-	t-Student	1,00	0,24335	1	0,2434	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-38,32	-1,1116	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	mL	t-Student	2,43	0,04475	0,770	0,0345	8
$C$	Concentração		µg kg <sup>-1</sup>	t-Student	k =	2,11	$u(C) =$ $U =$	<b>1,419</b> <b>3,000</b>	24

<b>Resultado final:</b>	<b>38,51</b>	$\pm$	3,00	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	7,8 %

### Planilha Global de Incerteza de Medição do MMA - 200 µg kg<sup>-1</sup>

Símb.	Contribuição de Incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{eff}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,006	µg L <sup>-1</sup>	t-Student	1,00	0,00610	49,95	0,3049	3
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	2,422	-	t-Student	1,00	2,42174	1	2,4217	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-189,57	-5,4998	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	mL	t-Student	2,43	0,04475	3,80	0,1698	8
$C$	Concentração		µg kg <sup>-1</sup>	t-Student	k =	2,00	$u(C) =$ $U =$	<b>6,019</b> <b>12,039</b>	$\infty$

<b>Resultado final:</b>	<b>189,76</b>	$\pm$	12,04	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	6,3 %

### Planilha Global de Incerteza de Medição do As(V) – 40 µg kg<sup>-1</sup>

Símb.	Contribuição de Incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{eff}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,035	µg L <sup>-1</sup>	t-Student	1,00	0,03511	49,90	1,7518	3
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	0,611	-	t-Student	1,00	0,61115	1	0,6111	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-39,09	-1,1342	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	mL	t-Student	2,43	0,04475	0,783	0,0351	8
$C$	Concentração		µg kg <sup>-1</sup>	t-Student	k =	2,43	$u(C) =$ $U =$	2,175 5,282	7

<b>Resultado final:</b>	39,17	$\pm$	5,28	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	13,5 %

### Planilha Global de Incerteza de Medição do As(V) – 200 µg kg<sup>-1</sup>

Símb.	Descrição da contribuição de incerteza	Estimativa de Variação ( $\pm$ )	Unidad e de Medida	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza	$v_i$ ou $v_{eff}$
$L$	Incerteza da leitura na curva de calibração	0,013	µg L <sup>-1</sup>	t-Student	1,00	0,01263	49,93	0,6304	3
$C_{r&R}$	Incerteza da repetitividade e reproduzibilidade Intralaboratorial	1,792	-	t-Student	1,00	1,79193	1	1,7919	23
$m$	Incerteza da massa da amostra	0,058	g	t-Student	2,00	0,02901	-194,91	-5,6548	$\infty$
$V$	Incerteza do volume de diluição final da amostra	0,109	mL	t-Student	2,43	0,04475	3,90	0,1747	8
$C$	Concentração		µg kg <sup>-1</sup>	t-Student	k =	2,00	$u(C) =$ $U =$	5,968 11,936	$\infty$

<b>Resultado final:</b>	195,21	$\pm$	11,94	$\mu\text{g kg}^{-1}$
			$\pm$	6,1 %

## APÊNDICE B

Tabela B.1 - Concentração das espécies de As, eficiência de extração e concentração total dos elementos no arroz branco polido.

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
Campanha-1	35,3	47,3	1,5	<3,0	35,3	84,1	83,6	101%	<0,3	7,4	1,9	1,9	9,8	3,9	<1,6	<0,4	<7,4	39,1	14,7	97,9	<0,2	14,4	78,3	335,7	<0,4	11,6	8,3	53,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-2	65,2	89,6	2,5	<3,0	65,2	157,2	162,2	97%	<0,3	10,8	2,5	1,7	11,5	6,3	<1,6	<0,4	<7,4	21,1	18,5	164,7	<0,2	30,2	210,2	522,5	<0,4	11,9	14,6	147,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-3	81,1	70,0	1,6	<3,0	81,1	152,7	156,6	97%	<0,3	11,2	2,6	2,2	12,5	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	15,2	20,6	190,7	<0,2	19,4	255,2	578,0	<0,4	17,0	10,9	193,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-4	63,4	90,4	3,0	<3,0	63,4	156,9	152,1	103%	<0,3	11,2	2,2	1,9	12,6	5,3	<1,6	<0,4	<7,4	23,8	19,3	178,0	<0,2	24,6	221,0	562,3	<0,4	16,0	9,2	157,9	<3,6	<11,3	24,4	<0,3
Campanha-5	56,4	81,1	2,8	<3,0	56,4	140,3	169,2	83%	<0,3	11,7	2,2	2,0	12,0	6,5	<1,6	<0,4	<7,4	21,7	22,2	169,7	<0,2	26,9	190,7	490,4	<0,4	12,8	12,9	122,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-6	71,9	67,8	2,8	5,9	77,8	148,3	155,7	95%	<0,3	12,3	2,6	2,1	12,1	8,3	<1,6	<0,4	<7,4	21,1	20,9	196,0	<0,2	25,3	245,8	590,4	<0,4	19,7	12,9	180,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-7	74,5	72,8	2,7	<3,0	74,5	149,9	154,4	97%	<0,3	13,0	2,9	2,2	12,6	8,9	<1,6	<0,4	<7,4	36,6	21,6	222,3	<0,2	32,7	268,0	605,3	<0,4	21,3	13,6	182,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-8	67,9	80,7	3,0	5,0	72,9	156,6	171,5	91%	0,8	10,5	2,8	1,8	12,8	5,4	<1,6	<0,4	<7,4	65,5	19,1	200,8	<0,2	29,6	227,2	597,7	<0,4	15,0	10,3	150,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-9	77,9	96,7	2,5	<3,0	77,9	177,1	199,2	89%	<0,3	13,5	2,5	2,3	12,6	6,8	<1,6	<0,4	<7,4	39,5	18,7	169,5	<0,2	27,4	240,4	651,6	<0,4	28,3	12,6	174,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-10	69,4	100,9	3,2	4,7	74,1	178,1	178,9	100%	0,4	12,4	2,4	1,9	12,2	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	18,5	16,6	171,8	<0,2	22,9	215,4	580,7	<0,4	14,6	10,9	199,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-11	70,3	86,6	2,0	4,1	74,4	163,0	179,7	91%	<0,3	10,8	2,1	2,0	11,6	6,0	<1,6	<0,4	<7,4	20,7	18,0	189,6	<0,2	30,1	196,0	558,6	<0,4	14,1	17,1	171,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-12	66,9	95,5	2,6	<3,0	66,9	165,1	194,6	85%	<0,3	10,7	2,1	1,8	11,2	5,7	<1,6	<0,4	<7,4	13,0	20,8	175,3	<0,2	36,9	185,9	586,7	<0,4	11,8	16,3	168,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-13	68,2	104,6	2,3	<3,0	68,2	175,2	190,1	92%	<0,3	10,6	2,1	1,8	11,2	5,6	<1,6	<0,4	<7,4	26,5	20,2	188,0	<0,2	29,3	188,9	581,5	<0,4	13,6	15,9	175,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-14	62,8	56,3	2,5	3,8	66,6	125,4	139,3	90%	<0,3	13,1	3,2	2,0	12,4	8,2	<1,6	<0,4	<7,4	25,9	23,1	158,4	<0,2	21,6	251,2	482,0	<0,4	12,5	15,2	164,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-15	65,2	72,7	2,5	4,8	70,1	145,2	157,9	92%	<0,3	11,2	2,4	1,9	10,8	6,4	<1,6	<0,4	<7,4	13,7	19,8	132,0	<0,2	21,4	196,9	497,6	<0,4	11,3	14,4	139,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-16	66,0	90,8	3,3	<3,0	66,0	160,0	164,8	97%	<0,3	10,5	1,5	2,0	11,2	5,9	<1,6	<0,4	<7,4	6,0	20,1	163,5	<0,2	13,7	174,6	479,1	<0,4	12,7	12,5	119,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-17	81,0	102,8	3,6	5,7	86,6	193,0	189,3	102%	0,4	12,2	2,6	2,2	12,8	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	22,3	19,9	179,2	<0,2	37,7	215,6	640,7	<0,4	18,6	12,0	162,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-18	67,4	91,1	3,5	3,3	70,7	165,4	180,5	92%	<0,3	11,1	2,0	1,9	12,0	5,4	<1,6	<0,4	<7,4	17,3	18,4	166,5	<0,2	31,3	180,7	581,2	<0,4	17,0	10,8	134,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-19	44,9	45,4	1,0	<3,0	44,9	91,4	120,0	76%	<0,3	11,7	2,0	2,3	12,5	5,8	<1,6	<0,4	<7,4	20,8	34,1	200,2	<0,2	33,0	122,4	580,6	<0,4	12,1	35,7	213,7	3,7	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-20	56,2	75,9	1,9	4,5	60,7	138,6	144,3	96%	<0,3	7,6	1,4	2,8	16,9	0,9	<1,6	<0,4	<7,4	15,7	6,8	176,2	<0,2	35,5	88,2	677,1	<0,4	25,6	<0,2	56,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-21	59,5	82,5	2,2	4,3	63,8	148,5	153,9	96%	<0,3	7,7	1,5	2,8	17,7	1,1	<1,6	<0,4	<7,4	14,6	6,1	171,2	<0,2	24,9	96,9	694,8	<0,4	23,2	<0,2	57,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-22	60,9	66,2	1,6	4,6	65,4	133,3	142,5	94%	<0,3	7,9	1,8	3,0	16,7	1,0	<1,6	<0,4	<7,4	17,9	6,7	177,5	<0,2	49,6	96,7	673,3	<0,4	25,1	0,2	63,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-23	63,2	67,0	1,4	5,9	69,1	137,5	145,6	94%	<0,3	7,7	1,4	2,8	17,1	0,9	<1,6	<0,4	<7,4	24,9	6,0	167,4	<0,2	33,7	82,0	696,3	<0,4	25,8	<0,2	49,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-24	59,1	79,6	1,9	6,4	65,5	147,0	153,9	96%	<0,3	7,8	1,6	2,8	17,3	1,1	<1,6	<0,4	<7,4	35,5	6,5	176,9	<0,2	31,1	103,2	686,1	<0,4	20,8	0,2	72,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-25	67,8	66,9	0,9	<3,0	67,8	135,5	133,3	102%	<0,3	7,7	2,4	2,9	17,5	0,9	<1,6	<0,4	<7,4	24,2	6,3	188,6	<0,2	28,9	85,7	684,2	<0,4	27,3	<0,2	60,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-26	59,4	67,5	1,6	4,8	64,2	133,4	141,7	94%	<0,3	7,6	1,5	3,5	17,6	0,8	<1,6	<0,4	<7,4	6,1	6,5	167,8	<0,2	35,9	86,2	699,1	<0,4	26,3	<0,2	51,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-27	77,4	97,0	2,9	4,4	81,7	181,7	172,4	105%	<0,3	11,6	3,2	1,8	12,2	6,9	<1,6	<0,4	<7,4	63,8	20,7	185,2	<0,2	32,1	229,8	550,7	<0,4	11,5	15,7	163,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-28	90,6	98,1	3,0	3,3	93,9	195,0	236,1	83%	<0,3	16,0	3,7	2,4	13,9	9,0	<1,6	<0,4	<7,4	30,2	27,8	242,4	<0,2	39,7	291,2	765,6	<0,4	17,4	14,3	263,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-29	78,4	70,2	2,5	4,3	82,7	155,4	170,1	91%	<0,3	13,0	2,9	2,5	12,0	10,3	<1,6	<0,4	<7,4	72,0	21,5	234,4	<0,2	17,5	263,7	643,3	<0,4	20,3	15,5	188,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-30	69,8	65,1	2,2	<3,0	69,8	137,1	131,6	104%	<0,3	11,6	2,5	2,0	10,9	7,2	<1,6	<0,4	<7,4	43,1	20,3	155,9	0,2	13,2	212,6	449,4	<0,4	13,6	14,0	144,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-31	63,0	76,7	2,8	4,3	67,3	146,8	167,4	88%	<0,3	11,7	2,1	2,0	11,0	6,8	<1,6	<0,4	<7,4	32,8	21,4	149,1	<0,2	18,9	206,5	515,5	<0,4	12,2	14,2	147,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-32	83,9	99,3	2,8	5,2	89,1	191,2	205,3	93%	<0,3	12,1	3,0	2,2	11,9	7,7	<1,6	<0,4	<7,4	96,1	21,9													

(Continuação da Tabela B.1)

Mesoregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						As total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )																
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
Campanha-41	63,3	85,7	2,6	<3,0	63,3	151,6	188,0	81%	<0,3	11,5	2,4	2,1	11,2	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	57,5	19,1	191,2	<0,2	27,2	207,7	591,9	<0,4	15,3	11,3	149,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-42	70,3	91,3	3,0	<3,0	70,3	164,5	186,5	88%	<0,3	12,1	2,6	2,1	12,3	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	50,8	20,2	197,3	<0,2	37,0	216,3	591,6	<0,4	15,2	12,4	154,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-43	71,6	93,2	3,3	<3,0	71,6	168,0	187,5	90%	<0,3	11,7	2,2	2,1	11,4	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	37,7	19,3	190,8	0,2	23,2	203,4	602,9	<0,4	16,5	12,4	146,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-44	60,4	83,7	2,1	3,9	64,4	150,2	187,6	80%	<0,3	11,0	1,5	2,0	11,1	5,2	<1,6	<0,4	<7,4	13,4	14,8	162,2	<0,2	32,8	190,9	593,0	<0,4	16,1	10,9	134,8	3,9	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-45	87,6	103,5	1,8	<3,0	87,6	192,9	195,0	99%	<0,3	12,5	2,7	2,0	12,2	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	52,1	23,4	199,5	<0,2	28,3	212,8	620,1	<0,4	16,4	12,9	186,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-46	82,1	103,4	3,0	5,6	87,7	194,0	188,1	103%	<0,3	12,8	3,0	1,9	11,8	6,8	<1,6	<0,4	<7,4	79,1	23,2	208,7	<0,2	28,8	231,0	605,9	<0,4	14,8	12,3	175,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-47	68,1	85,6	2,8	6,9	75,0	163,5	188,1	87%	<0,3	12,0	2,4	1,9	12,0	6,1	<1,6	<0,4	<7,4	21,0	16,5	163,2	<0,2	30,8	218,1	620,9	<0,4	13,5	11,8	158,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-48	69,8	101,9	2,8	5,7	75,5	180,2	208,6	86%	<0,3	10,8	1,6	2,0	11,1	5,0	<1,6	<0,4	<7,4	22,2	16,5	165,5	<0,2	37,7	198,2	594,7	<0,4	15,4	10,4	137,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-49	60,2	83,3	1,5	<3,0	60,2	145,0	165,6	88%	<0,3	10,2	1,2	1,9	10,4	5,1	<1,6	<0,4	<7,4	15,0	15,8	147,1	<0,2	17,6	175,7	559,6	<0,4	13,2	10,8	130,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-50	76,7	117,1	3,4	5,8	82,5	203,1	208,3	97%	<0,3	10,6	1,5	2,0	10,9	4,9	<1,6	<0,4	<7,4	17,6	16,1	174,3	<0,2	22,7	197,5	573,1	<0,4	16,1	10,7	139,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-51	82,1	113,3	3,7	5,6	87,7	204,7	219,9	93%	<0,3	11,7	2,2	2,0	11,9	5,5	<1,6	<0,4	<7,4	15,9	17,8	161,4	<0,2	29,0	231,8	631,8	<0,4	14,5	11,2	157,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-52	65,9	98,9	3,4	7,7	73,6	175,9	195,0	90%	<0,3	10,9	1,7	1,9	11,4	5,0	<1,6	<0,4	9,1	21,8	15,0	162,4	<0,2	27,7	209,0	540,6	<0,4	17,1	9,4	142,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-53	72,3	96,7	3,6	4,9	77,3	177,5	191,8	93%	1,6	11,6	3,6	2,0	12,0	6,0	<1,6	<0,4	11,2	58,3	28,6	181,0	0,6	20,0	222,1	570,2	<0,4	14,5	11,0	180,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-54	75,2	86,5	3,8	7,5	82,7	173,0	174,9	99%	1,6	12,4	3,4	2,1	12,8	6,3	<1,6	<0,4	7,5	48,5	15,8	163,2	0,7	37,9	213,8	612,7	<0,4	23,9	8,4	209,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-55	80,0	70,5	3,1	5,1	85,1	158,6	148,0	107%	<0,3	12,1	2,4	2,1	12,0	6,9	<1,6	<0,4	9,9	23,2	19,6	191,1	0,2	24,4	287,5	535,0	<0,4	17,7	10,2	207,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-56	75,6	110,9	4,0	6,4	82,0	196,8	184,9	106%	<0,3	11,7	2,5	2,0	11,6	5,9	<1,6	<0,4	<7,4	27,4	16,2	162,3	<0,2	21,3	197,5	537,1	<0,4	15,4	9,9	172,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-57	74,9	99,9	3,7	5,4	80,2	183,8	201,0	91%	0,4	12,9	3,0	2,2	12,4	6,4	<1,6	<0,4	10,5	56,4	18,9	202,4	0,3	27,3	244,3	599,2	<0,4	18,1	13,0	221,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-58	71,9	94,8	3,5	4,3	76,2	174,4	206,3	85%	1,5	11,8	3,1	2,1	12,1	5,7	<1,6	<0,4	<7,4	44,8	17,7	178,2	0,6	28,0	216,7	589,5	<0,4	16,4	11,5	182,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-59	75,8	107,3	4,1	4,8	80,5	191,9	193,8	99%	0,7	13,0	2,9	2,1	12,2	6,8	<1,6	<0,4	10,6	22,2	19,0	165,8	2,5	28,8	238,5	563,7	<0,4	15,6	11,6	198,8	<3,6	<11,3	13,0	<0,3
Campanha-60	79,5	114,9	4,0	6,8	86,2	205,1	199,0	103%	<0,3	12,8	2,6	1,9	11,8	6,6	<1,6	<0,4	<7,4	33,2	20,8	165,7	<0,2	31,4	237,6	597,6	<0,4	13,2	11,6	200,1	<3,6	<11,3	23,7	<0,3
Campanha-61	70,0	88,9	3,1	4,9	74,9	166,9	161,5	103%	0,6	11,0	2,5	2,0	11,8	4,9	<1,6	<0,4	9,6	102,3	16,3	189,2	0,2	21,3	204,8	518,4	<0,4	16,6	8,9	200,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-62	62,9	85,3	3,1	3,8	66,7	155,1	155,7	100%	<0,3	11,3	2,1	1,9	11,6	5,0	<1,6	<0,4	<7,4	29,5	16,6	168,1	<0,2	24,7	168,0	543,8	<0,4	16,6	9,3	159,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-63	54,6	73,6	1,6	<3,0	54,6	129,8	148,4	87%	<0,3	10,7	2,1	2,1	13,9	6,1	<1,6	<0,4	<7,4	26,8	20,5	243,1	<0,2	42,5	122,3	608,2	<0,4	13,4	33,7	164,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-64	59,0	77,8	1,5	<3,0	59,0	138,4	134,5	103%	<0,3	10,4	2,0	2,0	13,4	5,9	<1,6	<0,4	<7,4	23,7	20,0	227,3	<0,2	22,9	119,8	573,7	<0,4	14,4	31,6	157,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-65	73,4	91,3	2,1	8,4	81,8	175,2	181,3	97%	<0,3	11,0	2,5	2,0	13,8	6,8	<1,6	<0,4	<7,4	13,2	20,0	217,0	<0,2	29,8	131,3	669,6	<0,4	14,2	40,5	182,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-66	67,3	80,2	1,9	5,0	72,3	154,4	145,2	106%	<0,3	10,6	2,5	2,0	13,7	6,7	<1,6	<0,4	<7,4	14,2	19,2	230,2	<0,2	28,7	123,2	582,0	<0,4	14,1	36,8	165,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-67	54,8	70,2	1,7	<3,0	54,8	126,7	158,1	80%	0,4	10,7	2,4	2,2	13,4	6,9	<1,6	<0,4	<7,4	20,6	19,1	247,0	<0,2	33,8	116,4	618,8	<0,4	15,3	36,6	165,9	4,0	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-68	69,2	81,0	1,7	4,3	73,4	156,2	166,9	94%	<0,3	9,8	2,3	1,9	13,0	5,8	<1,6	<0,4	<7,4	17,2	17,4	200,5	<0,2	27,6	105,2	645,7	<0,4	12,0	29,6	160,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-69	67,3	83,9	1,9	3,9	71,2	157,0	164,1	96%	<0,3	9,5	1,7	2,0	12,1	5,5	1,7	<0,4	<7,4	12,8	17,7	203,7	<0,2	33,3	101,4	625,3	<0,4	10,4	28,2	152,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-70	65,3	81,4	1,9	<3,0	65,3	148,7	167,8	89%	<0,3	9,7	1,8	2,0	12,2	5,6	2,5	<0,4	7,5	15,9	17,8	189,0	<0,2	34,0	102,8	605,8	<0,4	11,2	28,7	162,6	3,8	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-71	59,2	76,3	1,9	4,5	63,6	141,9	172,8	82%	<0,3	9,7	1,7	2,0	12,1	5,8	1,8	<0,4	<7,4	14,8	18,7	196,0	<0,2	20,4	110,3	612,7	<0,4	10,1	37,3	150,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-72	58,3	68,7	2,3	3,8	62,0	133,1	158,4	84%	0,9	11,6	2,7	2,1	11,6	4,5	<1,6	<0,4	<7,4	38,5	20,2	213,3	<0,2	25,8	192,3	620,0	<0,4	26,0	6,9	118,				

(Continuação da Tabela B.1)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
Central-8	63,7	53,5	1,5	<3,0	63,7	118,7	126,1	94%	<0,3	10,1	2,6	2,3	12,8	7,8	<1,6	<0,4	<7,4	49,4	30,2	174,0	<0,2	29,9	85,1	584,0	<0,4	6,5	56,8	156,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-9	73,2	95,6	1,4	4,8	77,9	174,9	194,6	90%	0,5	11,2	3,7	2,0	15,2	5,3	<1,6	<0,4	<7,4	64,1	21,7	152,3	<0,2	39,6	94,5	758,5	<0,4	11,2	40,7	255,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-10	60,2	51,5	1,4	5,1	65,4	118,3	126,6	93%	<0,3	11,0	3,2	2,8	13,8	6,5	<1,6	<0,4	<7,4	48,8	32,7	221,5	<0,2	51,4	92,6	609,3	<0,4	6,3	46,7	191,0	4,7	<11,3	<10,0	<0,3
Central-11	60,4	82,8	1,1	4,9	65,3	149,2	155,0	96%	<0,3	9,4	2,4	1,9	14,2	4,2	<1,6	<0,4	<7,4	21,8	21,6	129,8	<0,2	41,6	82,6	687,4	<0,4	12,0	35,0	228,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-12	71,4	83,1	2,2	5,4	76,8	162,1	167,7	97%	1,3	10,0	3,4	1,6	15,3	4,8	<1,6	<0,4	<7,4	41,6	15,0	204,9	<0,2	25,2	101,2	608,2	<0,4	13,5	36,8	285,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-13	71,9	70,3	1,2	3,9	75,8	147,3	151,8	97%	<0,3	11,6	3,4	2,2	14,9	8,0	<1,6	<0,4	<7,4	28,6	33,0	212,6	<0,2	44,1	111,1	618,0	<0,4	9,3	84,0	219,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-14	56,6	51,8	0,8	3,0	59,6	112,2	110,0	102%	<0,3	10,5	2,6	2,4	14,4	6,9	<1,6	<0,4	<7,4	31,4	38,5	179,8	<0,2	36,1	85,5	544,3	<0,4	11,6	57,1	141,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-15	70,0	36,0	1,0	5,0	75,1	112,0	114,9	97%	<0,3	11,6	3,1	2,2	14,6	6,2	<1,6	<0,4	<7,4	15,4	35,9	141,9	<0,2	46,9	99,7	518,9	<0,4	10,9	27,7	163,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-16	61,6	28,0	1,1	4,0	65,7	94,8	84,4	112%	<0,3	10,6	2,3	2,3	14,1	4,3	<1,6	<0,4	<7,4	37,1	31,7	135,5	<0,2	53,4	73,6	543,3	<0,4	9,9	18,0	107,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-17	65,2	32,6	1,1	4,0	69,1	102,8	96,3	107%	<0,3	12,8	3,4	2,3	14,3	6,1	<1,6	<0,4	<7,4	22,9	39,0	166,2	<0,2	36,7	90,2	496,4	<0,4	7,8	33,1	156,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-18	58,4	213,0	3,2	5,3	63,7	279,9	299,2	94%	<0,3	17,2	2,0	2,1	14,0	6,1	<1,6	<0,4	<7,4	19,4	15,5	110,6	<0,2	35,3	111,4	487,8	<0,4	5,6	8,7	94,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-19	59,7	31,6	0,9	<3,0	59,7	92,2	96,1	96%	<0,3	11,9	2,8	2,2	14,1	5,7	<1,6	<0,4	<7,4	12,5	37,1	156,3	<0,2	45,4	84,7	484,5	<0,4	7,4	31,0	144,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-20	65,5	30,3	1,1	4,2	69,7	101,1	106,0	95%	<0,3	11,7	2,8	2,4	13,3	5,7	<1,6	<0,4	<7,4	32,2	37,1	165,0	<0,2	48,6	82,6	508,8	<0,4	6,6	31,8	149,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-21	78,8	56,5	2,1	4,3	83,2	141,7	137,9	103%	<0,3	9,7	2,8	2,0	13,8	4,9	<1,6	<0,4	<7,4	10,0	20,3	154,7	<0,2	35,6	121,9	672,6	<0,4	14,9	27,8	179,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-22	76,5	54,2	1,7	5,3	81,7	137,6	152,6	90%	<0,3	9,5	2,7	2,0	12,7	5,0	<1,6	<0,4	<7,4	20,2	17,8	174,2	<0,2	29,5	115,3	646,6	<0,4	9,1	26,3	167,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-23	70,7	53,5	1,2	4,0	74,7	129,3	128,7	100%	<0,3	9,7	2,7	2,0	12,5	6,9	3,9	<0,4	<7,4	33,5	18,7	180,0	<0,2	38,1	149,1	576,5	<0,4	8,3	30,5	132,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-24	66,7	52,0	1,1	3,4	70,1	123,2	123,1	100%	<0,3	8,9	2,3	1,8	12,6	4,3	<1,6	<0,4	<7,4	31,8	16,4	178,6	<0,2	28,8	129,6	576,0	<0,4	9,5	23,3	188,8	<3,6	<11,3	34,8	<0,3
Central-25	78,1	52,8	1,8	3,6	81,7	136,3	165,7	82%	<0,3	10,4	2,6	2,4	14,1	5,6	<1,6	<0,4	<7,4	19,5	24,2	179,2	<0,2	38,7	144,0	732,8	<0,4	23,3	27,0	193,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-26	42,7	176,3	2,5	<3,0	42,7	221,6	228,6	97%	0,7	9,6	2,8	1,2	9,3	3,7	<1,6	<0,4	<7,4	69,2	5,6	64,0	<0,2	18,6	195,8	253,8	<0,4	1,6	1,4	102,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-27	31,4	131,4	2,2	<3,0	31,4	165,1	205,2	80%	<0,3	9,2	1,4	1,1	9,0	3,4	<1,6	<0,4	<7,4	10,6	4,2	37,5	<0,2	17,5	181,4	227,7	<0,4	1,5	1,5	86,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-28	51,0	185,1	4,8	7,2	58,3	248,2	306,0	81%	0,6	14,9	1,8	1,6	11,7	6,5	<1,6	<0,4	<7,4	32,0	8,9	65,0	<0,2	30,2	326,5	352,3	<0,4	6,1	5,2	236,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-29	66,9	46,2	1,2	<3,0	66,9	114,4	121,8	94%	3,3	11,5	8,2	1,9	13,3	6,3	<1,6	<0,4	<7,4	135,2	37,0	186,7	<0,2	34,4	142,3	527,4	<0,4	10,7	25,6	184,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-30	74,0	40,5	1,1	4,8	78,8	120,5	133,3	90%	<0,3	12,6	3,0	2,1	14,8	8,1	<1,6	<0,4	<7,4	23,2	33,7	141,6	<0,2	43,5	156,6	624,3	<0,4	12,8	27,4	178,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-31	66,9	61,9	2,2	<3,0	66,9	131,0	134,5	97%	4,1	11,2	8,6	1,8	14,1	6,5	<1,6	<0,4	<7,4	135,1	36,1	226,9	<0,2	37,0	166,3	499,9	<0,4	11,2	27,7	185,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-32	98,8	91,1	2,7	6,7	105,5	199,3	209,1	95%	1,1	11,5	4,1	1,8	15,7	6,4	<1,6	<0,4	<7,4	53,8	24,7	157,1	<0,2	35,1	136,6	699,4	<0,4	8,1	29,2	208,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-33	42,0	219,9	4,3	4,3	46,3	270,5	288,9	94%	<0,3	9,8	0,9	1,7	10,9	7,4	1,7	<0,4	<7,4	36,6	11,6	87,9	<0,2	27,5	111,3	277,2	<0,4	6,3	8,8	102,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-34	33,1	29,9	5,4	6,3	39,4	74,7	55,1	136%	<0,3	14,4	2,7	3,3	14,1	3,9	<1,6	<0,4	16,5	70,0	61,2	415,2	0,3	40,7	104,5	341,3	<0,4	7,8	65,3	376,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-35	75,5	40,5	1,1	5,8	81,2	122,8	127,5	96%	<0,3	12,0	3,8	2,0	14,7	6,8	<1,6	<0,4	<7,4	66,2	28,0	212,6	<0,2	40,2	132,6	549,6	<0,4	10,3	23,8	179,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-36	91,9	85,8	2,4	7,3	99,3	187,5	201,9	93%	1,2	11,8	4,7	1,8	15,5	6,3	<1,6	<0,4	<7,4	86,0	24,8	157,8	<0,2	41,5	134,2	698,5	<0,4	8,3	29,0	212,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-1	42,6	25,9	<0,54	5,4	47,9	73,9	68,0	109%	2,3	10,4	2,1	3,4	12,9	3,5	<1,6	<0,4	10,4	33,3	33,9	360,8	0,2	18,8	78,4	385,3	<0,4	6,5	59,1	132,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-2	50,6	28,7	<0,54	4,8	55,3	84,0	92,3	91%	0,7	12,9	3,2	3,2	13,7	4,5	1,7	<0,4	<7,4	24,6	46,5	302,8	<0,2	47,2	111,9	474,0	<0,4	5,8	74,3	281,9	4,2	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-3	46,9	21,0	<0,54	5,1	52,0	72,9	68,7	106%	0,3	18,2	4,6	4,3	14,6	3,4	<1,6	<0,4	<7,4	77,7	85,1	483,4	0,3	39,2	133,8	445,9	<0,4	6,0	39,5	542,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-4	50,7	36,7	1,2	4,6	55,4	93,3	105,0	89%	0,3	16,0	2,3</td																					

(Continuação da Tabela B.1)

Mesoregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
Front. Oeste-12	56,4	21,7	<0,54	5,5	61,9	83,6	93,5	89%	1,7	15,6	5,3	4,7	17,2	2,5	3,4	<0,4	<7,4	88,9	49,5	355,4	0,8	24,2	116,1	463,3	<0,4	10,2	36,2	373,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-13	31,8	22,4	0,8	3,1	34,9	58,1	43,0	135%	<0,3	16,4	2,4	3,7	14,3	3,3	<1,6	<0,4	<7,4	44,4	69,4	412,5	<0,2	36,0	96,3	363,7	<0,4	10,1	52,2	288,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-14	27,5	14,4	0,9	<3,0	27,5	42,8	32,4	132%	0,8	17,0	2,5	4,2	16,9	2,3	<1,6	<0,4	<7,4	8,9	88,8	354,1	<0,2	52,1	91,9	414,6	<0,4	27,7	16,5	431,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-15	26,5	18,8	<0,54	5,1	31,7	50,5	34,1	148%	<0,3	16,0	1,9	3,6	13,9	3,1	<1,6	<0,4	<7,4	36,0	65,9	389,0	<0,2	33,0	87,3	342,4	<0,4	9,0	49,1	248,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-16	18,9	15,7	<0,54	4,5	23,4	39,1	26,9	145%	<0,3	12,8	1,7	3,0	13,5	4,0	<1,6	<0,4	<7,4	42,4	68,5	387,8	<0,2	35,0	100,7	275,3	<0,4	6,5	56,1	255,9	<3,6	<11,3	10,4	<0,3
Front. Oeste-17	12,7	<8,7	<0,54	<3,0	12,7	12,7	17,0	75%	<0,3	15,1	2,5	5,4	12,8	3,9	<1,6	<0,4	<7,4	12,8	87,5	416,9	0,3	19,8	89,9	318,4	<0,4	3,6	96,6	262,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-18	15,5	<8,7	<0,54	<3,0	15,5	15,5	15,9	97%	<0,3	14,3	2,7	5,4	12,2	3,7	<1,6	<0,4	<7,4	65,3	78,9	412,7	<0,2	21,1	95,4	320,7	<0,4	3,6	89,8	246,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-19	47,9	32,4	1,2	3,8	51,8	85,4	63,7	134%	<0,3	14,9	2,8	4,1	13,3	3,1	<1,6	<0,4	11,8	17,6	64,4	387,6	0,3	36,4	105,9	356,5	<0,4	9,6	49,2	321,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-20	57,4	24,2	0,6	5,6	62,9	87,7	89,1	98%	<0,3	16,5	4,1	4,2	14,4	2,9	2,5	<0,4	<7,4	129,3	72,8	392,6	<0,2	49,9	117,3	458,0	<0,4	8,6	38,9	398,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-21	53,1	33,2	<0,54	<3,0	53,1	86,3	99,1	87%	<0,3	14,0	1,8	4,1	13,9	3,7	2,6	<0,4	13,5	26,1	56,6	324,6	<0,2	22,4	100,1	524,1	<0,4	6,1	100,2	267,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-22	46,4	34,1	<0,54	<3,0	46,4	80,5	76,0	106%	0,3	13,5	2,8	3,8	13,5	3,5	<1,6	<0,4	<7,4	77,2	47,3	445,2	<0,2	36,6	100,3	411,9	<0,4	4,3	96,1	245,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-23	20,0	<8,7	<0,54	<3,0	20,0	20,0	19,8	101%	<0,3	13,0	2,3	4,0	12,2	1,4	<1,6	<0,4	<7,4	24,9	26,2	741,5	<0,2	15,8	75,4	283,8	<0,4	83,0	15,6	272,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-24	51,9	24,8	<0,54	<3,0	51,9	76,7	64,7	119%	<0,3	13,7	3,0	4,3	12,5	2,6	3,2	<0,4	<7,4	33,7	60,4	367,0	0,2	27,7	97,6	409,9	<0,4	6,4	56,5	243,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-25	29,9	15,2	0,9	<3,0	29,9	46,0	38,2	121%	0,5	13,3	2,6	4,0	12,8	3,0	<1,6	<0,4	8,8	60,4	57,4	359,2	<0,2	41,5	99,4	293,7	<0,4	11,1	41,3	272,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-26	24,7	10,8	<0,54	<3,0	24,7	35,4	33,7	105%	<0,3	14,4	3,1	4,8	13,2	3,9	2,9	<0,4	<7,4	138,4	72,2	523,2	<0,2	31,2	90,3	347,1	<0,4	5,9	157,3	228,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-27	63,0	24,4	<0,54	<3,0	63,0	87,4	83,0	105%	<0,3	14,4	2,7	3,7	13,3	3,3	<1,6	<0,4	<7,4	68,3	59,3	311,5	<0,2	32,9	93,3	482,4	<0,4	8,2	38,7	356,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-28	53,0	20,6	<0,54	<3,0	53,0	73,6	63,1	117%	0,9	14,4	2,8	3,8	13,3	2,4	<1,6	<0,4	<7,4	5,3	66,9	296,7	<0,2	61,4	102,4	399,1	<0,4	9,1	30,7	339,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-29	56,8	20,8	<0,54	<3,0	56,8	77,6	92,7	84%	<0,3	14,8	4,0	3,8	13,8	3,4	1,9	<0,4	<7,4	107,6	62,8	410,1	<0,2	26,4	90,5	443,7	<0,4	5,6	36,3	385,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-30	53,5	40,3	<0,54	<3,0	53,5	93,8	95,9	98%	0,4	13,2	2,8	4,1	13,1	3,9	1,9	<0,4	13,3	76,6	51,5	430,3	0,2	26,7	104,2	430,7	<0,4	4,3	109,3	268,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-31	43,2	21,2	1,0	4,0	47,2	69,4	60,8	114%	<0,3	15,2	2,7	4,0	14,4	3,4	<1,6	<0,4	<7,4	59,3	63,1	386,1	<0,2	51,4	107,1	432,1	<0,4	8,4	51,8	345,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-32	66,6	45,8	<0,54	<3,0	66,6	112,4	115,9	97%	<0,3	13,4	2,2	2,9	12,2	4,8	2,2	<0,4	<7,4	35,4	64,6	344,3	<0,2	27,8	95,4	492,5	<0,4	6,1	70,1	291,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-33	39,5	46,8	1,4	3,7	43,2	91,4	99,4	92%	0,6	15,4	3,4	2,7	12,2	7,5	<1,6	<0,4	12,8	66,1	79,0	314,0	0,5	23,0	128,2	440,4	<0,4	6,0	117,6	930,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-34	51,8	41,0	0,9	3,5	55,3	97,2	103,2	94%	0,9	13,9	3,1	2,9	12,9	4,2	<1,6	<0,4	<7,4	88,9	65,2	374,1	<0,2	36,5	102,7	463,9	<0,4	6,1	67,8	316,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-35	49,9	49,3	<0,54	<3,0	49,9	99,3	104,6	95%	0,4	16,0	3,1	3,0	11,6	7,9	2,4	<0,4	<7,4	96,2	89,0	336,3	0,2	25,0	122,2	522,5	<0,4	6,2	118,5	762,4	7,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-36	62,3	48,4	<0,54	<3,0	62,3	110,7	118,8	93%	<0,3	14,0	2,5	3,0	12,6	4,9	<1,6	<0,4	<7,4	53,3	71,8	356,2	<0,2	37,1	102,6	511,1	<0,4	6,3	70,0	336,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-37	60,7	45,8	<0,54	<3,0	60,7	106,6	139,7	76%	15,9	15,1	3,2	3,2	13,5	4,9	<1,6	<0,4	<7,4	67,7	67,8	364,2	<0,2	42,3	114,0	521,6	<0,4	6,8	76,0	356,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-38	50,4	43,0	1,4	<3,0	50,4	94,7	118,5	80%	<0,3	13,1	1,7	2,8	11,8	4,3	1,9	<0,4	<7,4	31,6	64,6	341,9	<0,2	32,5	91,9	478,0	<0,4	5,9	70,4	314,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-39	45,7	33,0	<0,54	<3,0	45,7	78,7	87,0	90%	<0,3	13,6	1,9	2,9	11,9	4,1	2,1	<0,4	<7,4	48,3	65,5	364,9	<0,2	17,7	99,3	430,0	<0,4	6,8	66,9	313,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-40	51,3	36,1	1,6	<3,0	51,3	89,0	108,0	82%	<0,3	13,1	2,3	3,0	12,3	4,8	2,2	<0,4	<7,4	49,3	65,6	351,7	<0,2	39,2	97,6	498,6	<0,4	6,2	71,0	285,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-41	53,3	38,5	5,7	<3,0	53,3	97,5	123,3	79%	<0,3	13,3	2,4	2,9	12,0	4,5	2,3	<0,4	<7,4	72,1	63,5	354,4	<0,2	21,0	97,0	474,2	<0,4	5,9	73,6	297,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-42	61,9	46,7	0,8	5,7	67,6	115,1	128,2	90%	<0,3	13,8	2,8	3,0	12,4	5,0	2,5	<0,4	<7,4	44,1	70,6	367,7	<0,2	32,5	103,6	494,9	<0,4	4,9	74,3	327,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-43	64,9	51,7	1,0	7,5	72,3	125,0	129,1	97%	<0,3	14,3	5,5	3,1	13,4	5,0	2,2	<0,4</																

(Continuação da Tabela B.1)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )						Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																		
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
Front. Oeste-52	30,2	37,4	5,7	<3,0	30,2	73,2	84,6	87%	<0,3	14,1	2,2	2,8	11,5	6,8	1,8	<0,4	<7,4	35,6	80,2	324,4	<0,2	32,0	105,7	484,0	<0,4	5,5	116,9	826,5	9,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-53	60,3	50,1	<0,54	<3,0	60,3	110,4	126,3	87%	1,0	13,9	2,7	3,1	12,8	4,5	2,5	<0,4	<7,4	81,8	67,6	388,4	<0,2	30,7	101,8	487,8	<0,4	6,0	70,2	322,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-54	66,8	49,1	<0,54	<3,0	66,8	115,9	133,4	87%	<0,3	15,1	3,2	3,3	13,1	4,7	1,7	<0,4	12,6	79,1	68,4	354,5	<0,2	22,1	112,0	550,2	<0,4	7,3	73,7	349,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-55	48,4	41,5	1,2	3,1	51,5	94,2	94,2	100%	<0,3	12,9	2,0	2,7	12,2	3,9	<1,6	<0,4	12,1	44,6	55,9	321,6	0,2	25,5	103,7	363,1	<0,4	6,4	62,3	325,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-56	57,6	89,4	<0,54	<3,0	57,6	147,0	175,5	84%	<0,3	15,9	2,6	3,2	12,7	4,5	1,9	<0,4	<7,4	76,9	65,3	450,0	<0,2	56,9	111,7	439,4	<0,4	4,8	181,3	443,2	5,4	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-57	72,1	56,2	<0,54	<3,0	72,1	128,3	125,7	102%	0,5	14,8	2,8	3,1	13,0	4,9	<1,6	<0,4	<7,4	43,4	67,8	355,8	<0,2	37,5	113,9	509,6	<0,4	6,7	77,6	356,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-58	77,3	55,3	0,5	<3,0	77,3	133,2	153,3	87%	<0,3	17,2	3,2	3,2	13,1	6,1	2,8	<0,4	<7,4	28,5	88,7	355,5	<0,2	37,7	125,9	568,0	<0,4	7,9	80,7	440,8	4,0	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-59	51,5	47,1	1,5	3,1	54,5	103,1	105,3	98%	<0,3	13,6	2,0	3,1	12,9	3,9	<1,6	<0,4	9,2	45,5	74,9	298,3	0,3	29,6	104,0	436,5	<0,4	6,3	59,6	360,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-60	44,6	39,3	1,3	<3,0	44,6	85,2	111,6	76%	<0,3	13,7	2,2	3,0	12,8	3,9	<1,6	<0,4	10,8	34,0	57,6	340,9	0,3	30,6	102,9	421,7	<0,4	6,5	63,2	325,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-61	54,8	44,5	<0,54	<3,0	54,8	99,3	114,3	87%	<0,3	14,8	2,1	3,4	12,8	4,3	2,1	<0,4	<7,4	58,7	80,5	366,9	<0,2	38,3	105,0	497,8	<0,4	5,5	71,6	363,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-62	53,4	40,8	1,5	3,6	57,0	99,3	106,5	93%	<0,3	14,1	2,7	3,0	13,0	4,7	<1,6	<0,4	11,6	48,8	59,6	331,5	0,3	29,1	114,4	441,2	<0,4	6,0	72,6	356,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-63	68,2	56,2	<0,54	4,4	72,6	128,8	115,8	111%	<0,3	13,8	1,9	3,1	12,2	4,2	2,3	<0,4	<7,4	47,3	85,0	311,8	<0,2	29,0	95,5	490,2	<0,4	5,4	64,5	344,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-64	32,1	25,8	6,9	<3,0	32,1	64,8	85,6	76%	<0,3	16,0	1,9	3,5	13,4	4,0	<1,6	<0,4	<7,4	62,2	69,8	383,0	<0,2	27,4	94,8	433,8	<0,4	5,3	76,0	320,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-65	42,3	37,2	<0,54	3,3	45,7	82,8	96,1	86%	<0,3	16,1	3,0	3,4	13,5	4,2	<1,6	<0,4	<7,4	70,0	68,6	386,6	<0,2	30,5	98,9	440,4	<0,4	5,4	72,3	335,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-66	56,3	43,4	<0,54	<3,0	56,3	99,7	111,2	90%	<0,3	14,9	3,1	3,2	13,6	4,8	<1,6	<0,4	<7,4	94,4	67,4	397,6	<0,2	44,6	111,8	481,6	<0,4	6,3	76,4	341,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-67	55,5	50,6	<0,54	5,6	61,2	111,8	119,3	94%	<0,3	13,7	1,8	3,3	11,9	4,4	2,3	<0,4	<7,4	83,4	84,8	333,6	<0,2	26,3	97,9	521,6	<0,4	5,9	66,2	331,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-68	57,4	46,4	13,7	<3,0	57,4	117,5	114,1	103%	<0,3	14,0	2,3	3,2	12,7	4,2	1,6	<0,4	<7,4	24,0	65,2	345,4	<0,2	19,3	107,0	485,4	<0,4	6,2	66,9	358,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-69	40,5	47,4	1,5	4,0	44,5	93,4	114,3	82%	<0,3	14,6	2,5	2,9	12,8	5,1	<1,6	<0,4	12,4	72,6	67,5	362,7	0,2	31,1	106,6	455,4	<0,4	7,0	68,1	362,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-70	40,6	28,8	0,8	<3,0	40,6	70,2	85,6	82%	<0,3	13,7	1,9	3,2	12,5	4,1	<1,6	<0,4	<7,4	15,1	64,4	341,5	<0,2	31,2	98,1	470,3	<0,4	5,8	65,7	329,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-71	70,6	55,6	<0,54	<3,0	70,6	126,2	120,5	105%	<0,3	13,9	2,2	3,0	12,5	4,4	1,8	<0,4	<7,4	22,1	66,3	341,3	<0,2	19,6	102,4	477,5	<0,4	5,5	70,1	330,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-72	63,3	47,0	<0,54	<3,0	63,3	110,3	120,9	91%	<0,3	14,4	2,6	3,3	12,6	4,4	<1,6	<0,4	<7,4	22,0	66,4	369,7	<0,2	38,6	104,6	485,8	<0,4	6,2	68,3	357,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-73	49,4	37,6	<0,54	<3,0	49,4	87,0	121,2	72%	<0,3	14,1	2,3	3,2	12,5	4,2	2,0	<0,4	<7,4	29,1	64,2	376,5	<0,2	38,3	99,7	482,5	<0,4	7,0	66,2	330,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-74	56,6	46,0	<0,54	<3,0	56,6	102,6	119,4	86%	<0,3	13,4	2,3	3,3	12,3	3,9	2,3	<0,4	<7,4	75,7	65,0	387,1	<0,2	22,2	97,1	497,1	<0,4	5,9	66,6	321,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-75	44,4	39,5	1,2	4,2	48,6	89,4	103,6	86%	<0,3	13,6	1,9	3,0	12,7	3,7	<1,6	<0,4	13,4	28,4	68,6	309,7	0,3	27,8	100,6	430,4	<0,4	5,6	63,6	345,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-76	71,5	46,8	<0,54	<3,0	71,5	118,4	125,8	94%	<0,3	15,4	4,6	3,3	13,1	5,1	2,5	<0,4	<7,4	25,6	69,4	359,4	<0,2	41,0	116,0	517,8	<0,4	9,1	78,2	343,0	4,3	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-77	61,1	42,9	<0,54	<3,0	61,1	104,0	112,9	92%	0,7	14,2	3,6	3,6	13,3	4,9	1,9	<0,4	<7,4	118,0	72,4	401,9	0,2	22,8	109,6	547,4	<0,4	6,6	80,1	337,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-78	64,7	43,0	1,9	4,0	68,6	113,5	117,9	96%	<0,3	17,2	3,2	3,2	13,3	6,3	<1,6	<0,4	<7,4	31,5	89,6	349,8	<0,2	38,2	138,6	590,6	<0,4	10,8	77,4	409,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-79	45,6	47,4	1,4	3,2	48,8	97,5	91,7	106%	<0,3	13,4	1,7	2,8	12,6	3,6	<1,6	<0,4	9,2	45,7	64,4	333,1	0,2	28,6	96,0	380,0	<0,4	7,0	63,4	339,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-80	49,9	47,0	1,3	4,6	54,5	102,8	107,6	96%	<0,3	14,4	2,0	3,2	13,4	3,9	<1,6	<0,4	<7,4	21,3	76,6	331,9	<0,2	37,2	130,0	506,0	<0,4	6,0	66,4	387,4	<3,6	<11,3	20,8	<0,3
Front. Oeste-81	51,5	43,6	1,3	3,0	54,5	99,4	107,2	93%	<0,3	13,8	2,4	2,8	12,3	4,4	1,8	<0,4	8,7	87,8	66,8	348,2	0,2	32,3	109,9	398,3	<0,4	6,0	66,4	347,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-82	38,8	33,2	<0,54	<3,0	38,8	72,0	66,1	109%	<0,3	15,6	2,0	2,9	13,3	4,0	<1,6	<0,4	<7,4	48,5	64,7	359,4	<0,2	24,1	97,0	393,4	<0,4	4,7	68,5	334,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-83	67,2	53,4	<0,54	<3,0	67,2	120,7	130,8	92%	<0,3	14,6	2,7	3,0	12,5	5,0	<1,6	<0,4	9,0	106,7	71,5	387,6	<0,2	19,8	102,4	519,7	<0,4	6,6	76,6	362,3	&lt			

(Continuação da Tabela B.1)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
Front. Oeste-91	52,0	43,6	1,5	3,4	55,4	100,5	104,2	96%	0,5	16,0	2,9	3,2	13,2	5,0	<1,6	<0,4	9,8	39,6	73,1	350,9	0,4	29,2	122,9	419,0	<0,4	7,0	77,3	442,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-92	57,3	43,0	<0,54	<3,0	57,3	100,3	124,1	81%	<0,3	14,2	2,2	3,1	12,3	4,8	2,3	<0,4	<7,4	29,4	73,0	354,3	<0,2	34,8	103,0	502,1	<0,4	6,0	68,2	339,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-93	47,3	26,8	<0,54	<3,0	47,3	74,1	80,4	92%	<0,3	13,7	2,0	4,7	12,7	5,3	<1,6	<0,4	<7,4	31,4	73,4	284,5	<0,2	16,8	113,5	419,0	<0,4	7,5	68,7	322,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-94	49,5	40,6	1,4	3,4	52,9	94,9	87,9	108%	<0,3	13,4	2,2	2,9	12,4	4,3	<1,6	<0,4	<7,4	34,6	59,9	345,9	<0,2	39,5	108,0	422,2	<0,4	6,3	70,0	332,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-95	47,0	38,7	1,4	<3,0	47,0	87,1	105,9	82%	0,8	14,2	2,6	2,7	12,4	4,6	<1,6	<0,4	<7,4	125,8	72,7	395,2	<0,2	36,2	103,8	457,2	<0,4	6,3	64,8	325,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-96	46,5	40,5	1,2	3,8	50,3	92,0	99,1	93%	<0,3	13,4	2,3	2,8	12,0	4,5	<1,6	<0,4	<7,4	80,3	76,1	377,9	<0,2	32,6	108,0	535,7	<0,4	6,1	73,5	367,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-97	41,3	31,4	6,4	<3,0	41,3	79,1	100,2	79%	<0,3	14,6	2,5	3,2	12,5	4,9	2,2	<0,4	<7,4	192,2	73,6	537,6	<0,2	48,7	133,6	616,2	<0,4	6,4	245,9	540,2	4,3	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-98	56,4	74,6	1,8	3,4	59,8	136,2	154,5	88%	<0,3	17,0	3,3	3,4	14,4	9,4	<1,6	<0,4	<7,4	234,9	79,0	434,6	<0,2	29,2	111,3	578,2	<0,4	6,7	77,8	358,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-99	70,2	50,3	<0,54	<3,0	70,2	120,5	130,6	92%	<0,3	14,6	3,5	3,3	12,3	5,9	6,3	<0,4	10,0	234,9	79,0	434,6	<0,2	29,2	111,3	578,2	<0,4	6,7	77,8	358,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-100	72,5	48,6	<0,54	<3,0	72,5	121,2	137,9	88%	<0,3	16,2	3,2	3,1	13,0	5,5	2,7	<0,4	<7,4	207,9	82,8	439,0	0,2	25,3	113,5	547,8	<0,4	8,4	77,8	409,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-101	51,0	42,9	1,7	3,4	54,4	99,0	106,3	93%	0,4	13,9	3,1	2,9	13,2	4,2	<1,6	<0,4	<7,4	177,6	63,9	408,2	<0,2	40,7	111,1	484,7	<0,4	6,1	64,2	326,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-102	43,0	36,0	1,5	4,7	47,7	85,2	93,1	92%	0,5	12,8	2,4	2,7	11,6	4,1	<1,6	<0,4	11,2	148,8	65,3	377,1	0,4	32,5	100,1	372,3	<0,4	5,6	59,8	311,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-103	56,8	85,9	<0,54	<3,0	56,8	142,7	168,8	84%	<0,3	15,8	3,0	3,0	13,0	4,4	2,4	<0,4	<7,4	131,7	62,7	500,8	<0,2	50,9	109,4	435,5	<0,4	5,6	177,8	422,4	6,9	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-104	56,7	40,5	<0,54	<3,0	56,7	97,2	112,6	86%	<0,3	13,9	2,7	3,3	12,6	4,5	2,7	<0,4	<7,4	142,4	66,4	432,3	0,2	30,6	103,1	482,6	<0,4	8,2	76,8	330,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-105	58,9	67,2	1,9	4,8	63,7	132,8	135,8	98%	<0,3	7,6	1,6	2,9	17,1	1,0	<1,6	<0,4	<7,4	7,4	5,8	158,5	0,6	33,4	94,7	688,2	<0,4	24,4	<0,2	60,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-106	61,0	44,2	<0,54	<3,0	61,0	105,2	117,3	90%	<0,3	13,9	2,6	3,0	11,8	4,6	9,6	<0,4	<7,4	164,7	74,3	433,2	<0,2	33,2	99,3	477,2	<0,4	6,8	70,4	348,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-107	76,0	54,6	<0,54	<3,0	76,0	130,5	110,0	119%	0,4	15,2	3,7	3,1	13,7	4,8	12,1	<0,4	<7,4	264,1	75,0	505,1	<0,2	41,7	191,4	490,9	<0,4	8,7	71,6	489,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-108	67,4	48,6	<0,54	3,4	70,8	119,3	120,3	99%	<0,3	15,9	4,1	3,3	13,8	5,2	<1,6	<0,4	<7,4	20,3	75,4	356,4	<0,2	31,2	119,2	539,7	<0,4	7,8	74,3	363,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-109	74,4	47,3	0,7	<3,0	74,4	122,4	111,1	110%	<0,3	16,1	3,7	3,5	12,8	5,8	3,2	<0,4	<7,4	216,5	87,4	443,2	0,3	27,6	123,8	554,0	<0,4	8,3	69,6	402,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-110	59,4	38,3	<0,54	<3,0	59,4	97,7	105,1	93%	<0,3	14,4	3,3	3,4	12,6	5,2	2,5	<0,4	<7,4	156,8	76,2	417,1	<0,2	22,0	112,2	504,2	<0,4	5,8	79,4	325,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-111	47,2	29,5	<0,54	<3,0	47,2	76,6	62,6	122%	0,8	13,9	3,9	4,6	14,2	2,9	<1,6	<0,4	7,7	135,8	48,6	380,5	<0,2	35,1	106,4	465,3	<0,4	7,2	35,7	295,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-112	41,3	13,9	<0,54	3,9	45,2	59,1	63,2	94%	0,5	16,7	3,9	3,5	11,6	7,2	2,2	<0,4	7,5	226,6	132,2	422,7	<0,2	28,8	127,3	548,3	<0,4	6,3	66,2	393,0	4,3	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-113	52,4	35,4	1,0	3,9	56,2	92,6	111,1	83%	0,4	18,1	3,7	2,7	12,3	4,7	<1,6	<0,4	13,8	228,1	74,4	445,2	0,4	28,9	106,1	466,1	<0,4	12,3	43,7	412,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-114	53,6	56,1	2,0	<3,0	53,6	111,6	125,6	89%	0,8	18,0	4,3	3,0	13,0	8,1	2,8	<0,4	<7,4	299,8	113,5	373,3	<0,2	30,6	149,7	677,2	<0,4	9,8	85,9	456,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-115	87,8	114,1	2,5	4,0	91,8	208,4	166,4	125%	0,5	17,9	3,7	2,9	13,0	5,6	<1,6	<0,4	15,1	226,2	84,4	422,2	0,3	21,7	108,9	467,2	<0,4	10,5	54,4	438,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-116	58,9	67,9	2,2	4,4	63,3	133,4	166,5	80%	<0,3	16,4	3,2	3,2	11,9	7,6	<1,6	<0,4	<7,4	14,5	134,9	290,0	<0,2	32,4	130,0	509,8	<0,4	5,8	64,0	379,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-117	53,8	35,3	0,8	<3,0	53,8	89,9	84,2	107%	<0,3	16,8	3,3	2,4	12,8	9,6	<1,6	<0,4	<7,4	145,3	115,4	333,5	<0,2	22,7	101,1	472,6	<0,4	5,8	134,7	505,1	4,2	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-118	48,4	50,0	0,6	4,7	53,2	103,8	86,3	120%	<0,3	17,2	3,3	2,5	12,9	10,3	<1,6	<0,4	<7,4	121,7	122,1	321,3	<0,2	33,3	107,8	482,0	<0,4	5,4	135,4	523,6	5,4	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-119	58,6	50,1	2,0	<3,0	58,6	110,6	130,6	85%	1,2	15,1	5,5	2,5	12,0	7,9	<1,6	<0,4	16,7	172,1	93,9	243,0	0,5	17,7	120,4	301,1	<0,4	4,1	40,7	283,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-120	35,3	17,5	1,0	<3,0	35,3	53,8	44,3	121%	0,4	21,6	5,1	3,2	13,6	5,7	<1,6	<0,4	<7,4	302,8	91,1	536,2	<0,2	35,3	122,3	615,6	<0,4	12,4	58,0	465,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-121	80,9	98,3	0,9	<3,0	80,9	180,1	138,9	130%	<0,3	11,5	2,4	2,7	11,4	4,0	<1,6	<0,4	13,8	192,0	73,5	377,7	0,2	26,7	96,0	472,1	<0,4	8,4	34,2	270,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-122	52,6	58,7	1,4	5,1	57,7	117,8	95,9	123%	0,5	16,3	4,8	3,4	12,2	7,4	<1,6	<0,4	<7,4	409,7	133,0	482,1	<0,2	30,4	140,4	534,3	&lt							

(Continuação da Tabela B.1)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
P. Cost. Int -5	69,0	76,7	3,2	7,7	76,7	156,7	125,8	125%	<0,3	9,2	1,8	1,8	11,7	5,9	<1,6	<0,4	9,0	14,8	18,7	141,8	0,2	24,3	207,5	439,5	<0,4	12,5	24,9	266,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -6	59,7	57,5	2,4	3,5	63,2	123,1	115,6	106%	1,8	8,3	2,8	1,8	11,8	4,5	<1,6	<0,4	<7,4	40,5	15,4	118,9	0,5	36,0	106,9	429,1	<0,4	12,0	20,6	134,8	<3,6	<11,3	10,8	<0,3
P. Cost. Int -7	51,0	55,4	2,0	6,1	57,2	114,6	119,0	96%	<0,3	7,9	1,7	1,8	11,3	4,1	<1,6	<0,4	<7,4	8,4	15,5	105,9	0,2	26,3	102,1	401,9	<0,4	10,6	20,3	124,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -8	69,4	109,0	3,0	4,5	74,0	185,9	192,1	97%	1,3	9,2	3,1	2,0	12,5	6,9	2,2	<0,4	7,8	43,7	28,6	197,7	0,4	25,8	123,7	526,3	<0,4	10,0	59,4	182,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -9	53,6	49,7	1,9	5,4	59,0	110,6	106,4	104%	<0,3	8,1	1,7	1,7	11,4	5,5	<1,6	<0,4	11,1	9,3	13,7	97,6	<0,2	18,8	108,3	381,2	<0,4	9,8	23,1	139,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -10	56,1	62,5	2,3	5,3	61,4	126,2	120,0	105%	0,4	8,0	2,3	1,8	11,9	5,5	<1,6	<0,4	10,9	31,5	17,3	118,5	<0,2	37,8	110,5	404,0	<0,4	8,2	25,7	147,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -11	71,3	163,0	3,9	4,6	75,9	242,8	264,6	92%	1,2	10,3	2,4	2,2	12,2	8,7	<1,6	<0,4	7,4	32,0	48,0	239,2	0,3	15,9	132,3	502,6	<0,4	7,6	110,6	202,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -12	56,2	57,7	2,5	3,7	59,9	120,0	104,9	114%	<0,3	8,2	1,6	1,7	11,6	5,2	<1,6	<0,4	<7,4	9,0	13,8	101,2	<0,2	31,0	108,1	385,9	<0,4	10,8	22,5	139,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -13	43,7	47,0	2,0	7,2	50,9	99,9	96,4	104%	1,4	8,8	3,0	1,9	11,9	3,7	<1,6	<0,4	9,6	51,4	31,2	139,1	0,6	28,1	113,3	374,4	<0,4	10,7	18,0	162,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -14	78,3	164,5	4,2	4,1	82,4	251,1	259,0	97%	2,4	10,4	3,2	2,2	11,7	8,4	5,2	<0,4	11,6	55,3	69,3	250,5	0,7	21,4	135,5	504,9	<0,4	7,7	104,1	209,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -15	86,2	175,3	4,0	5,1	91,3	270,6	277,8	97%	2,5	10,9	3,6	2,3	12,5	9,1	5,7	<0,4	11,0	54,6	51,5	261,0	0,7	24,4	142,3	548,4	<0,4	8,6	114,5	231,3	<3,6	<11,3	13,5	<0,3
P. Cost. Int -16	51,3	56,7	2,4	7,0	58,3	117,4	127,6	92%	1,5	8,5	2,9	1,8	11,8	5,6	<1,6	<0,4	7,4	48,4	15,6	128,7	0,5	34,1	120,6	460,0	<0,4	10,7	22,0	155,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -17	62,9	61,1	2,6	5,1	68,0	131,8	131,7	100%	<0,3	9,1	2,2	1,8	12,4	5,9	<1,6	<0,4	<7,4	14,0	15,9	117,9	<0,2	36,0	124,7	500,6	<0,4	13,1	24,2	144,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -18	65,1	73,3	2,8	3,9	69,1	145,2	134,9	108%	<0,3	8,9	1,9	1,8	12,0	5,3	<1,6	<0,4	10,9	19,6	15,5	108,3	<0,2	28,1	144,0	445,4	<0,4	14,3	16,0	185,2	<3,6	<11,3	23,1	<0,3
P. Cost. Int -19	47,5	51,1	2,3	<3,0	47,5	101,0	101,4	100%	0,4	9,0	1,9	1,9	11,9	3,8	<1,6	<0,4	10,2	14,7	26,8	120,4	<0,2	34,2	122,2	375,6	<0,4	9,4	19,5	171,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -20	49,3	46,0	2,2	3,0	52,3	100,5	95,5	105%	<0,3	8,3	1,7	1,7	11,4	6,1	<1,6	<0,4	11,0	10,7	12,4	104,9	<0,2	27,0	107,8	391,3	<0,4	10,5	24,9	121,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -21	65,9	146,6	3,5	5,2	71,1	221,2	226,3	98%	0,8	9,0	2,0	1,8	10,7	7,5	4,7	<0,4	7,9	28,6	40,6	212,6	0,3	12,9	118,2	434,0	<0,4	6,6	97,4	178,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -22	77,4	130,0	3,1	3,0	80,4	213,5	204,7	104%	<0,3	9,3	2,1	1,8	11,4	6,1	<1,6	<0,4	9,8	26,8	19,3	120,6	<0,2	26,6	134,3	477,1	<0,4	7,8	21,0	153,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -23	64,5	64,7	2,5	4,5	69,0	136,2	138,9	98%	<0,3	9,3	2,3	1,9	12,6	5,5	<1,6	<0,4	<7,4	14,3	23,4	136,1	<0,2	30,2	134,7	509,9	<0,4	15,4	20,7	167,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -24	62,2	54,3	2,0	3,8	66,0	122,3	127,6	96%	<0,3	9,1	2,4	1,9	12,7	6,7	<1,6	<0,4	<7,4	14,7	17,3	137,0	<0,2	30,4	149,6	533,7	<0,4	9,7	25,0	174,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -25	56,7	58,7	2,0	4,5	61,2	121,9	124,4	98%	1,6	8,4	2,7	1,8	12,1	5,8	<1,6	<0,4	10,1	38,7	15,7	129,0	0,3	40,7	115,3	458,4	<0,4	10,1	22,9	139,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -26	58,8	64,6	2,3	3,8	62,6	129,4	116,1	111%	<0,3	8,3	1,9	1,8	11,5	4,3	<1,6	<0,4	11,3	15,8	16,7	107,8	0,3	29,8	107,3	399,3	<0,4	10,9	21,2	124,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -27	60,4	68,2	3,0	5,0	65,4	136,6	150,4	91%	0,4	11,0	3,0	2,1	13,4	6,1	<1,6	<0,4	10,0	22,7	24,8	131,6	0,8	30,9	160,3	486,6	<0,4	14,8	24,7	219,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -28	53,4	65,5	2,9	3,9	57,3	125,7	124,7	101%	<0,3	8,3	1,9	1,8	11,6	4,1	<1,6	<0,4	7,8	12,4	16,8	106,3	0,2	26,5	112,1	423,6	<0,4	9,9	21,5	126,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -29	62,2	74,0	2,7	4,0	66,2	143,0	133,9	107%	<0,3	9,3	2,5	1,8	11,4	6,2	<1,6	<0,4	8,2	14,7	18,8	135,3	<0,2	21,5	141,7	432,2	<0,4	9,9	25,4	147,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -30	57,0	65,2	2,6	4,8	61,8	129,6	107,7	120%	<0,3	8,0	1,8	1,7	10,9	4,1	<1,6	<0,4	9,4	8,9	15,7	102,3	0,3	23,0	106,5	390,6	<0,4	11,2	20,0	124,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -31	56,1	56,6	2,0	5,5	61,7	120,2	136,3	88%	0,4	9,6	2,6	1,8	11,7	6,0	<1,6	<0,4	12,1	62,1	19,0	176,9	0,2	31,7	145,8	438,7	<0,4	10,2	24,7	150,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -32	55,6	59,2	2,5	7,1	62,7	124,4	121,8	102%	0,5	8,8	2,0	1,9	12,3	4,8	<1,6	<0,4	<7,4	11,4	17,4	115,7	<0,2	37,4	111,4	497,5	<0,4	10,7	24,1	139,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -33	58,8	57,5	2,0	7,4	66,2	125,8	131,5	96%	0,4	9,1	2,6	1,9	12,6	6,6	<1,6	<0,4	<7,4	35,7	17,0	140,5	<0,2	43,8	124,8	537,6	<0,4	10,0	26,3	142,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -34	50,6	54,6	2,5	3,9	54,5	111,7	116,6	96%	0,6	7,9	1,9	1,7	11,1	4,9	<1,6	<0,4	9,1	7,9	14,2	99,1	0,2	35,7	108,6	406,0	<0,4	11,0	20,6	125,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -35	60,4	57,5	2,1	3,3	63,7	123,2	125,7	98%	1,0	8,5	2,6	1,8	12,3	5,8	<1,6	<0,4	<7,4	44,4	17,5	140,0	0,4	33,2	117,8	475,3	<0,4	8,5	21,9	141,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -36	55,9	71,7	3,0	3,5	59,4	134,1	149,3	90%	<0,3	9,3	4,7	1,8	12,1	5,5	<1,6	<0,4	<7,4	19,5	17,0	121,2	<0,2	31,9	129,0	505,8	<0,4	14,3	17,7	148,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -37	55,4	83,4	2,6	6																												

(Continuação da Tabela B.1)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
P. Cost. Int -45	60,3	60,5	2,2	5,2	65,6	128,3	121,9	105%	<0,3	8,4	2,1	1,7	12,3	5,6	<1,6	<0,4	11,0	21,1	16,9	109,2	0,2	30,2	135,9	421,2	<0,4	8,4	25,8	182,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -46	47,6	49,4	2,0	<3,0	47,6	98,9	128,3	77%	<0,3	9,4	2,5	1,9	12,9	6,7	<1,6	<0,4	<7,4	11,2	17,8	135,6	<0,2	38,1	125,4	532,1	<0,4	10,0	26,9	145,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -47	51,2	62,0	2,0	3,2	54,4	118,4	136,8	87%	<0,3	9,1	2,3	1,9	12,3	5,4	<1,6	<0,4	<7,4	18,6	19,4	135,1	<0,2	31,5	124,7	492,2	<0,4	11,3	20,4	152,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -48	55,7	60,0	2,6	4,3	60,0	122,7	103,9	118%	<0,3	7,5	1,7	1,6	11,4	5,0	<1,6	<0,4	13,3	36,3	15,6	114,5	<0,2	29,8	118,8	367,6	<0,4	8,6	23,6	157,8	<3,6	<11,3	13,7	<0,3
P. Cost. Int -49	62,8	83,4	2,8	4,5	67,3	153,5	160,7	95%	<0,3	8,9	1,8	1,8	11,8	5,4	<1,6	<0,4	<7,4	13,0	15,7	107,1	<0,2	29,9	121,5	432,9	<0,4	12,4	16,2	140,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -50	56,3	63,7	2,5	3,7	60,0	126,2	127,9	99%	<0,3	9,0	1,9	1,9	11,8	5,2	<1,6	<0,4	10,7	10,8	16,2	104,8	<0,2	23,5	124,7	437,7	<0,4	13,0	17,7	157,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -51	60,9	57,0	2,4	3,5	64,4	123,8	102,6	121%	<0,3	8,4	1,8	1,7	11,6	5,5	<1,6	<0,4	10,6	10,0	14,9	100,5	<0,2	27,6	126,2	393,6	<0,4	10,0	22,3	161,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -52	54,5	57,4	2,2	4,9	59,4	119,0	139,2	86%	0,8	8,8	2,3	2,0	12,5	4,7	<1,6	<0,4	13,7	68,1	18,3	145,3	0,2	33,1	207,2	456,7	<0,4	12,1	22,4	297,4	<3,6	<11,3	64,5	<0,3
P. Cost. Int -53	71,6	149,6	3,7	4,4	76,0	229,3	244,4	94%	0,7	10,3	2,3	2,1	12,2	8,4	4,0	<0,4	9,1	21,2	44,7	227,8	0,2	25,6	132,1	492,9	<0,4	7,9	102,8	202,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -54	55,1	56,1	2,4	6,5	61,6	120,1	118,6	101%	<0,3	8,7	2,2	1,9	12,0	5,0	<1,6	<0,4	11,2	22,0	15,5	109,1	0,3	26,5	114,1	436,2	<0,4	11,2	21,1	156,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -55	58,3	46,6	1,8	3,5	61,7	110,2	106,3	104%	<0,3	8,8	2,6	1,8	12,7	7,9	<1,6	<0,4	<7,4	14,8	14,9	122,8	<0,2	38,7	127,3	504,1	<0,4	9,8	33,3	694,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -56	62,8	68,2	2,5	4,2	66,9	137,6	132,2	104%	0,3	9,2	2,3	2,1	12,5	4,9	<1,6	<0,4	12,4	24,4	17,8	119,1	0,2	29,9	126,1	465,7	<0,4	13,0	23,1	148,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -57	50,9	51,6	2,4	5,5	56,4	110,3	110,9	99%	<0,3	8,3	1,9	1,7	11,6	5,4	<1,6	<0,4	10,3	12,8	16,7	104,7	0,2	27,7	111,2	406,8	<0,4	11,2	23,4	140,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -58	51,5	55,3	2,3	4,3	55,8	113,5	124,2	91%	1,4	8,0	3,1	1,7	12,0	5,4	<1,6	<0,4	9,2	52,7	18,8	130,8	0,6	28,1	112,5	434,8	<0,4	8,8	27,1	143,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -59	63,4	140,1	3,2	3,9	67,2	210,6	248,8	85%	1,0	10,2	2,7	2,1	12,9	8,7	4,8	<0,4	8,6	24,8	48,8	0,3	17,4	133,6	501,1	<0,4	7,4	108,1	209,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3	
P. Cost. Int -60	52,0	56,9	1,9	3,4	55,5	114,2	113,0	101%	<0,3	8,2	1,9	1,8	11,8	5,8	<1,6	<0,4	12,4	11,7	15,1	116,1	<0,2	37,4	112,5	445,6	<0,4	8,9	25,0	129,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -61	55,7	50,4	2,1	3,1	58,8	111,3	116,2	96%	<0,3	9,1	2,4	1,8	12,4	6,3	<1,6	<0,4	<7,4	14,4	16,3	122,4	<0,2	38,4	160,3	481,2	<0,4	10,4	26,5	225,9	<3,6	<11,3	51,5	<0,3
P. Cost. Int -62	73,9	158,1	4,5	4,7	78,6	241,3	247,9	97%	2,3	10,1	3,1	2,1	11,8	8,2	5,0	<0,4	10,6	59,0	46,4	232,7	0,8	18,8	130,1	504,8	<0,4	8,0	95,3	205,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -63	53,1	52,8	1,6	3,2	56,3	110,7	105,9	105%	<0,3	9,2	1,9	1,8	11,6	3,9	<1,6	<0,4	<7,4	10,5	32,4	128,2	<0,2	34,9	112,9	436,1	<0,4	9,2	19,2	155,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -64	56,0	52,4	2,0	4,8	60,8	115,2	99,1	116%	<0,3	9,5	2,0	1,9	11,7	3,9	<1,6	<0,4	<7,4	22,9	31,4	129,8	<0,2	30,2	118,3	423,1	<0,4	9,1	18,9	169,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -65	49,9	49,5	3,1	3,5	53,4	106,1	105,5	101%	<0,3	9,4	2,2	2,0	12,5	3,9	<1,6	<0,4	7,8	15,5	30,8	119,3	0,2	25,6	121,9	405,1	<0,4	9,4	18,4	172,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -66	58,0	53,1	1,9	<3,0	58,0	113,1	125,9	90%	<0,3	10,9	2,8	2,1	13,1	4,8	<1,6	<0,4	<7,4	23,3	38,9	144,4	<0,2	39,1	139,7	501,1	<0,4	9,7	23,6	205,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -67	58,9	58,8	3,5	3,7	62,6	124,9	105,5	118%	<0,3	8,3	1,7	1,7	11,4	5,4	<1,6	<0,4	<10,0	29,3	14,9	102,3	<0,2	23,8	105,3	386,5	<0,4	10,1	21,7	131,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -68	67,5	148,6	4,0	4,5	72,0	224,7	281,6	80%	1,4	11,3	3,2	2,4	12,5	9,8	5,0	<0,4	14,0	47,7	50,6	258,2	0,4	16,0	151,7	560,8	<0,4	8,4	113,0	239,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -69	45,8	52,6	1,9	<3,0	45,8	100,3	129,3	78%	0,4	8,5	2,0	1,8	11,9	4,3	<1,6	<0,4	<7,4	21,6	17,3	118,7	<0,2	33,8	105,6	473,2	<0,4	10,1	22,4	122,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -70	64,6	128,6	3,4	4,3	68,9	200,9	204,6	98%	<0,3	9,1	1,9	1,7	11,7	6,4	<1,6	<0,4	10,7	13,4	18,9	117,1	<0,2	24,6	143,2	478,7	<0,4	7,0	25,2	166,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -71	53,6	66,4	2,1	4,6	58,2	126,7	116,2	109%	<0,3	8,0	1,5	1,7	11,2	4,1	<1,6	<0,4	11,9	10,4	16,4	104,6	0,2	24,3	105,0	377,6	<0,4	10,1	21,9	126,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -72	53,5	58,3	2,2	<3,0	53,5	114,0	117,1	97%	1,2	8,0	2,5	1,9	11,8	4,4	2,3	<0,4	7,7	30,9	14,9	114,2	0,5	35,8	105,8	426,9	<0,4	11,5	19,8	143,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -73	64,5	71,0	2,4	4,6	69,2	142,6	147,6	97%	<0,3	9,9	2,2	1,9	12,2	6,5	<1,6	<0,4	10,3	6,8	19,6	133,2	0,2	31,7	147,1	466,9	<0,4	9,3	27,3	158,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -74	65,6	74,8	2,6	3,8	69,4	146,7	145,0	101%	<0,3	10,1	2,3	1,9	12,3	6,4	<1,6	<0,4	<7,4	48,5	23,0	170,9	<0,2	38,0	147,9	525,9	<0,4	13,1	30,4	150,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -75	49,9	52,3	1,7	6,4	56,3	110,3	110,0	100%	<0,3	9,7	2,2	2,0	12,4	4,1	<1,6	<0,4	<7,4	22,1	35,6	137,3	<0,2	38,3	120,0	450,1	<0,4	9,8	23,3	169,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -76	53,5	60,2	2,6	4,1	57,7	120,4	107,6	112%	<0,3	7,6	1,6	1,6	11,2	4,9	<1,6	<0,4	<7,4	8,9	15,6	104,9	<0,2	18,6	102,5	396,7	<0,4	8,5	25,2	131,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -																																

(Continuação da Tabela B.1)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						As total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						Elementos total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
P. Cost. Int -85	53,7	55,3	2,4	3,6	57,3	115,1	116,0	99%	<0,3	8,4	1,9	1,9	12,0	5,8	<1,6	<0,4	9,9	18,9	15,3	109,7	0,2	30,1	140,4	432,3	<0,4	9,0	22,5	171,9	<3,6	<11,3	25,4	<0,3
P. Cost. Int -86	45,4	48,5	1,5	3,4	48,9	98,9	120,4	82%	<0,3	8,3	1,7	1,7	12,1	5,4	<1,6	<0,4	<7,4	11,4	14,3	115,3	<0,2	43,1	112,9	492,2	<0,4	10,3	23,9	130,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -87	74,5	160,5	4,1	4,7	79,2	243,9	268,0	91%	1,1	10,5	2,6	2,2	11,9	9,2	4,3	<0,4	11,8	28,2	47,0	232,7	0,2	21,4	138,2	514,3	<0,4	7,7	111,0	211,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -88	57,1	55,5	3,1	8,0	65,1	123,7	109,4	113%	<0,3	8,0	1,7	1,7	11,4	5,5	<1,6	<0,4	10,6	14,5	13,7	111,5	<0,2	20,7	111,9	408,0	<0,4	8,7	21,2	123,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -89	68,4	77,1	2,6	4,8	73,2	153,0	148,7	103%	<0,3	10,1	2,3	2,0	12,3	6,8	<1,6	<0,4	10,7	18,0	20,0	149,1	<0,2	30,2	152,2	479,7	<0,4	11,2	27,7	167,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -90	64,4	124,5	3,5	4,0	68,5	196,5	204,3	96%	<0,3	8,5	1,6	1,6	11,3	6,1	<1,6	<0,4	<7,4	10,4	19,0	120,7	0,3	23,8	125,5	462,9	<0,4	6,8	23,6	147,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -91	56,1	56,4	1,9	4,2	60,3	118,6	142,9	83%	0,3	9,3	2,6	2,0	13,1	6,6	<1,6	<0,4	<7,4	23,8	19,5	137,3	<0,2	33,0	130,9	554,9	<0,4	8,9	32,5	168,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -92	56,8	66,8	2,3	3,6	60,4	129,6	138,5	94%	<0,3	9,5	2,0	2,0	12,0	6,1	<1,6	<0,4	11,1	16,1	20,8	147,6	0,2	24,5	147,8	466,8	<0,4	11,3	29,6	166,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -93	68,7	66,3	2,5	7,8	76,5	145,3	121,2	120%	<0,3	8,4	1,9	1,7	11,5	5,8	<1,6	<0,4	<7,4	10,5	18,4	111,8	<0,2	38,6	112,5	467,9	<0,4	7,7	29,4	140,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -94	58,0	66,8	2,9	3,8	61,8	131,5	146,8	90%	1,4	10,1	3,3	1,9	12,4	6,4	<1,6	<0,4	<7,4	127,8	23,3	229,9	0,5	35,8	154,5	486,0	<0,4	12,3	27,7	168,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -95	55,6	58,5	2,5	3,7	59,3	120,3	114,6	105%	<0,3	8,0	1,9	1,8	11,9	5,2	<1,6	<0,4	11,1	11,7	14,7	111,2	0,2	28,8	114,9	408,9	<0,4	9,4	22,8	142,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -96	60,1	58,5	2,3	3,6	63,7	124,5	116,7	107%	1,2	8,6	2,9	1,8	11,9	4,6	<1,6	<0,4	10,2	110,1	20,6	178,2	0,8	30,3	109,5	436,7	<0,4	12,0	22,7	142,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -97	60,4	56,0	2,0	4,0	64,4	122,4	126,4	97%	<0,3	9,2	2,5	1,9	12,7	6,4	<1,6	<0,4	<7,4	16,9	16,8	136,5	<0,2	38,5	133,2	535,1	<0,4	9,8	26,1	156,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int -98	56,4	57,7	2,5	4,1	60,5	120,7	114,4	105%	<0,3	8,4	2,2	1,9	11,9	4,8	<1,6	<0,4	9,1	17,2	15,6	106,4	0,3	27,6	123,6	439,1	<0,4	10,9	20,5	160,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-1	60,4	47,2	<0,54	<3,0	60,4	107,6	132,6	81%	2,8	21,9	4,6	3,3	13,7	6,6	<1,6	<0,4	<7,4	247,7	106,3	403,4	<0,2	37,1	136,3	677,2	<0,4	15,8	66,5	477,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-2	44,5	41,5	1,3	3,3	47,9	90,7	88,8	102%	<0,3	9,1	1,9	1,8	10,8	3,8	<1,6	<0,4	12,1	28,0	11,0	84,9	<0,2	16,3	104,0	375,9	<0,4	11,3	7,6	99,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-3	44,3	48,3	1,0	<3,0	44,3	93,6	105,8	89%	<0,3	9,8	2,7	2,0	11,9	4,4	<1,6	<0,4	<7,4	30,6	13,0	117,2	<0,2	31,7	111,9	420,1	<0,4	9,5	8,0	103,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-4	58,3	56,2	1,4	<3,0	58,3	115,9	124,9	93%	<0,3	9,4	2,1	1,7	11,8	5,2	<1,6	<0,4	<7,4	19,6	14,6	74,7	<0,2	37,1	102,5	556,3	<0,4	9,1	14,2	118,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-5	61,7	58,9	2,0	<3,0	61,7	122,6	134,3	91%	0,4	10,1	3,2	1,9	12,5	5,2	<1,6	<0,4	<7,4	33,2	17,2	90,3	<0,2	32,7	123,9	568,7	<0,4	12,1	15,1	135,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-6	99,7	83,0	1,3	<3,0	99,7	184,1	182,9	101%	<0,3	9,0	2,9	1,7	12,5	4,2	<1,6	<0,4	<7,4	23,3	20,4	79,9	<0,2	15,8	109,1	501,9	<0,4	8,2	8,5	150,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-7	59,4	68,9	0,6	<3,0	59,4	128,8	134,1	96%	4,5	10,9	5,1	1,8	14,3	5,0	<1,6	<0,4	<7,4	36,2	17,8	108,7	<0,2	29,7	135,9	531,0	<0,4	8,6	9,2	105,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-8	67,4	81,5	0,7	<3,0	67,4	149,7	151,5	99%	<0,3	8,5	1,9	1,8	12,6	4,5	<1,6	<0,4	<7,4	13,1	17,7	159,0	<0,2	31,9	111,6	545,6	<0,4	10,7	37,0	149,2	5,7	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-9	68,3	85,7	2,7	5,8	74,1	162,5	184,6	88%	1,7	10,8	2,5	2,0	12,7	5,5	1,9	<0,4	9,2	16,0	19,7	170,1	0,2	26,7	232,4	642,5	<0,4	16,1	11,5	167,7	4,4	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-10	72,8	58,0	<0,54	<3,0	72,8	130,8	136,9	96%	<0,3	9,4	2,1	1,8	11,5	5,4	<1,6	<0,4	<7,4	26,7	14,1	77,3	<0,2	14,4	102,8	577,4	<0,4	10,2	15,5	127,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-11	48,3	39,0	1,3	3,9	52,1	92,3	91,0	101%	<0,3	9,3	2,2	1,9	11,2	4,1	<1,6	<0,4	<7,4	20,6	11,1	95,3	<0,2	16,4	106,8	403,8	<0,4	11,1	8,1	101,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-12	50,6	42,4	<0,54	<3,0	50,6	93,0	76,2	122%	<0,3	9,3	2,3	1,7	11,4	3,9	<1,6	<0,4	<7,4	23,3	11,1	95,4	<0,2	26,4	103,9	368,7	<0,4	9,6	7,2	88,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-13	49,5	57,1	1,3	3,7	53,2	111,6	107,0	104%	<0,3	10,0	3,1	1,9	11,5	2,8	<1,6	<0,4	<7,4	32,6	13,2	127,6	<0,2	33,3	159,5	525,3	<0,4	17,0	3,9	125,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-14	40,3	51,6	1,4	<3,0	40,3	93,4	101,0	92%	<0,3	9,3	2,5	1,7	11,1	2,6	<1,6	<0,4	<7,4	36,8	12,4	134,6	<0,2	31,6	176,0	496,8	<0,4	15,9	3,8	155,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-15	53,5	62,8	<0,54	<3,0	53,5	116,3	115,2	101%	<0,3	9,0	2,2	1,8	10,2	2,7	<1,6	<0,4	<7,4	40,4	12,8	130,9	<0,2	18,3	129,3	501,2	<0,4	15,0	4,0	97,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-16	89,9	81,3	1,4	<3,0	89,9	172,5	185,9	93%	<0,3	8,6	2,7	1,6	12,4	4,0	<1,6	<0,4	<7,4	30,0	19,4	82,4	<0,2	16,3	102,1	476,5	<0,4	6,6	7,5	145,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-17	73,5	90,8	2,4	5,2	78,7	171,9	175,7	98%	3,8	8,5	3,5	1,6	10,7	3,1	3,4	<0,4	13,4	54,4	19,9	101,4	0,9	19,3	105,3	417,8	<0,4	10,2	8,8	136,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-18	46,4	45,1	2,1	3,4	49,8	97,0	79,6	122%	<0,3	8,8	2,0	1,8	11,5	3,9	<1,6	<0,4	11,0	18,6	10,7	97,0	<0,2	28,2	105,1	329,3	<0,4	9,3	6,6	94,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-19	50,7	47,4	2,1	4,4																												

(Conclusão da Tabela B.1)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma		Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
Sul-27	48,7	45,3	1,6	3,4	52,1	99,1	83,5	119%	<0,3	9,5	2,4	1,8	12,4	4,1	<1,6	<0,4	<7,4	33,1	11,7	115,4	<0,2	28,5	117,5	392,9	<0,4	9,6	7,4	109,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-28	49,8	47,0	2,0	4,4	54,2	103,2	95,5	108%	1,6	9,8	3,5	2,1	12,5	4,5	<1,6	<0,4	<7,4	93,9	13,2	147,3	0,5	26,1	122,2	397,7	<0,4	9,8	7,2	113,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-29	43,5	44,7	2,0	3,8	47,3	94,0	89,8	105%	<0,3	9,6	2,6	1,9	12,1	4,2	<1,6	<0,4	<7,4	29,1	12,2	110,2	<0,2	27,5	111,7	402,1	<0,4	9,2	7,7	95,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-30	52,1	49,7	1,8	6,2	58,3	109,9	104,6	105%	<0,3	10,3	2,7	1,9	12,1	4,5	<1,6	<0,4	8,1	22,2	13,5	99,5	0,3	24,3	124,9	442,1	<0,4	14,9	6,8	120,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-31	54,6	47,7	2,1	4,6	59,2	109,0	101,8	107%	1,5	10,3	7,5	1,9	12,4	4,6	<1,6	<0,4	<7,4	70,5	27,5	210,5	<0,2	36,0	147,1	487,9	<0,4	17,0	7,4	166,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-32	58,1	53,4	2,4	4,3	62,5	118,2	94,1	126%	0,4	9,7	2,8	1,8	11,6	4,0	<1,6	<0,4	12,3	55,8	12,5	112,9	0,2	25,3	108,8	407,5	<0,4	18,8	5,9	115,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-33	50,5	44,8	2,3	4,2	54,7	101,7	91,8	111%	<0,3	9,5	2,2	1,7	13,5	4,0	<1,6	<0,4	11,5	16,9	12,4	90,4	0,9	24,4	114,1	394,9	<0,4	15,3	6,2	106,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-34	51,0	49,2	1,7	4,2	55,1	106,1	81,2	131%	<0,3	9,0	2,3	1,8	11,4	4,0	<1,6	<0,4	<7,4	28,7	11,8	102,9	<0,2	21,9	104,1	379,4	<0,4	8,0	7,1	92,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-35	55,0	49,4	2,3	9,5	64,5	116,3	94,3	123%	<0,3	9,9	2,4	1,9	11,6	4,1	<1,6	<0,4	9,5	30,3	12,7	100,8	<0,2	27,7	113,2	418,0	<0,4	16,7	6,1	105,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-36	47,6	45,4	1,9	3,6	51,2	98,5	85,5	115%	0,4	9,3	2,5	2,0	12,1	4,0	<1,6	<0,4	8,2	48,5	11,4	122,5	0,2	26,7	179,1	356,7	<0,4	10,1	7,2	213,6	<3,6	<11,3	64,2	<0,3
Sul-37	62,4	55,5	1,6	3,4	65,8	122,9	120,8	102%	4,3	9,1	4,5	1,7	11,5	3,9	4,9	<0,4	9,4	54,2	14,9	93,9	1,0	19,6	111,2	456,8	<0,4	8,4	8,5	106,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-38	42,5	50,3	2,0	3,4	45,9	98,2	104,5	94%	<0,3	9,7	4,4	2,0	11,8	3,9	<1,6	<0,4	9,8	29,7	24,5	125,8	0,2	29,5	119,0	425,9	<0,4	13,5	12,7	146,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-39	56,0	58,2	0,6	<3,0	56,0	114,9	116,8	98%	<0,3	9,9	2,9	1,7	12,5	4,1	<1,6	<0,4	<7,4	16,7	13,7	78,0	<0,2	27,0	112,7	446,7	<0,4	8,6	8,1	96,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-40	39,8	61,7	1,0	3,2	43,1	105,8	110,0	96%	0,6	9,9	3,3	1,9	11,4	2,9	<1,6	<0,4	<7,4	25,1	13,5	129,3	<0,2	34,9	148,4	527,5	<0,4	16,0	4,0	104,4	<3,6	<11,3	37,4	<0,3
Sul-41	60,6	53,7	0,6	3,7	64,3	118,7	104,7	113%	<0,3	7,9	1,5	1,7	9,6	2,7	<1,6	<0,4	<7,4	22,5	10,0	80,9	<0,2	9,9	91,0	398,9	<0,4	13,6	3,4	97,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-42	48,7	47,7	1,7	<3,0	48,7	98,1	104,9	93%	<0,3	7,8	1,5	1,7	10,1	2,6	<1,6	<0,4	9,0	16,9	10,2	76,0	<0,2	8,6	88,3	408,9	<0,4	14,9	3,2	92,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-43	58,4	49,4	1,1	6,8	65,2	115,7	107,3	108%	<0,3	8,6	2,3	1,7	11,2	3,0	<1,6	<0,4	<7,4	19,6	11,3	86,0	<0,2	35,9	109,5	426,1	<0,4	13,2	3,6	112,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-44	59,9	55,5	1,6	4,2	64,0	121,1	115,6	105%	<0,3	8,1	1,6	1,8	10,4	2,8	<1,6	<0,4	7,4	20,0	10,6	81,5	<0,2	22,4	95,9	430,7	<0,4	13,5	3,3	98,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-45	47,6	47,7	1,6	4,0	51,6	100,9	111,0	91%	<0,3	7,9	1,4	1,8	10,5	2,6	<1,6	<0,4	<7,4	26,1	10,9	93,0	<0,2	22,8	88,5	419,3	<0,4	14,9	3,2	89,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-46	63,1	54,8	<0,54	<3,0	63,1	118,0	108,7	108%	<0,3	7,9	1,7	1,8	10,1	2,6	<1,6	<0,4	<7,4	41,0	10,4	90,0	<0,2	15,0	90,4	424,4	<0,4	12,6	3,2	95,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-47	61,1	93,5	1,8	4,2	65,3	160,6	191,4	84%	<0,3	9,1	2,6	1,8	12,1	5,1	<1,6	<0,4	<7,4	48,9	20,5	122,6	<0,2	39,8	145,6	509,1	<0,4	8,1	16,2	159,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-48	62,5	119,6	1,2	<3,0	62,5	183,3	185,3	99%	0,5	8,6	1,6	1,6	12,2	3,4	<1,6	<0,4	<7,4	12,8	6,3	56,8	<0,2	19,8	111,0	402,5	<0,4	2,8	5,3	112,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-49	54,0	49,5	1,8	<3,0	54,0	105,3	115,7	91%	<0,3	9,8	2,3	1,9	13,1	3,9	<1,6	<0,4	<7,4	30,3	16,9	102,2	<0,2	32,3	116,3	512,8	<0,4	28,0	9,9	115,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-50	67,2	97,6	2,3	4,2	71,4	171,3	186,0	92%	<0,3	9,4	2,3	1,7	12,6	5,3	<1,6	<0,4	<7,4	39,9	19,3	125,5	<0,2	24,2	183,0	469,0	<0,4	8,3	18,4	194,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-51	49,2	37,5	1,2	<3,0	49,2	88,0	88,3	100%	0,7	9,6	2,8	1,8	12,7	7,0	<1,6	<0,4	<7,4	55,9	30,0	155,9	<0,2	26,7	127,9	441,0	<0,4	9,2	56,1	158,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-52	50,2	34,8	1,7	3,1	53,3	89,8	98,8	91%	0,5	8,6	2,7	1,8	13,2	6,8	<1,6	<0,4	8,5	56,6	21,6	119,0	<0,2	13,9	128,0	446,8	<0,4	5,8	58,4	130,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-53	58,6	87,8	1,7	<3,0	58,6	148,1	158,2	94%	<0,3	11,1	2,4	2,0	14,2	7,0	<1,6	<0,4	<7,4	31,5	19,6	225,9	<0,2	32,8	169,9	635,2	<0,4	11,8	36,2	170,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-54	49,9	67,0	1,9	<3,0	49,9	118,9	150,2	79%	<0,3	7,6	2,2	1,7	11,8	4,4	<1,6	<0,4	<7,4	59,6	11,8	112,5	<0,2	32,3	100,7	398,4	<0,4	6,7	10,7	112,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-55	63,3	82,2	2,0	<3,0	63,3	147,6	186,4	79%	<0,3	9,5	3,0	2,1	12,0	5,7	<1,6	<0,4	<7,4	48,3	18,4	130,9	<0,2	45,1	123,2	553,3	<0,4	11,7	24,0	146,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3

Tabela B.2 - Concentração das espécies de As, eficiência de extração e concentração total dos elementos no arroz parboilizado polido.

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						As total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						Elementos total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
Campanha-1	65,6	64,0	3,1	19,5	85,1	152,2	153,3	99%	0,7	6,1	2,5	2,2	5,0	25,7	1,7	<0,4	7,5	63,8	29,9	231,7	<0,2	15,3	98,2	512,5	<0,4	13,4	29,8	87,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-2	85,0	83,0	3,1	19,3	104,3	190,3	203,7	93%	0,8	5,8	3,0	2,1	6,5	10,1	<1,6	<0,4	<7,4	24,1	20,4	209,6	<0,2	27,6	147,4	463,4	<0,4	13,7	20,6	126,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-3	76,7	49,3	2,1	14,6	91,3	142,7	156,1	91%	0,5	5,6	2,2	1,9	6,1	10,5	<1,6	<0,4	<7,4	25,4	21,8	173,7	0,2	24,4	94,6	467,4	<0,4	7,5	76,2	129,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-4	80,7	72,8	3,0	13,1	93,8	169,7	207,9	82%	0,5	6,2	8,0	2,0	6,6	9,7	<1,6	<0,4	18,0	1232,5	40,4	698,6	0,2	26,6	161,6	467,3	<0,4	9,8	19,9	142,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-5	76,0	68,3	3,4	14,4	90,4	162,1	210,5	77%	0,5	6,3	3,5	2,1	6,5	10,2	<1,6	<0,4	12,2	24,3	21,3	194,9	<0,2	26,5	170,2	477,3	<0,4	11,3	19,3	147,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-6	75,5	66,0	3,6	12,9	88,4	158,1	204,0	77%	0,4	6,0	3,5	2,0	6,3	10,1	2,7	<0,4	<7,4	19,7	20,6	196,4	<0,2	18,8	150,4	446,9	<0,4	11,4	19,0	132,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-7	76,4	67,6	3,3	16,6	93,0	163,9	195,9	84%	0,4	6,4	3,2	2,0	6,5	10,7	2,9	<0,4	17,7	14,2	21,0	208,7	<0,2	34,3	163,3	488,7	<0,4	12,8	21,4	138,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-8	73,8	66,5	3,3	16,8	90,6	160,4	182,3	88%	0,4	6,3	3,2	2,2	6,3	18,5	<1,6	<0,4	9,7	27,2	20,8	227,6	<0,2	21,1	136,2	524,7	<0,4	13,5	25,0	111,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-9	79,6	67,9	3,1	16,6	96,1	167,1	176,6	95%	0,6	6,0	2,8	2,2	5,9	16,5	<1,6	<0,4	<7,4	38,1	20,3	202,4	0,2	15,1	130,8	472,3	<0,4	11,2	22,3	102,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-10	83,4	68,3	3,3	11,8	95,2	166,8	215,4	77%	0,6	6,6	4,0	2,1	7,3	6,6	<1,6	<0,4	<7,4	37,0	20,4	124,0	<0,2	19,9	190,5	477,2	<0,4	12,2	11,1	176,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-11	81,3	71,8	3,2	15,0	96,3	171,3	165,3	104%	0,7	5,5	3,7	1,8	7,1	6,8	<1,6	<0,4	11,5	17,6	16,3	106,1	0,2	14,5	170,2	361,1	<0,4	8,6	11,5	145,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-12	84,0	74,6	3,5	13,1	97,1	175,2	219,7	80%	0,4	5,2	3,1	2,0	6,7	6,4	<1,6	<0,4	19,0	27,8	19,4	120,5	<0,2	24,2	157,6	451,5	<0,4	11,8	11,0	146,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-13	59,3	42,4	2,7	21,7	81,0	126,1	173,4	73%	<0,3	6,3	2,7	2,2	5,9	19,4	<1,6	<0,4	<7,4	18,5	20,7	202,9	<0,2	15,8	126,3	504,3	<0,4	13,7	27,0	114,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-14	71,9	58,6	2,0	14,4	86,2	146,8	185,8	79%	0,7	6,0	4,9	2,1	5,8	18,6	<1,6	<0,4	<7,4	30,2	20,8	200,9	<0,2	9,6	118,5	509,4	<0,4	14,2	25,6	106,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-15	88,6	75,8	3,4	17,3	105,9	185,0	201,5	92%	0,9	5,8	3,5	2,0	6,7	10,2	<1,6	<0,4	12,4	58,3	21,0	217,7	<0,2	30,1	158,6	446,2	<0,4	11,3	19,1	139,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-16	83,5	83,5	3,7	16,7	100,2	187,4	193,2	97%	0,5	4,5	2,0	1,8	5,9	9,5	<1,6	<0,4	<7,4	12,2	18,7	197,1	<0,2	20,2	119,9	419,2	<0,4	13,3	19,2	98,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-17	75,6	75,4	3,0	13,6	89,2	167,6	183,7	91%	0,7	6,4	3,9	2,0	7,1	8,0	<1,6	<0,4	18,6	18,6	17,1	108,1	0,2	23,2	179,8	451,4	<0,4	12,2	11,2	151,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-18	81,1	73,9	3,6	14,0	95,1	172,6	144,3	120%	0,4	7,0	2,7	2,4	5,4	27,7	<1,6	<0,4	<7,4	32,8	20,3	223,3	<0,2	12,9	104,0	542,4	<0,4	13,1	31,2	86,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-19	73,4	59,4	3,1	8,9	82,3	144,8	182,2	79%	0,4	5,3	3,2	1,8	6,6	8,2	<1,6	<0,4	<7,4	9,0	17,1	103,9	<0,2	19,1	146,9	417,7	<0,4	11,2	11,5	122,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-20	68,2	66,9	2,9	20,4	88,6	158,4	158,2	100%	0,4	6,1	2,3	2,4	5,4	27,0	<1,6	<0,4	18,1	75,0	20,9	257,2	<0,2	12,3	106,4	528,9	<0,4	14,4	30,9	90,7	<3,6	<11,3	16,9	<0,3
Campanha-21	75,2	83,2	4,0	14,1	89,3	176,4	143,0	123%	0,4	6,6	2,5	2,4	5,1	27,2	<1,6	<0,4	<7,4	67,4	21,6	360,9	<0,2	11,7	101,2	534,9	<0,4	14,1	30,4	77,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-22	66,9	63,4	3,4	16,9	83,8	150,6	224,4	67%	0,6	6,6	3,2	2,3	6,4	11,8	<1,6	<0,4	<7,4	20,9	23,0	237,1	<0,2	32,9	162,8	505,3	<0,4	12,8	24,5	135,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-23	63,0	56,7	2,7	15,6	78,6	138,0	195,7	71%	0,4	6,0	3,9	1,9	6,9	6,6	<1,6	<0,4	21,9	17,2	17,7	104,4	<0,2	29,2	185,3	430,3	<0,4	9,7	11,3	163,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-24	79,0	64,6	3,4	10,1	89,0	157,0	191,7	82%	<0,3	6,9	4,0	2,1	7,3	6,9	<1,6	<0,4	<7,4	15,4	18,9	104,3	0,2	17,5	205,1	459,3	<0,4	10,1	11,4	183,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-25	69,1	61,8	2,8	17,0	86,1	150,6	191,3	79%	0,7	6,1	2,1	2,2	5,6	20,9	<1,6	<0,4	<7,4	14,6	22,7	206,6	<0,2	19,3	117,1	540,5	<0,4	12,8	31,9	110,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-26	76,0	68,2	3,7	18,7	94,7	166,6	201,2	83%	0,4	5,8	2,8	1,9	6,2	10,7	<1,6	<0,4	<7,4	15,0	20,8	197,2	<0,2	23,9	149,9	453,1	<0,4	10,9	20,7	129,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-27	99,9	75,8	3,0	12,7	112,5	191,4	211,5	90%	<0,3	5,0	2,8	1,8	6,4	6,5	<1,6	<0,4	9,9	9,9	18,4	107,5	<0,2	25,7	141,2	429,9	<0,4	9,7	10,9	131,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-28	66,4	64,3	3,3	10,3	76,7	144,3	198,6	73%	0,6	6,0	2,1	2,1	5,5	20,5	<1,6	<0,4	<7,4	13,8	21,1	216,0	<0,2	22,8	115,7	519,1	<0,4	12,2	31,0	105,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-29	78,3	76,0	3,9	18,9	97,2	177,2	217,8	81%	0,7	7,7	3,5	2,3	7,0	10,7	<1,6	<0,4	<7,4	37,0	22,8	206,8	<0,2	24,9	188,2	512,6	<0,4	11,5	21,2	165,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-30	74,2	64,5	3,2	11,7	86,0	153,6	203,6	75%	0,5	6,5	3,2	2,1	6,4	10,5	<1,6	<0,4	11,7	19,0	21,4	210,3	0,2	28,7	161,2	483,8	<0,4	14,0	21,5	142,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-31	69,0	70,5	3,5	17,2	86,2	160,2	213,4	75%	0,4	6,0	3,0	2,1	6,5	10,4	<1,6	<0,4	13,0	21,2	21,3	189,8	<0,2	24,3	156,3	479,4	<0,4	11,0	21,4	137,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-32	79,7	77,2	3,8	18,0	97,7	178,7	216,8	82%	0,4	7,0	3,6	2,2	6,8	10,0	<1,6	<0,4	15,6	16,8	21,8	200,3	<0,2	25,9	189,0	482,4	<0,4	12,8	19,6	162,7	<3,6	<11,3	<10,0	

(Continuação da Tabela B.2)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )						As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )						Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
Campanha-41	92,9	81,2	3,5	18,5	111,5	196,2	206,8	95%	<0,3	5,9	3,0	2,0	6,3	9,9	<1,6	<0,4	<7,4	36,2	20,4	197,1	<0,2	25,7	149,5	455,2	<0,4	12,3	18,6	129,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-42	71,0	65,2	3,6	18,1	89,1	157,9	192,5	82%	<0,3	5,7	1,9	2,1	5,4	20,7	<1,6	<0,4	<7,4	11,7	20,9	216,9	<0,2	11,2	109,4	506,8	<0,4	13,3	30,4	97,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-43	83,0	68,7	2,8	11,2	94,3	165,8	177,6	93%	0,7	7,9	3,1	2,0	7,3	14,2	<1,6	<0,4	8,5	19,8	33,4	274,1	<0,2	32,6	171,0	507,4	<0,4	8,5	29,2	165,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-44	81,2	76,0	3,4	13,1	94,2	173,6	174,7	99%	0,6	8,8	3,8	2,0	7,6	14,2	<1,6	<0,4	<7,4	33,5	30,1	276,2	<0,2	24,7	184,6	500,4	<0,4	9,0	30,0	180,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-45	79,3	77,9	3,7	20,3	99,6	181,1	170,8	106%	0,8	9,4	3,6	2,1	8,0	15,0	<1,6	<0,4	<7,4	42,8	35,2	270,3	<0,2	21,4	199,3	490,7	<0,4	8,8	31,2	199,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-46	55,1	37,6	2,3	13,2	68,3	108,1	133,6	81%	0,4	13,5	4,4	3,3	6,8	13,9	4,1	<0,4	25,6	23,0	125,0	392,4	<0,2	34,2	132,7	469,5	<0,4	7,1	120,8	463,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-47	54,1	56,3	3,5	17,3	71,4	131,1	127,3	103%	0,5	12,2	4,6	3,0	6,4	12,6	3,9	<0,4	7,9	24,3	106,8	481,5	0,2	21,6	120,8	413,4	<0,4	10,3	105,8	385,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-48	56,9	41,8	2,5	13,0	69,9	114,2	125,1	91%	0,7	15,8	4,8	3,0	6,7	14,6	4,5	<0,4	14,3	20,2	106,5	487,3	0,2	22,1	148,3	424,8	<0,4	13,8	106,6	481,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-49	60,9	28,6	1,3	22,7	83,6	113,5	131,2	87%	0,6	17,2	5,8	3,5	7,8	14,4	3,9	<0,4	<7,4	26,5	137,3	374,0	0,2	31,3	157,8	486,2	<0,4	5,7	123,0	542,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-50	74,4	75,2	4,2	12,9	87,3	166,7	194,2	86%	0,8	10,9	3,9	2,1	7,9	13,6	<1,6	<0,4	<7,4	33,6	32,2	246,7	0,4	27,4	225,0	498,9	<0,4	13,3	26,2	206,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-51	90,8	97,3	4,5	16,2	107,0	208,8	221,7	94%	0,4	10,8	3,4	2,2	7,4	10,3	<1,6	<0,4	<7,4	26,4	25,8	227,7	0,2	35,2	236,9	525,8	<0,4	15,2	14,2	206,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-52	68,2	31,2	1,4	16,7	84,9	117,4	129,7	91%	0,9	14,8	5,1	3,2	6,4	11,9	4,5	<0,4	13,5	28,9	105,8	354,8	0,4	28,0	144,6	435,9	<0,4	8,4	106,8	463,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-53	70,0	33,0	1,7	21,0	91,0	125,6	138,3	91%	0,8	19,4	6,2	3,6	8,4	13,9	4,7	<0,4	8,2	31,6	138,9	379,8	0,4	29,7	177,8	492,5	<0,4	6,7	120,9	619,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-54	78,8	67,8	3,3	12,2	91,0	162,1	197,0	82%	0,5	11,0	3,8	2,1	7,8	13,6	<1,6	<0,4	<7,4	21,4	29,2	258,9	<0,2	23,4	226,1	510,5	<0,4	12,4	25,4	205,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-55	70,7	69,2	3,5	17,6	88,3	161,0	123,2	131%	0,5	17,9	6,2	3,4	7,1	11,6	4,4	<0,4	<7,4	26,0	105,3	363,4	0,2	27,6	170,2	447,1	<0,4	7,8	102,7	557,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-56	74,7	77,8	3,9	19,3	94,0	175,8	190,7	92%	0,6	9,2	3,6	2,0	7,9	14,6	<1,6	<0,4	<7,4	39,0	22,3	263,7	0,2	28,4	215,4	527,7	<0,4	9,1	32,0	186,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-57	89,1	68,4	3,0	9,7	98,8	170,2	198,1	86%	0,4	8,7	3,4	2,0	7,8	15,2	<1,6	<0,4	<7,4	39,5	24,6	269,9	<0,2	25,4	197,0	518,5	<0,4	10,6	30,0	184,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-58	77,0	68,4	3,4	11,4	88,5	160,3	149,6	107%	0,7	10,0	3,9	2,1	7,4	14,2	<1,6	<0,4	<7,4	47,5	31,6	248,1	<0,2	26,8	219,1	473,3	<0,4	10,2	28,4	215,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-59	73,5	36,0	1,7	18,9	92,4	130,2	130,9	99%	0,7	18,0	5,7	3,5	7,4	12,2	4,1	<0,4	11,1	46,1	114,4	371,7	0,3	22,9	176,5	458,0	<0,4	7,4	108,9	560,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-60	78,2	73,5	1,5	10,9	89,1	164,0	184,1	89%	0,7	9,4	3,9	2,0	8,0	15,0	<1,6	<0,4	<7,4	39,7	23,3	265,1	<0,2	39,8	223,7	530,1	<0,4	10,4	30,7	199,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-61	91,0	70,6	3,2	10,7	101,7	175,4	184,9	95%	0,5	7,3	2,9	1,8	7,3	14,8	<1,6	<0,4	<7,4	29,7	23,3	255,2	<0,2	26,5	177,1	487,2	<0,4	9,3	30,4	154,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-62	73,8	33,8	1,5	19,3	93,1	128,4	126,5	102%	0,6	13,7	4,5	3,1	6,0	11,9	4,2	<0,4	<7,4	28,9	109,1	364,8	0,2	25,5	139,4	423,7	<0,4	6,6	105,1	445,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-63	59,4	32,0	1,9	16,8	76,2	110,2	121,0	91%	0,5	14,1	5,2	3,0	6,1	14,4	3,6	<0,4	14,0	29,2	104,7	446,0	0,3	18,6	134,3	426,0	<0,4	12,3	102,5	437,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-64	58,1	41,9	1,8	17,8	75,9	119,7	171,8	70%	0,7	9,4	3,7	2,1	7,8	14,3	<1,6	<0,4	<7,4	56,9	33,8	279,7	<0,2	27,1	202,4	488,8	<0,4	8,6	30,1	195,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-65	80,5	65,0	2,8	10,0	90,5	158,4	170,1	93%	0,5	10,0	3,6	2,1	7,9	14,8	<1,6	<0,4	13,3	36,5	32,1	268,3	0,2	33,3	220,9	488,7	<0,4	10,4	27,5	212,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-66	78,5	64,5	3,3	11,2	89,7	157,5	136,9	115%	0,4	15,9	6,3	3,3	7,5	13,9	3,9	<0,4	8,3	36,9	127,9	394,1	0,3	28,4	147,0	462,3	<0,4	5,7	125,9	517,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-67	61,9	33,5	1,8	16,5	78,4	113,7	130,8	87%	0,5	17,3	5,5	3,0	7,2	15,0	4,3	<0,4	<7,4	46,9	106,2	492,2	0,3	20,2	157,4	430,8	<0,4	13,4	112,8	510,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-68	74,7	65,1	3,9	10,4	85,1	154,1	199,9	77%	1,0	10,4	3,9	2,0	7,5	13,3	<1,6	<0,4	18,3	37,5	29,2	260,9	<0,2	33,2	218,7	487,3	<0,4	11,5	24,9	205,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-69	65,7	55,3	2,9	9,3	75,0	133,2	152,0	88%	0,6	7,0	2,5	1,9	6,4	14,0	<1,6	<0,4	<7,4	26,2	27,4	242,6	<0,2	23,7	152,3	432,6	<0,4	7,3	26,7	138,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-70	79,9	65,5	3,2	11,7	91,6	160,3	158,0	101%	1,3	8,4	3,6	2,0	7,6	14,3	<1,6	<0,4	15,3	37,8	31,3	254,2	0,2	26,8	176,3	445,4	<0,4	9,2	26,7	167,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-1	67,6	76,2	3,6	18,5	86,1	165,9	133,1	125%	0,4	5,3	2,7	1,7	7,7	14,0	<1,6	<0,4	<7,4	62,8	17,6	136,5	<0,2	39,4	96,0	458,0	<0,4	11,2	74,1	171,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-2	82,9	37,6	1,8	7,1	90,1	129,5	137,7	94%	<0,3	10,5	3,8	2,2	12,2	7,7	<1,6	<0,4	<7,4	12,9	36,2	156,2	<0,2	47,9	106,1	543,7	<0,4	7,9	33,4	183,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Central-3	75,7	72,3	3,7	12,3	88,0	164,0	218,6</																									

(Continuação da Tabela B.2)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )						As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
Front. Oeste-8	49,9	26,8	2,1	13,4	63,2	92,1	94,5	97%	0,5	7,7	2,4	3,6	6,2	9,9	2,5	<0,4	<7,4	30,4	82,5	411,5	<0,2	26,0	88,1	358,9	<0,4	4,6	120,1	269,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-9	59,1	32,2	2,2	18,0	77,2	111,6	137,0	82%	0,7	15,7	4,7	3,0	7,2	13,0	5,2	<0,4	<7,4	22,0	108,5	423,8	0,3	26,5	169,4	475,2	<0,4	10,3	111,7	472,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-10	76,3	74,2	3,4	13,8	90,2	167,7	163,7	102%	0,7	12,7	5,7	3,0	6,8	14,2	4,9	<0,4	33,3	34,1	102,3	447,0	0,2	28,2	144,6	477,7	<0,4	9,8	144,1	404,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-11	75,8	78,3	4,0	23,1	98,9	181,3	145,3	125%	1,3	14,8	4,8	2,9	6,2	12,7	6,5	<0,4	7,7	48,3	105,8	339,1	0,2	23,3	154,5	446,2	<0,4	6,8	115,8	447,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-1	76,4	40,1	2,2	15,3	91,7	134,1	144,5	93%	<0,3	5,3	2,2	1,8	6,7	10,7	<1,6	<0,4	10,9	22,3	29,0	152,9	<0,2	29,9	92,6	444,6	<0,4	10,7	53,5	156,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-2	75,9	57,8	3,0	8,8	84,7	145,5	177,4	82%	0,6	6,1	3,9	2,0	7,3	8,6	2,2	<0,4	15,1	40,6	17,5	124,3	0,5	28,0	179,8	454,1	<0,4	13,5	12,0	153,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-3	78,3	42,1	2,1	17,3	95,6	139,8	145,6	96%	<0,3	7,8	2,7	2,5	7,2	11,8	<1,6	<0,4	<7,4	17,9	62,3	200,6	<0,2	38,4	103,9	487,9	<0,4	10,7	64,4	256,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-4	60,0	32,4	1,9	12,0	71,9	106,2	136,7	78%	0,6	7,2	2,6	2,3	6,9	11,4	<1,6	<0,4	<7,4	25,1	58,9	201,3	<0,2	20,8	97,0	465,1	<0,4	10,7	60,8	240,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-5	74,8	47,9	2,1	15,0	89,8	139,8	148,3	94%	0,6	6,0	3,1	2,1	7,7	9,7	11,6	<0,4	11,6	68,7	28,6	225,5	<0,2	31,0	102,1	415,0	<0,4	11,9	88,4	201,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-6	62,0	55,0	3,0	15,0	77,1	135,0	158,4	85%	<0,3	6,2	2,4	1,8	6,7	11,4	<1,6	<0,4	11,1	21,2	39,4	173,3	<0,2	25,7	93,4	420,6	<0,4	10,0	65,7	181,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-7	70,1	41,5	2,6	14,3	84,4	128,4	129,7	99%	0,9	5,9	2,3	2,0	6,3	12,7	<1,6	<0,4	<7,4	36,9	38,8	169,0	0,2	27,4	104,1	434,6	<0,4	7,4	61,1	204,5	<3,6	<11,3	24,7	<0,3
P. Cost. Int-8	62,8	39,9	2,3	17,1	79,8	122,0	142,8	85%	0,8	7,9	2,7	2,4	7,1	10,7	<1,6	<0,4	<7,4	21,8	41,6	202,9	<0,2	22,2	109,8	454,0	<0,4	14,8	42,3	200,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-9	76,1	41,4	2,1	14,3	90,4	133,9	132,4	101%	<0,3	4,4	2,1	1,9	6,7	9,4	<1,6	<0,4	10,4	31,3	24,7	203,1	<0,2	31,1	77,3	368,8	<0,4	10,1	80,0	167,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-10	68,5	40,4	1,5	13,9	82,4	124,4	145,9	85%	0,4	6,1	2,4	2,2	6,6	13,6	1,8	<0,4	8,0	22,3	45,4	183,3	<0,2	33,4	102,2	478,0	<0,4	9,5	65,8	196,4	<3,6	<11,3	14,3	<0,3
P. Cost. Int-11	72,0	39,2	4,2	19,5	91,5	134,9	138,8	97%	0,6	7,1	2,5	2,4	6,8	12,7	3,0	<0,4	<7,4	23,7	53,8	237,5	<0,2	29,6	100,5	491,9	<0,4	10,4	60,5	229,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-12	69,6	48,5	2,7	16,8	86,4	137,6	143,9	96%	0,7	6,7	2,9	2,2	7,1	10,2	<1,6	<0,4	10,4	29,3	35,6	170,3	<0,2	23,6	104,7	467,0	<0,4	11,9	54,7	178,3	<3,6	<11,3	20,7	<0,3
P. Cost. Int-13	77,0	40,7	2,2	15,5	92,5	135,4	128,4	105%	0,7	5,2	1,8	2,0	5,8	12,7	<1,6	<0,4	<7,4	32,1	42,1	196,3	<0,2	26,9	81,2	448,8	<0,4	10,5	61,0	162,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-14	63,0	38,0	1,8	15,1	78,1	117,9	141,7	83%	0,4	5,9	2,2	2,1	6,8	10,2	<1,6	<0,4	<7,4	27,7	30,3	171,9	<0,2	21,4	92,8	454,8	<0,4	11,5	60,5	164,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-15	70,4	60,0	2,9	14,5	84,9	147,8	145,1	102%	0,4	7,2	2,5	2,4	7,0	11,8	<1,6	<0,4	7,8	32,0	59,2	214,0	<0,2	18,9	100,4	484,3	<0,4	9,2	69,3	242,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-16	72,2	44,4	2,1	17,2	89,4	135,9	148,0	92%	0,5	6,2	2,4	2,2	7,0	11,0	<1,6	<0,4	<7,4	44,8	33,3	184,3	<0,2	37,1	96,9	489,3	<0,4	10,8	68,3	177,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-17	76,5	43,0	2,1	16,7	93,2	138,2	158,1	87%	1,2	8,3	2,8	2,7	7,7	12,8	<1,6	<0,4	<7,4	15,4	67,7	216,8	<0,2	31,0	115,5	519,4	<0,4	10,5	69,0	278,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-18	72,4	55,3	2,4	17,0	89,3	147,1	155,6	95%	0,4	7,5	2,7	2,1	7,3	12,3	5,3	<0,4	<7,4	28,2	45,6	185,0	0,2	27,2	108,6	467,8	<0,4	10,8	72,8	219,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-19	59,9	40,5	2,8	14,1	73,9	117,2	127,2	92%	<0,3	6,5	2,4	2,2	6,4	12,6	<1,6	<0,4	<7,4	26,8	43,6	179,0	<0,2	36,4	101,8	463,8	<0,4	9,0	59,9	205,9	<3,6	<11,3	10,9	<0,3
P. Cost. Int-20	73,7	43,6	2,4	13,9	87,6	133,6	137,8	97%	<0,3	5,0	2,1	2,0	6,8	9,1	<1,6	<0,4	<7,4	22,1	27,9	197,4	<0,2	19,4	87,8	392,8	<0,4	10,6	81,0	169,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-21	73,6	39,9	2,1	12,3	85,9	127,9	131,1	98%	0,6	5,3	2,5	2,0	7,0	8,5	3,2	<0,4	<7,4	38,6	24,0	205,6	<0,2	27,8	96,9	361,4	<0,4	11,0	76,8	195,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-22	74,5	48,5	2,0	14,1	88,6	139,1	140,9	99%	0,3	6,6	3,1	2,1	6,7	10,3	<1,6	<0,4	<7,4	19,5	38,6	184,4	<0,2	20,9	92,3	430,8	<0,4	11,2	37,0	162,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-23	55,7	39,3	2,6	10,2	65,8	107,8	125,4	86%	0,7	6,3	2,0	2,3	6,4	12,9	<1,6	<0,4	7,9	24,9	55,4	264,0	<0,2	33,0	85,6	430,2	<0,4	12,0	73,2	183,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-24	63,9	42,0	1,9	16,6	80,5	124,3	135,3	92%	<0,3	9,4	2,8	2,7	7,4	14,1	<1,6	<0,4	<7,4	18,4	58,6	248,9	0,2	25,2	121,9	472,8	<0,4	10,7	81,6	268,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-25	80,2	76,2	3,8	16,2	96,3	176,3	161,4	109%	<0,3	6,0	2,3	1,9	6,5	11,5	2,6	<0,4	<8,8	40,9	37,9	174,3	<0,2	19,5	88,2	442,9	<0,4	9,7	65,9	171,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-26	57,5	60,0	3,1	11,7	69,3	132,3	127,8	104%	0,5	7,9	2,6	2,5	7,0	13,2	<1,6	<0,4	<7,4	32,5	53,5	278,8	0,2	18,1	103,9	449,2	<0,4	12,4	74,4	226,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-27	73,5	70,1	3,2	11,2	84,7	158,0	128,9	123%	0,4	7,5	2,5	2,4	6,8	12,6	<1,6	<0,4	<7,4	40,1	51,4	260,2	<0,2	17,0	101,6	434,7	<0,4	11,9	71,9	218,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-28	69,7	49,3	2,5	16,3	86,0	137,9	145,2	95%	0,7	6,6	2,6	2,3	6,9	9,7	<1,6	<0,4	11,9	47,2	26,8	167,4	<0,2	26,9	110,3	417,4	<0,4	9,7	31,6	164,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-29	58,7	43,7	2,4	17,4	76,0	122,2	13																									

(Continuação da Tabela B.2)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						As total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						Elementos total ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
P. Cost. Int-37	71,3	45,5	2,1	19,4	90,7	138,3	137,7	100%	0,5	5,2	1,8	1,8	6,1	10,8	<1,6	<0,4	<7,4	30,5	30,6	162,4	<0,2	29,0	78,4	415,0	<0,4	8,4	65,3	133,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-38	62,6	39,3	2,5	15,2	77,9	119,7	144,1	83%	<0,3	5,7	2,9	2,0	6,9	10,1	<1,6	<0,4	11,5	20,6	18,4	139,0	<0,2	31,0	99,0	452,8	<0,4	9,9	33,9	143,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-39	70,2	50,0	3,5	15,1	85,3	138,8	145,2	96%	0,5	7,2	2,5	2,3	6,6	10,4	3,7	<0,4	<7,4	37,2	38,4	187,6	<0,2	18,0	102,9	445,0	<0,4	11,8	38,5	176,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-40	72,9	44,6	2,4	14,8	87,7	134,6	126,9	106%	0,6	5,2	1,8	1,9	6,1	10,3	<1,6	<0,4	<7,4	31,3	28,0	156,2	<0,2	11,2	79,8	396,6	<0,4	7,5	40,9	127,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-41	60,4	42,5	2,6	13,2	73,6	118,7	132,0	90%	0,8	5,6	2,2	2,0	6,1	9,7	<1,6	<0,4	9,3	26,5	27,1	159,7	<0,2	26,8	86,5	391,0	<0,4	10,2	33,8	128,4	<3,6	<11,3	16,2	<0,3
P. Cost. Int-42	69,6	40,4	2,4	19,8	89,4	132,2	128,7	103%	0,5	5,8	2,0	2,0	6,1	12,8	<1,6	<0,4	<7,4	57,7	33,3	162,6	<0,2	24,8	96,6	438,8	<0,4	7,2	59,9	187,6	<3,6	<11,3	12,9	<0,3
P. Cost. Int-43	60,1	46,3	2,6	13,7	73,7	122,7	126,6	97%	<0,3	5,5	1,9	1,9	6,0	8,9	<1,6	<0,4	<7,4	27,6	23,1	147,3	<0,2	21,8	82,9	372,4	<0,4	8,4	28,9	118,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-44	62,1	47,0	2,4	20,4	82,4	131,8	144,3	91%	<0,3	7,3	2,5	2,3	6,7	10,5	<1,6	<0,4	7,9	16,0	37,7	183,7	0,2	31,8	100,7	433,6	<0,4	9,7	38,7	180,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-45	63,4	47,4	2,6	16,0	79,4	129,4	136,9	95%	0,6	5,7	2,5	2,0	7,2	9,6	<1,6	<0,4	21,5	29,6	29,5	168,3	<0,2	30,6	97,9	381,8	<0,4	10,0	58,3	186,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-46	67,6	44,2	2,5	17,4	85,0	131,7	133,9	98%	0,6	5,7	1,9	2,0	6,1	10,6	<1,6	<0,4	<7,4	21,1	40,2	199,5	<0,2	9,7	81,5	405,3	<0,4	9,0	41,5	144,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-47	66,2	74,5	4,0	13,0	79,2	157,7	133,0	119%	<0,3	5,6	2,6	1,9	6,8	9,3	<1,6	<0,4	<7,4	19,0	26,0	158,3	<0,2	20,5	98,5	372,4	<0,4	7,3	52,0	180,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-48	76,5	39,8	2,1	12,7	89,2	131,1	131,4	100%	0,4	5,3	2,2	1,9	6,7	9,3	<1,6	<0,4	<7,4	18,2	26,5	158,3	<0,2	23,3	90,0	375,4	<0,4	7,7	54,5	171,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-49	50,9	42,8	2,3	13,1	64,0	109,2	156,3	70%	0,3	5,7	2,2	1,8	6,6	11,7	5,9	<0,4	8,1	22,8	38,7	166,8	<0,2	25,6	82,7	429,0	<0,4	9,1	67,4	176,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-50	63,2	39,4	2,7	13,0	76,2	118,4	129,0	92%	0,9	5,5	2,4	1,9	6,8	9,6	<1,6	<0,4	<7,4	37,9	27,3	163,2	<0,2	27,2	95,4	378,1	<0,4	8,0	65,3	176,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-51	73,7	43,3	2,2	14,7	88,4	133,9	133,6	100%	<0,3	5,4	2,1	1,7	6,7	11,2	<1,6	<0,4	<7,4	27,3	16,1	124,1	<0,2	22,6	99,6	388,3	<0,4	9,0	34,4	144,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-52	62,9	36,0	3,9	13,2	76,1	116,0	127,8	91%	<0,3	6,3	2,1	2,2	6,8	11,3	<1,6	<0,4	<7,4	14,9	55,5	237,2	<0,2	26,7	85,7	450,7	<0,4	10,5	85,2	209,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-53	70,4	46,5	2,3	13,2	83,6	132,4	127,5	104%	<0,3	4,9	1,7	1,8	5,9	10,0	2,8	<0,4	11,4	16,8	28,3	167,2	<0,2	24,6	77,0	367,8	<0,4	9,6	42,6	116,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-54	72,8	36,8	2,0	12,4	85,1	123,9	130,7	95%	0,5	6,9	2,5	2,3	7,0	11,5	3,1	<0,4	8,3	26,6	50,2	203,3	<0,2	29,1	96,7	455,9	<0,4	9,8	89,3	237,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-55	71,8	45,2	2,4	14,7	86,6	134,1	149,4	90%	0,4	7,2	2,8	2,3	7,3	10,0	<1,6	<0,4	11,3	29,5	29,1	156,8	0,2	30,6	112,4	458,6	<0,4	11,1	53,6	175,5	<3,6	<11,3	27,9	<0,3
P. Cost. Int-56	70,3	42,1	2,3	13,2	83,5	127,9	137,3	93%	0,4	5,5	2,6	2,0	7,0	9,2	16,4	<0,4	12,3	31,8	29,0	200,0	0,2	28,1	92,1	373,2	<0,4	9,9	81,4	183,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-57	73,5	37,1	2,2	12,3	85,8	125,1	125,3	100%	<0,3	5,7	2,0	1,9	6,0	12,9	<1,6	<0,4	<7,4	23,9	32,2	165,8	<0,2	19,7	91,1	452,2	<0,4	8,2	58,8	177,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-58	67,1	37,8	2,4	17,8	84,9	125,1	134,0	93%	<0,3	5,9	2,0	2,2	6,1	13,1	<1,6	<0,4	<7,4	33,6	43,9	186,4	<0,2	33,0	91,6	466,0	<0,4	8,9	67,6	186,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-59	61,2	35,6	1,9	12,7	73,9	111,4	130,6	85%	<0,3	5,7	2,1	2,0	6,1	12,5	2,5	<0,4	<7,4	16,6	37,8	168,6	<0,2	23,7	94,1	441,8	<0,4	8,0	55,6	184,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-60	67,5	35,5	1,7	20,0	87,6	124,8	132,0	95%	<0,3	5,7	2,1	2,1	6,1	12,3	1,7	<0,4	<7,4	16,7	36,4	166,4	<0,2	23,6	97,6	465,3	<0,4	8,9	58,5	193,0	<3,6	<11,3	10,8	<0,3
P. Cost. Int-61	71,5	46,0	2,2	16,3	87,8	136,1	128,9	106%	<0,3	5,7	2,1	1,9	6,5	9,7	<1,6	<0,4	<7,4	26,3	27,0	145,8	<0,2	15,4	93,6	384,6	<0,4	8,9	44,6	158,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-62	61,3	41,5	3,2	14,5	75,8	120,5	136,0	89%	0,4	6,8	2,9	2,1	7,2	9,6	2,8	<0,4	<7,4	57,4	28,2	166,1	0,2	20,9	113,8	406,1	<0,4	8,3	57,4	208,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-63	73,3	46,4	2,4	15,8	89,1	138,0	134,1	103%	<0,3	5,5	2,7	2,0	6,8	9,5	<1,6	<0,4	13,7	44,0	26,4	173,1	<0,2	26,4	98,2	389,2	<0,4	9,5	59,4	180,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-64	73,4	46,2	2,2	15,0	88,4	136,8	136,9	100%	<0,3	5,3	2,5	2,0	7,4	9,0	<1,6	<0,4	<7,4	37,1	24,5	201,7	<0,2	23,8	90,2	385,4	<0,4	10,7	79,7	175,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-65	75,7	46,6	2,4	20,3	96,0	145,1	145,1	100%	<0,3	5,6	2,6	1,8	6,7	11,5	<1,6	<0,4	12,1	28,8	21,9	132,8	<0,2	23,2	96,7	433,4	<0,4	9,1	43,7	179,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-66	71,9	45,6	2,4	16,3	88,2	136,2	136,6	100%	0,5	5,3	2,5	1,9	6,8	9,7	<1,6	<0,4	13,6	59,5	28,3	173,8	<0,2	33,3	92,9	389,3	<0,4	8,5	61,1	170,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-67	72,3	41,6	1,9	13,6	85,9	129,4	130,5	99%	0,4	6,2	2,2	2,2	6,6	13,2	<1,6	<0,4	<7,4	21,9	52,7	276,2	<0,2	19,1	84,0	418,2	<0,4	10,1	73,2	182,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-68	68,9	71,4	3,4	15,7	84,6	159,4	132,7	120%	<0,3	6,3	2,0	2,2	6,7	12,0	<1,6	<0,4	<7,4	15,5	54,3	221,4	<0,2	27,4	85,9	458,4	<0,4	9,8	86,9	207,2	<3,6	<11,3	<10,0	

(Conclusão da Tabela B.2)

Mesoregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
P. Cost. Int-77	61,9	45,2	2,5	19,8	81,7	129,4	137,9	94%	0,5	6,2	2,8	2,2	7,5	10,7	<1,6	<0,4	<7,4	42,1	35,4	229,3	0,2	34,6	103,4	411,2	<0,4	10,2	83,8	200,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-78	70,8	42,4	2,2	15,2	86,0	130,6	130,4	100%	0,6	4,7	1,9	2,0	6,5	9,8	<1,6	<0,4	<7,4	24,0	31,8	226,4	<0,2	27,1	74,5	390,9	<0,4	12,3	80,4	144,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-79	66,0	42,5	2,4	16,8	82,7	127,6	129,7	98%	0,7	6,1	2,3	2,1	6,5	12,8	<1,6	<0,4	<7,4	24,6	36,4	172,6	<0,2	29,1	105,1	452,2	<0,4	8,3	58,4	200,3	<3,6	<11,3	10,9	<0,3
P. Cost. Int-80	57,8	37,5	1,8	10,7	68,5	107,8	131,2	82%	0,7	6,4	2,4	2,2	6,9	11,5	<1,6	<0,4	23,5	27,5	50,1	202,2	0,2	29,4	90,7	457,9	<0,4	7,7	93,0	218,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-81	55,4	42,2	2,7	16,3	71,7	116,6	141,3	83%	0,5	8,8	3,2	2,8	7,6	14,1	<1,6	<0,4	8,6	36,1	60,4	293,4	0,2	19,1	113,0	477,2	<0,4	14,6	76,1	246,6	<3,6	<11,3	20,5	<0,3
P. Cost. Int-82	67,8	42,6	2,6	15,5	83,3	128,5	131,1	98%	0,3	6,0	2,2	2,0	6,5	10,8	<1,6	<0,4	<7,4	26,1	25,5	152,2	<0,2	25,8	94,9	409,8	<0,4	8,4	40,4	149,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-83	72,5	73,8	3,6	15,0	87,5	164,9	172,1	96%	0,5	6,3	2,5	2,1	7,4	10,1	4,4	<0,4	10,6	41,5	36,0	202,5	1,3	16,6	104,8	394,3	<0,4	9,7	67,6	207,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-84	76,0	79,3	3,7	17,3	93,3	176,3	135,8	130%	<0,3	5,9	2,9	2,2	7,3	10,1	<1,6	<0,4	18,2	27,3	33,7	227,6	<0,2	27,5	95,2	409,5	<0,4	11,6	79,1	193,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-85	72,3	46,1	2,3	15,3	87,6	136,0	130,8	104%	0,4	6,0	2,9	2,0	7,0	9,5	<1,6	<0,4	<7,4	33,9	30,1	161,7	<0,2	19,7	102,2	395,0	<0,4	8,7	53,5	194,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-1	83,6	79,1	3,3	9,4	93,0	175,5	195,8	90%	<0,3	5,5	1,9	1,8	6,5	10,8	<1,6	<0,4	<7,4	49,9	20,5	204,9	<0,2	22,6	87,1	493,2	<0,4	9,9	22,8	128,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-2	76,2	64,1	2,9	15,2	91,3	158,3	162,0	98%	0,5	6,4	2,8	1,8	5,9	11,2	<1,6	<0,4	10,3	51,7	29,5	180,4	<0,2	22,4	102,7	397,1	<0,4	10,1	30,2	147,9	<3,6	<11,3	21,3	<0,3
Sul-3	85,5	67,6	3,0	10,6	96,1	166,7	199,6	84%	0,9	5,3	1,8	1,8	6,6	11,2	<1,6	<0,4	<7,4	27,2	19,5	204,8	<0,2	15,0	87,5	495,9	<0,4	10,6	23,6	130,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-4	74,8	78,2	4,0	18,1	92,9	175,1	169,5	103%	0,6	6,2	2,3	1,8	6,9	11,2	<1,6	<0,4	<7,4	33,4	22,4	170,9	<0,2	21,5	106,6	383,1	<0,4	9,9	24,9	137,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-5	64,9	36,2	2,1	13,3	78,3	116,6	122,0	96%	0,5	9,5	3,8	1,9	7,3	8,2	<1,6	<0,4	15,3	60,4	18,2	143,7	<0,2	23,7	127,3	491,6	<0,4	14,3	9,9	141,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Sul-6	74,1	63,5	3,3	10,5	84,6	151,4	115,4	131%	1,1	9,0	4,1	2,0	8,1	7,8	<1,6	<0,4	12,0	45,0	17,1	139,1	0,3	14,8	133,2	384,2	<0,4	11,7	10,6	131,7	<3,6	<11,3	10,6	<0,3

Tabela B.3 - Concentração das espécies de As, eficiência de extração e concentração total elementos em arroz integral.

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )					As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )							Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
Campanha-1	67,1	74,8	4,5	30,4	97,5	176,8	215,2	82%	0,4	35,5	8,0	2,4	15,4	18,9	<1,6	<0,4	21,1	23,2	31,9	237,2	0,3	21,0	600,6	546,1	<0,4	15,1	30,6	568,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-2	70,8	60,4	3,3	16,3	87,2	150,9	172,9	87%	1,3	11,2	9,5	2,2	10,0	9,2	<1,6	<0,4	25,4	48,5	21,1	138,3	0,4	<6,5	285,5	451,5	<0,4	14,3	12,7	249,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-3	77,7	73,6	3,7	17,8	95,5	172,9	205,0	84%	0,6	25,7	16,7	2,3	16,3	7,9	<1,6	<0,4	24,9	19,4	27,9	113,4	0,4	16,6	637,7	479,3	<0,4	13,9	12,5	498,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-4	77,8	69,8	3,7	15,7	93,5	166,9	156,2	107%	0,4	19,7	6,9	2,3	15,4	10,5	<1,6	<0,4	24,7	15,1	39,7	152,1	0,2	24,7	301,7	407,6	<0,4	12,6	31,6	373,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-5	63,7	64,7	4,9	33,2	96,9	166,5	189,6	88%	1,8	22,6	13,6	2,2	17,7	9,6	<1,6	<0,4	22,2	73,9	27,9	195,9	0,8	20,4	649,3	510,6	<0,4	14,7	15,9	634,9	<3,6	<11,3	14,2	<0,3
Campanha-6	77,3	69,7	3,8	16,8	94,1	167,6	192,1	87%	<0,3	17,4	10,5	2,0	12,5	7,2	<1,6	<0,4	26,5	14,7	21,8	110,0	0,2	20,9	436,4	440,5	<0,4	13,4	11,5	346,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-7	68,7	74,1	3,4	23,7	92,4	169,9	201,1	84%	<0,3	20,3	4,9	2,0	10,5	16,0	<1,6	<0,4	19,4	10,4	25,6	239,4	0,2	16,1	347,5	459,8	<0,4	12,7	24,7	299,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-8	79,3	76,9	4,3	20,1	99,3	180,4	206,5	87%	0,6	30,1	16,8	2,5	18,2	8,5	<1,6	<0,4	17,9	18,4	31,5	113,4	0,5	20,0	737,5	508,6	<0,4	15,0	13,6	571,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-9	78,4	74,9	3,4	17,8	96,2	174,5	197,1	89%	0,5	24,1	14,0	2,3	15,3	8,0	<1,6	<0,4	25,3	25,0	27,4	122,0	0,3	23,2	578,8	477,9	<0,4	14,9	13,1	472,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-10	77,7	73,2	3,8	19,1	96,8	173,8	208,0	84%	0,5	28,4	15,7	2,4	17,4	8,4	<1,6	<0,4	29,4	22,9	31,1	120,2	0,5	23,0	697,2	508,4	<0,4	14,9	13,3	541,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-11	79,0	72,7	3,8	17,5	96,5	172,9	209,0	83%	0,4	23,5	13,3	2,3	15,4	8,0	<1,6	<0,4	21,9	17,5	27,3	118,9	0,2	20,4	565,7	482,8	<0,4	14,1	13,1	453,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-12	79,9	77,1	4,0	18,4	98,3	179,4	203,5	88%	<0,3	18,5	9,0	2,1	13,3	6,6	<1,6	<0,4	19,5	20,5	25,0	103,5	0,3	14,2	466,2	450,4	<0,4	14,0	11,7	389,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-13	78,1	72,9	3,9	20,5	98,7	175,4	208,4	84%	0,5	23,0	12,9	2,2	15,4	7,8	<1,6	<0,4	22,9	17,9	26,8	115,7	0,3	19,5	567,9	485,1	<0,4	13,9	13,0	448,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-14	67,0	68,7	5,0	42,0	109,0	182,7	214,1	85%	1,5	44,7	14,7	2,9	13,6	18,0	2,9	<0,4	23,5	551,9	39,9	429,2	0,9	11,7	743,6	631,1	<0,4	23,6	27,4	785,1	<3,6	<11,3	18,4	<0,3
Campanha-15	60,8	65,0	3,7	27,6	88,4	157,1	199,3	79%	0,6	45,1	10,0	2,5	18,3	19,5	1,7	<0,4	21,3	11,8	34,8	225,6	0,5	24,5	749,2	505,6	<0,4	16,3	29,7	625,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-16	68,8	66,6	4,3	17,6	86,4	157,3	214,5	73%	0,8	37,5	23,6	2,8	20,7	9,0	<1,6	<0,4	25,0	31,9	37,1	129,2	0,6	15,5	934,3	540,8	<0,4	17,1	14,1	730,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-17	73,7	65,9	3,2	14,6	88,2	157,4	196,8	80%	<0,3	17,1	10,2	2,1	12,6	7,3	<1,6	<0,4	19,5	14,4	22,3	113,3	0,2	24,9	436,2	449,2	<0,4	13,9	11,7	347,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-18	81,4	68,2	2,7	18,5	99,9	170,9	198,6	86%	0,6	26,4	13,0	2,4	16,7	8,1	<1,6	<0,4	28,8	26,7	29,8	115,8	0,5	23,0	648,1	476,5	<0,4	17,6	12,9	510,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-19	68,1	71,4	3,3	19,1	87,2	162,0	195,3	83%	<0,3	28,3	6,4	2,1	13,8	14,4	<1,6	<0,4	22,9	11,0	30,0	225,0	0,2	24,2	533,4	442,0	<0,4	12,2	25,3	374,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-20	76,5	73,8	3,7	17,9	94,4	171,9	218,0	79%	0,6	26,7	12,8	2,4	16,6	8,3	<1,6	<0,4	27,3	23,9	31,3	119,4	0,3	21,7	648,9	512,5	<0,4	15,1	13,7	519,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-21	81,4	69,6	3,7	18,7	100,1	173,3	200,1	87%	1,5	14,8	30,1	2,1	10,3	7,6	<1,6	<0,4	22,2	54,8	22,4	156,8	0,6	19,2	457,5	489,7	<0,4	14,0	12,4	470,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-22	77,8	74,3	3,5	17,9	95,7	173,5	198,3	88%	0,7	19,1	8,8	2,1	13,4	7,3	<1,6	<0,4	23,2	11,2	25,8	107,9	0,3	14,9	465,6	450,6	<0,4	12,1	12,1	380,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Campanha-23	78,4	73,1	3,5	18,2	96,6	173,2	210,5	82%	<0,3	25,5	11,1	2,3	16,1	7,9	<1,6	<0,4	25,4	9,7	31,0	111,7	0,2	16,5	625,8	486,9	<0,4	17,4	12,9	498,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-1	77,4	38,5	0,5	5,9	83,3	122,3	153,4	80%	1,1	33,8	11,9	4,6	19,2	10,7	4,0	<0,4	22,6	46,0	93,9	595,7	0,4	27,0	311,1	456,8	<0,4	6,1	146,5	609,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-2	60,3	41,3	1,2	12,9	73,2	115,7	152,9	76%	<0,3	40,6	7,1	3,3	14,9	9,0	1,9	<0,4	25,9	29,0	75,7	476,3	0,4	19,3	254,3	333,7	<0,4	6,1	153,5	975,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
Front. Oeste-3	41,5	13,4	0,5	3,6	45,1	59,0	63,7	93%	0,9	37,8	9,8	4,7	18,3	7,5	2,8	<0,4	26,2	15,1	104,4	948,9	0,5	41,6	250,1	330,0	<0,4	12,0	113,4	1129,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-1	58,1	46,4	2,8	19,1	77,1	126,3	138,4	91%	<0,3	24,2	7,1	2,3	15,0	12,4	<1,6	<0,4	23,5	20,2	39,1	159,3	0,2	20,7	347,4	437,7	<0,4	11,5	77,4	596,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-2	81,5	41,9	2,7	9,6	91,1	135,7	168,8	80%	1,3	20,3	8,7	2,0	20,2	48,1	<1,6	<0,4	24,3	20,0	35,1	110,7	0,4	122,9	459,7	832,1	<0,4	4,0	230,2	727,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-3	57,6	40,9	2,2	21,0	78,6	121,7	135,3	90%	<0,3	30,7	7,4	2,8	14,9	13,9	3,3	<0,4	24,2	20,2	68,9	213,2	0,3	13,3	368,6	471,8	<0,4	12,2	61,2	741,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-4	52,1	38,5	2,1	19,8	71,9	112,6	126,8	89%	0,3	38,7	10,0	3,1	18,7	15,2	2,0	<0,4	18,5	25,5	69,2	247,0	0,4	18,2	457,0	451,4	<0,4	14,1	110,3	992,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-5	43,0	31,3	2,0	16,3	59,2	92,6	127,8	72%	<0,3	26,7	6,7	2,7	14,7	13,8	<1,6	<0,4	27,5	14,7	64,8	238,9	0,2	23,2	316,5	441,0	<0,4	11,2	102,1	696,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-6	61,7	39,8	2,1	19,7	81,4	123,3	134,2	92%	<0,3	27,1	8,5	2,5	17,4	12,6	<1,6	<0,4	18,8	11,4	40,2	159,8	<0,2	18,0	401,4	430,7	<0,4	11,9	77,0	791,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost																																

(Conclusão da Tabela B.3)

Mesorregião	Concentração das espécies As ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )						As total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )	Eficiência de extração (%)	Elementos total ( $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ )						Elementos total ( $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ )																	
	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs	Soma			Al	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Ga	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
P. Cost. Int-15	85,5	41,6	1,6	7,3	92,8	135,9	151,7	90%	0,8	16,8	6,5	1,7	18,1	38,8	<1,6	<0,4	22,0	10,1	28,7	91,4	0,2	98,1	352,0	808,5	<0,4	4,4	182,4	538,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-16	63,5	38,9	1,5	16,4	79,9	120,3	130,1	93%	<0,3	24,6	7,7	2,3	16,0	11,8	<1,6	<0,4	29,2	15,5	43,3	161,3	0,2	20,6	350,3	401,2	<0,4	10,0	73,8	681,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-17	64,1	35,6	1,2	17,4	81,4	118,3	131,6	90%	<0,3	17,6	6,2	2,2	13,7	11,3	<1,6	<0,4	28,1	17,2	33,2	192,7	<0,2	21,6	263,6	403,0	<0,4	11,9	73,4	490,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-18	54,5	38,2	2,6	21,3	75,8	116,5	128,9	90%	<0,3	23,8	7,7	2,3	15,9	12,0	<1,6	<0,4	24,7	17,3	39,9	152,1	0,2	18,9	347,2	390,6	<0,4	11,1	76,0	665,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-19	104,2	45,6	1,8	10,9	115,1	162,5	155,6	104%	0,7	17,7	7,2	1,7	18,2	41,5	<1,6	<0,4	23,5	15,6	32,0	87,5	0,2	111,5	387,8	778,1	<0,4	3,9	200,2	605,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-20	52,8	41,1	2,6	24,8	77,6	121,3	137,7	88%	0,5	39,9	10,3	3,3	19,9	15,0	2,2	<0,4	28,0	31,7	72,1	238,3	0,5	20,9	474,9	475,8	<0,4	13,6	112,0	1043,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-21	52,3	41,0	2,1	20,7	73,0	116,2	126,0	92%	0,4	34,6	8,9	3,1	17,9	14,9	<1,6	<0,4	20,8	24,1	68,2	244,8	0,4	14,8	410,3	458,7	<0,4	12,6	115,3	910,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-22	57,6	43,9	2,3	23,0	80,6	126,8	143,1	89%	<0,3	31,1	7,5	2,7	15,4	14,6	<1,6	<0,4	25,7	16,7	67,0	218,2	0,4	24,9	378,1	469,9	<0,4	9,7	84,1	771,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-23	52,2	37,1	2,0	17,2	69,5	108,5	133,2	81%	0,4	35,8	9,3	3,1	18,0	14,7	1,7	<0,4	21,1	24,0	70,7	234,5	0,2	16,2	426,8	465,7	<0,4	12,1	103,0	923,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-24	58,5	41,2	2,1	19,2	77,7	121,0	136,7	89%	<0,3	24,6	8,3	2,5	17,1	12,3	<1,6	<0,4	24,4	15,9	38,7	193,6	0,2	28,5	369,6	404,7	<0,4	12,7	80,2	700,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-25	75,8	56,2	3,0	8,6	84,4	143,6	166,6	86%	0,4	18,6	7,5	2,3	16,1	11,2	<1,6	<0,4	21,6	23,7	35,2	161,1	0,2	28,0	339,5	435,6	<0,4	10,7	34,3	404,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-26	86,2	59,3	2,3	8,1	94,3	155,9	193,5	81%	0,5	21,4	8,5	2,4	16,6	13,3	<1,6	<0,4	21,4	18,2	40,7	176,7	0,3	29,1	399,0	449,0	<0,4	11,2	39,3	458,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-27	56,3	41,8	2,6	21,8	78,1	122,4	136,2	90%	<0,3	19,7	6,8	2,4	14,9	11,9	<1,6	<0,4	23,6	15,2	34,8	195,8	0,3	27,7	303,1	395,9	<0,4	11,0	78,7	547,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-28	59,3	42,1	2,3	19,3	78,6	123,0	140,9	87%	<0,3	27,1	9,4	2,7	18,8	12,7	<1,6	<0,4	26,4	23,2	38,6	186,2	0,3	30,4	426,7	437,1	<0,4	13,0	85,1	806,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-29	54,5	39,3	1,4	21,2	75,8	116,5	129,1	90%	0,4	32,3	8,2	3,0	16,8	14,2	1,7	<0,4	24,4	25,3	65,9	239,7	0,3	19,5	382,7	459,4	<0,4	12,8	104,8	844,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-30	56,3	39,6	2,0	18,3	74,6	116,2	129,8	90%	<0,3	28,4	7,3	2,8	15,4	14,1	<1,6	<0,4	27,6	27,0	60,3	238,5	0,3	22,1	340,3	440,6	<0,4	13,5	99,4	730,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-31	61,2	40,0	2,2	18,9	80,1	122,2	137,3	89%	<0,3	28,3	6,9	2,7	14,4	13,9	<1,6	<0,4	21,6	8,6	67,9	216,9	<0,2	23,0	344,1	470,9	<0,4	11,1	60,2	671,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-32	57,5	37,9	2,5	19,1	76,6	117,0	141,7	83%	<0,3	26,5	8,3	2,6	17,3	12,9	<1,6	<0,4	21,3	35,9	46,0	185,1	0,4	24,2	384,8	441,9	<0,4	11,4	75,3	755,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-33	83,2	52,6	3,3	9,3	92,4	148,3	176,9	84%	<0,3	25,0	9,0	2,5	17,1	13,2	<1,6	<0,4	23,6	11,9	52,0	171,2	0,3	26,6	392,0	442,3	<0,4	9,4	41,0	503,4	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-34	58,3	37,1	<0,54	18,6	76,9	114,0	133,3	86%	<0,3	36,4	9,4	3,1	18,3	14,9	2,2	<0,4	24,9	25,1	69,9	244,7	0,3	19,0	442,0	479,8	<0,4	14,6	106,8	957,7	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-35	57,0	40,8	1,6	21,5	78,4	120,9	144,8	83%	<0,3	36,0	9,1	2,7	17,9	13,0	<1,6	<0,4	22,0	13,7	58,3	176,7	0,3	25,1	472,6	442,4	<0,4	14,6	39,8	790,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-36	56,3	41,3	2,4	21,3	77,6	121,3	127,7	95%	0,4	20,2	6,3	2,2	14,4	11,7	<1,6	<0,4	24,8	36,9	41,5	179,7	<0,2	19,4	286,9	399,3	<0,4	10,4	74,8	566,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-37	63,8	49,1	1,7	5,4	69,2	119,9	155,6	77%	<0,3	17,0	6,3	2,3	15,2	10,4	<1,6	<0,4	21,0	9,1	30,0	143,5	<0,2	18,7	304,2	415,9	<0,4	10,1	32,8	346,6	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-38	84,5	53,2	2,3	7,9	92,4	147,9	178,8	83%	<0,3	21,4	8,4	2,5	16,8	13,2	<1,6	<0,4	20,8	17,3	40,9	164,5	0,3	28,0	398,8	455,0	<0,4	11,1	39,9	474,2	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-39	79,9	55,6	2,1	8,5	88,4	146,1	190,5	77%	0,4	21,1	8,3	2,4	16,8	12,9	<1,6	<0,4	21,6	12,5	39,1	170,5	0,2	36,8	380,1	438,4	<0,4	11,0	37,4	464,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-40	84,4	53,5	17,1	8,3	92,7	163,3	175,9	93%	0,4	20,1	7,8	2,4	16,8	12,4	<1,6	<0,4	21,9	17,5	38,9	160,5	0,2	27,6	365,0	436,7	<0,4	10,5	36,5	446,3	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-41	63,2	38,2	1,4	17,8	81,0	120,6	143,1	84%	0,3	29,1	10,4	2,6	19,9	12,7	<1,6	<0,4	26,0	14,1	40,3	170,5	0,3	21,8	464,3	432,9	<0,4	12,8	81,6	871,9	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-42	62,6	36,7	1,2	6,4	69,0	106,9	138,6	77%	<0,3	27,2	8,9	2,7	17,9	12,2	<1,6	<0,4	22,6	16,2	42,0	175,9	<0,2	28,9	404,2	414,0	<0,4	12,6	80,4	764,5	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-43	60,3	38,0	1,4	18,7	79,0	118,4	137,9	86%	0,5	27,7	7,0	2,6	14,3	13,6	<1,6	<0,4	23,7	28,7	65,0	211,9	0,7	20,9	349,2	466,0	<0,4	10,2	77,6	715,8	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-44	60,8	39,1	1,9	22,6	83,4	124,4	142,2	87%	0,5	31,6	7,8	2,8	15,7	14,8	2,0	<0,4	20,8	26,5	68,6	233,3	0,3	29,4	379,7	477,0	<0,4	11,6	83,9	791,1	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-45	84,6	52,2	1,9	7,9	92,4	146,6	177,6	83%	0,9	24,7	9,1	2,5	17,1	13,2	<1,6	<0,4	25,6	28,8	50,7	173,6	0,4	19,5	383,6	429,5	<0,4	11,1	38,7	459,0	<3,6	<11,3	<10,0	<0,3
P. Cost. Int-46	62,1	39,5	1,7	17,8	79,9	121,1	140,4	86%	<0,3	29,3	8,9	2,5	17,4	12,2	<1,6	<0,4	23,4	15,1	48,1	170,5	0,4	15,3	401,3	445,9	<0,4	13,9	81,5	838,7	<3,6			

## APÊNDICE C

Tabela C.1 - Correlações de Spearman ( $r$ ) para o arroz branco polido.

	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cd</b>	<b>Cs</b>
<b>Mn</b>	0,510													
<b>Fe</b>	0,604	0,458												
<b>Co</b>	0,494	0,831	0,423											
<b>Ni</b>	0,544	0,830	0,374	0,856										
<b>Cu</b>	0,410	0,804	0,314	0,779	0,876									
<b>Zn</b>	0,181	0,430	0,411	0,405	0,480	0,570								
<b>As</b>	-0,089	-0,156	0,018	-0,198	-0,165	-0,278	-0,141							
<b>Se</b>	0,048	0,188	0,232	0,180	0,197	0,221	0,483	-0,089						
<b>Rb</b>	0,069	0,098	0,292	0,124	0,007	-0,131	-0,029	0,531	0,035					
<b>Sr</b>	0,010	-0,015	0,202	-0,167	-0,185	-0,283	-0,226	0,540	-0,075	0,576				
<b>Mo</b>	0,074	0,155	0,252	0,083	0,180	0,138	0,292	0,628	0,214	0,494	0,366			
<b>Cd</b>	-0,269	-0,360	-0,113	-0,509	-0,374	-0,345	-0,153	0,333	-0,060	0,086	0,403	0,370		
<b>Cs</b>	0,356	0,584	0,321	0,812	0,728	0,613	0,399	-0,174	0,188	0,240	-0,260	0,038	-0,667	
<b>Ba</b>	0,480	0,816	0,429	0,864	0,824	0,719	0,430	-0,160	0,216	0,134	-0,049	0,092	-0,453	0,774

Tabela C.2 - Correlações de Spearman ( $r$ ) para o arroz parboilizado polido.

	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cd</b>	<b>Cs</b>
<b>Mn</b>	0,128													
<b>Fe</b>	0,172	0,608												
<b>Co</b>	0,067	0,529	-0,025											
<b>Ni</b>	0,139	0,604	0,221	0,561										
<b>Cu</b>	0,025	0,714	0,270	0,666	0,632									
<b>Zn</b>	0,235	0,468	0,435	0,174	0,149	0,161								
<b>As</b>	-0,118	-0,049	0,305	-0,569	-0,085	-0,239	-0,002							
<b>Se</b>	0,025	0,078	0,053	0,213	0,099	0,052	0,312	-0,044						
<b>Rb</b>	0,109	0,408	0,072	0,337	0,531	0,341	-0,133	0,006	-0,045					
<b>Sr</b>	0,025	0,509	0,817	-0,265	0,166	0,109	0,292	0,595	-0,032	0,202				
<b>Mo</b>	-0,017	0,398	0,321	-0,104	0,242	0,266	0,073	0,537	0,056	0,573	0,528			
<b>Cd</b>	-0,046	-0,012	0,216	-0,416	0,022	0,030	-0,097	0,448	-0,251	0,065	0,330	0,357		
<b>Cs</b>	0,099	0,201	-0,216	0,803	0,436	0,497	0,139	-0,704	0,251	0,185	-0,528	-0,326	-0,436	
<b>Ba</b>	0,126	0,636	0,246	0,829	0,466	0,629	0,524	-0,475	0,295	0,187	-0,002	-0,080	-0,384	0,711

Tabela C.3 - Correlações de Spearman ( $r$ ) para o arroz integral

	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cd</b>	<b>Cs</b>
<b>Mn</b>	0,262													
<b>Fe</b>	0,380	0,311												
<b>Co</b>	0,188	0,695	-0,111											
<b>Ni</b>	0,250	0,683	-0,127	0,758										
<b>Cu</b>	0,308	0,869	0,219	0,861	0,770									
<b>Zn</b>	0,067	0,432	0,349	0,313	0,069	0,387								
<b>As</b>	-0,011	-0,238	0,430	-0,668	-0,542	-0,447	-0,088							
<b>Se</b>	-0,270	-0,199	-0,201	0,030	-0,088	-0,095	0,321	-0,008						
<b>Rb</b>	-0,041	0,412	-0,311	0,457	0,498	0,334	0,348	-0,293	0,219					
<b>Sr</b>	0,173	0,336	0,760	-0,245	-0,186	0,055	0,294	0,564	-0,244	0,003				
<b>Mo</b>	0,297	0,293	0,514	-0,082	-0,027	0,108	0,148	0,421	-0,180	0,226	0,690			
<b>Cd</b>	0,243	0,237	0,624	-0,308	-0,070	0,056	0,026	0,336	-0,394	-0,292	0,608	0,387		
<b>Cs</b>	0,034	0,428	-0,313	0,708	0,540	0,527	0,464	-0,684	0,273	0,642	-0,332	-0,115	-0,519	
<b>Ba</b>	0,247	0,807	0,138	0,749	0,630	0,793	0,506	-0,579	-0,065	0,483	0,110	0,135	-0,015	0,749