

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ

José Aparecido Granato

**METAIS PESADOS EM FRUTÍFERAS URBANAS EM SANTO
ANTÔNIO DO PINHAL E AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE
HUMANA**

Taubaté, SP

2023

José Aparecido Granato

**METAIS PESADOS EM FRUTÍFERAS URBANAS EM SANTO
ANTÔNIO DO PINHAL E AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE
HUMANA**

Dissertação apresentada para obtenção do
Título Mestre pelo Programa de Pós-
graduação em Ciências Ambientais do
Departamento de Ciências Agrárias da
Universidade de Taubaté.

Área de concentração: Ciências Ambientais
Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto Furlan

Taubaté – SP
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

**Grupo Especial de Tratamento da Informação - GETI
Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBi Universidade de
Taubaté - UNITAU**

G748m Granato, Jose Aparecido

Metais pesados em frutíferas urbanas em Santo
Antônio Pinhal e avaliação de riscos à saúde humana /
Jose Aparecido Granato. -- 2023.

48 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Taubaté,
Departamento de Ciências Agrárias, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Marcos Roberto Furlan.

Departamento de Ciências Agrárias.

José Aparecido Granato

**METAIS PESADOS EM FRUTÍFERAS URBANAS EM SANTO
ANTÔNIO DO PINHAL E AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE
HUMANA**

Data: _____

Resultado: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Roberto Furlan

Universidade de Taubaté

Assinatura: _____

Profa. Dra. Elisa Mitsuko Aoyama

Universidade Federal do Espírito Santo

Assinatura: _____

Profa. Dra. Adriana Mascarette Labinas

Universidade de Taubaté

Assinatura: _____

Dedico este trabalho a minha família, em especial a minha mãe, e ao meu irmão, que me incentivou a realizá-lo, e finalizo por agradecer meu pai, que me proporcionou um ambiente familiar próspero e digno para meu desenvolvimento.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pela graça de ter nascido com minhas faculdades mentais e saúde íntegras, permitindo assim, que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos meus pais por me orientarem na minha jornada, me formando um cidadão digno e responsável.

Agradeço aos meus professores, que me conduziram na jornada do conhecimento, em especial meu orientador Prof. Dr. Marcos Roberto Furlan, que dedicou seu tempo e sabedoria, assim, auxiliando minha construção diante da dissertação que será apresentada.

RESUMO

O processo de expansão populacional mediada pela urbanização levou a intensa exploração dos recursos naturais, acarretando no surgimento de problemas ambientais de grande impacto. Com o aumento da contaminação dos recursos hídricos, do solo e do ar, permitiu a entrada de micropoluentes inorgânicos da classe de metais tóxicos, que são um grupo de elementos químicos que, historicamente estão associados a processos de contaminação que tem a capacidade de bioacumulação em frutas e outros alimentos, representando uma ameaça a qualidade e segurança destes para o consumo, afetando a saúde de quem os consome. No ambiente urbano, as fontes de contaminação de metais pesados pelas ações antrópicas são intensas, onde a poluição atmosférica pelo intenso tráfego veicular e atividades industriais, são fonte de contaminação nas árvores frutíferas presentes no ambiente urbano. Muito embora as hortas urbanas trazem muitos benefícios sociais, como a transformação de terrenos abandonados em áreas aproveitáveis pela população, a presença de frutíferas no ambiente urbano é comum, e o município de Santo Antônio do Pinhal – SP tem uma grande concentração de espécies frutíferas nesses ambientes, levantando questões sobre o quão seguro é o consumo desses alimentos cultivados nesses ambientes, já que alguns metais possuem facilidade de dispersão e acumulação no solo e tecidos vegetais. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a presença de metais pesados em frutíferas urbanas no município de Santo Antônio do Pinhal e os possíveis riscos à saúde humana, identificando a presença de contaminantes químicos e suas concentrações, analisando os metais pesados mais comuns contidos nas plantas coletadas e, conseqüentemente, analisar as possíveis alterações fisiológicas ocorridas pela bioacumulação nas espécies frutíferas cultivadas no ambiente urbano do município. Os teores de metais pesados As, Sb, Fe, Zn e Cr ficam abaixo dos valores de referência ANVISA e RDC 326/19, e os teores de Mn nos frutos e folhas de amora ficaram acima dos valores de referência. As concentrações de metais pesados analisados nas amostras de frutíferas inseridas no ambiente urbano de Santo Antônio do Pinhal, não representa risco de acumulação nas folhas e frutos das plantas cultivadas acima dos valores de referência estabelecidos pela RDC nº 326/19 e Decreto nº 55871 de 1965, não apresentando risco à saúde humano pelo consumo.

Palavras-chave: Poluentes. Fruticultura. Metais-traços. Segurança alimentar.

ABSTRACT

The process of population expansion mediated by urbanization led to the intense exploitation of natural resources, resulting in the emergence of environmental problems of great impact. With the increase in contamination of water resources, soil and air, it has allowed the entry of inorganic micropollutants from the class of toxic metals, which are a group of chemical elements that, historically, are associated with contamination processes that have the capacity to bioaccumulate in fruits and other foods, representing a threat to their quality and safety for consumption, affecting the health of those who consume them. In the urban environment, the sources of heavy metal contamination due to human actions are intense, where atmospheric pollution due to intense vehicle traffic and industrial activities are a source of contamination in fruit trees present in the urban environment. Although urban gardens bring many social benefits, such as the transformation of abandoned land into usable areas for the population, the presence of fruit trees in the urban environment is common, and the municipality of Santo Antônio do Pinhal – SP has a large concentration of fruit species in these areas. environments, raising questions about how safe the consumption of foods grown in these environments is, as some metals are easy to disperse and accumulate in soil and plant tissues. In this sense, the objective of this work was to evaluate the presence of heavy metals in urban fruit trees in the municipality of Santo Antônio do Pinhal and the possible risks to human health, identifying the presence of chemical contaminants and their concentrations, analyzing the most common heavy metals contained in collected plants and, consequently, analyze the possible physiological changes caused by bioaccumulation in fruit species cultivated in the urban environment of the municipality. The contents of heavy metals As, Sb, Fe, Zn and Cr were below the ANVISA and RDC 326/19 reference values, and the Mn contents in blackberry fruits and leaves were above the reference values. The concentrations of heavy metals analyzed in fruit samples inserted in the urban environment of Santo Antonio do Pinhal do not represent a risk of accumulation in the leaves and fruits of cultivated plants above the reference values established by RDC nº 326/19 and Decree nº 55871 of 1965, posing no risk to human health through consumption.

Keywords: Pollutants. Fruit growing. Trace metals. Food security.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Localização (Datum WGS84) das amostras de frutas coletadas para as determinações analíticas do estudo.....	27
Tabela 2. Teores dos metais pesados em frutas colhidas na área urbana do município de Santo Antônio do Pinhal, São Paulo	32
Tabela 3. Limite Máximo de Tolerância de metais pesados em alimentos	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH - Potencial Hidrogeniônico	17
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente	22
OMS – Organização Mundial da Saúde	22
ATSRD (Agency for toxic Substances & Disease Registry) Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças	25
Cai - Concentração do elemento i na amostra	31
Cpi - Concentração do elemento i no padrão	31
Aai - Atividade do elemento i na amostra	31
Ami - Atividade do elemento i no padrão	31
Ma – Massa da amostra	31
Mp – Massa do padrão	31
λ - Constante de decaimento do radioisótopo	31
Ta – Tempo de resfriamento da amostra	31
Tp – Tempo de resfriamento padrão	31
INAA - ativação com nêutrons instrumental	31
AAN – Análise por Ativação de Nêutrons	32
Ci - Concentração do elemento i	32
Cref,i = valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i	32
σ_i = incerteza da concentração do elemento i	32
$\sigma_{ref, i}$ = incerteza do valor de consenso ou certificado	32
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares	35

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVO.....	15
2.1.	Objetivos Específicos.....	15
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1	Metais Pesados	16
3.2.	Características dos elementos em estudo	20
3.2.1.	Arsênio	20
3.2.2.	Cádmio	20
3.2.3.	Cobalto	21
3.2.4.	Cobre.....	21
3.2.5.	Cromo.....	22
3.2.6.	Ferro.....	22
3.2.7.	Mercúrio.....	23
3.2.8.	Níquel	23
3.2.9.	Chumbo	24
3.2.10.	Selênio	24
3.2.11.	Zinco.....	25
4.	MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1.	Área de estudo	26
4.2.	Coleta das frutas.....	27
4.3.	Determinação dos constituintes inorgânicos nas amostras.....	28
4.3.1.	Determinação do teor de umidade	28
4.3.2.	Determinação do teor de cinzas totais	28
4.3.3.	Determinação do teor de sílica	29
4.3.4.	Determinação elementar por ativação neutrônica instrumental.....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Antimônio (Sb)	34
5.2	Crômio	34
5.3	Ferro	35
5.4	Manganês	35
5.5	Zinco	36
6.	CONCLUSÃO.....	40
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

1. INTRODUÇÃO

A exploração mais intensa dos recursos naturais durante a história do ser humano no planeta provocou o surgimento de muitos problemas ambientais, pois o processo de industrialização teve como consequência o crescimento urbano, onde as pessoas passaram a viver nas cidades e deixando de lado a vida no campo (SOUSA; SOUSA, 2019). Esse crescimento trouxe consigo a poluição atmosférica, a qual tem se tornado um problema comum nos grandes centros urbanos, apesar de que não se conhece o seu real impacto à saúde (OLIVEIRA et al., 2019).

Depois da revolução industrial, com o aumento da poluição do ar, do solo e da água, causado por diversas fontes, a contaminação de frutas e outros alimentos por micro poluentes inorgânicos, da classe metais tóxicos, tem causado preocupação aos órgãos ambientais e da comunidade científica (FERRO et al., 2022). Segundo os autores, dentre todos os constituintes desse grupo, os mais perigosos e estudados são chumbo (Pb), zinco (Zn), níquel (Ni), manganês (Mn), mercúrio (Hg), crômio (Cr), cobre (Cu), cádmio (Cd) e alumínio (Al).

Segundo Leite et al. (2019), a partir da revolução industrial e com o desenvolvimento de tecnologias, a poluição do solo vem aumentando consideravelmente, comprometendo a qualidade de vida dos seres vivos e dos variados ecossistemas da Terra.

Rodrigues Filho (2022) afirma que a contaminação por metais, devido a solo contaminado, representa ameaça a qualidade e a segurança dos alimentos. Alguns desses metais são considerados como micronutrientes essenciais para o desenvolvimento vegetal, mas quando em concentrações elevadas, podem contaminar os solos e trazer riscos à saúde da população e à biota (MARQUES; VALLADARES, 2021).

Acredita-se que os metais pesados são passíveis de acumulação especialmente no sistema solo, o qual, devido às suas características, pode tornar-se fonte de disponibilização para outros sistemas ambientais (REBÊLO et al., 2020).

O acelerado crescimento populacional e industrial do mundo trouxe consequências indesejadas como, por exemplo, a geração de milhares de toneladas de resíduos sólidos, que acarretam o descarte irregular (FREITAS et al., 2021). Essa falta de controle na disposição resulta em diversos problemas sociais, econômicos,

de saúde e com destaque para os ambientais, uma vez que esses resíduos descartados irregularmente podem contaminar o meio ambiente (água, solo e ar) e, conseqüentemente, as plantas e animais, que são utilizados como alimento, acarretando um aumento significativo de teores de metais pesados (FREITAS et al., 2021).

Metais pesados são elementos quimicamente reativos que causam processos de bioacumulação e toxicidade ao organismo, uma vez que este se torna incapaz de eliminá-los (CRUZ et al., 2021). Os autores complementam que a absorção dos metais pesados no organismo, por meio da água potável, dos alimentos ou pelo ar, interfere na formação de mecanismos celulares, os quais acabam por inativar e/ou alterar os sistemas enzimáticos, desencadeando uma perturbação e morte celular.

De acordo com Makara, Kummer e Monego (2020), os metais pesados estão entre os materiais mais perigosos que ameaçam o meio ambiente em todo o mundo. São caracterizados pelo longo período residual, complexidade de comportamentos químicos, eco-reações, alta invisibilidade, toxicidade, mobilidade e não são degradados biológica e/ou quimicamente. Os autores afirmam que metais, como Cu, Ni e Zn, são essenciais para o desenvolvimento de plantas, mas em concentrações elevadas tornam-se tóxicos.

Na área urbana a exposição aos metais pesados se torna mais preocupante, e trabalhos que tem como finalidade avaliar a presença desses elementos químicos, são essenciais para determinar que espécies alimentícias podem bioacumular metais pesados nas partes comestíveis. Acrescente-se o fato de que a agricultura urbana e periurbana precisam dessas informações para a escolha do que produzir. Daufenback, Machado e Bógus (2019) observam que a agricultura urbana, apesar de representar atividade com valor simbólico-afetiva, de formação de laços comunitários e promoção de saúde, a maioria dos estudos aponta algumas problemáticas importantes, como a contaminação do cultivo por metais pesados.

Pesquisas sobre os teores de metais pesados em plantas que se desenvolvem na área urbana são essenciais para a segurança humana, pois como afirmam (DEECKEN et al. 2022), o monitoramento dos níveis de poluição atmosférica em áreas urbanas é bastante complexo, sendo geralmente realizado de formas diferentes dependendo da região.

Mesmo na agricultura torna-se importante conhecer o histórico da contaminação de áreas cultivadas com frutíferas, bem como os estudos realizados sobre o diagnóstico de metais pesados nesses solos, seu potencial de toxidez e as estratégias usadas para diminuir a disponibilidade e toxidez de metais pesados em espécies vegetais presentes em pomares e vinhedos (KAMINSKI et al., 2022). Os autores citam que o uso contínuo e excessivo da calda bordalesa e de outros fungicidas que possuem Cu na composição em videiras causou o aumento dos teores do metal pesado em vinhedos ao longo dos anos, como os localizados na região Sul do Brasil.

Nagib (2019), para investigar a situação da Horta das Corujas, localizada em São Paulo, cita as seguintes fontes de contaminação levantadas: poluição do ar, da água e do solo. Em relação à poluição atmosférica, revela-se pertinente a preocupação quanto à acumulação de metais pesados nos vegetais cultivados, já que o intenso tráfego veicular e outras atividades (a exemplo da industrialização) liberam grandes quantidades de metais pesados no ambiente urbano, podendo acumular-se nas espécies que serão ingeridas pelos cidadãos.

Apesar das hortas urbanas oferecerem vários benefícios à sociedade, ainda não é claro em até que medida os vegetais cultivados são contaminados pela absorção de elementos químicos e compostos orgânicos provenientes de deposições atmosféricas, levantando questões sobre o quão seguro é o cultivo de alimentos em metrópoles superlativas (LOURENÇO, 2018).

Alguns metais possuem facilidade quanto à dispersão no ambiente. Segundo (DEECKEN et al., 2022), o mercúrio (Hg) é considerado como poluente global e possui alta taxa de dispersão a partir das suas fontes de emissão, e devido ao transporte atmosférico (DEECKEN et al., 2022).

Para avaliação dos teores de metais pesados em frutas colhidas na área urbana, foi escolhido o município de Santo Antônio do Pinhal, localizado na Região Metropolitana do Vale do Paraíba e Litoral Norte, Sub-região 2-Taubaté microrregião de Campos do Jordão. Apesar de não contar com indústrias, o intenso tráfego de carros em determinadas épocas do ano pode contribuir para poluição atmosférica. No entorno da área urbana do município são encontradas várias frutíferas, sendo que muitas nasceram espontaneamente.

2. OBJETIVO

Avaliar a presença de metais pesados em frutíferas urbanas no município de Santo Antônio do Pinhal e os possíveis riscos à saúde humana.

2.1. Objetivos Específicos

- a) Identificar a presença de contaminantes químicos, especificamente concentrações de metais pesados em frutíferas urbanas;
- b) Verificar quais os principais metais pesados existentes em frutíferas cultivadas em áreas urbanas; e
- c) Analisar os possíveis riscos à saúde humana pelo acúmulo de metais pesados nas frutíferas cultivadas em áreas urbanas

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Metais Pesados

No solo, os metais pesados podem acumular em diferentes formas, como por exemplo: solúvel em água; trocável; ligado a óxidos e carbonatos, conectados à matéria orgânica e residual na estrutura dos minerais (TESSIER et al., 1979).

Amaral Sobrinho et al. (1992) citam que os metais pesados são elementos com densidade atômica $> 6 \text{ g.cm}^{-3}$, e são essencialmente ligados à poluição. É indicado por Alloway (1995), que os metais pesados podem entrar na cadeia alimentar, se acumular no solo, alterar a atividade microbiana, causar fitotoxicidade e contaminar os recursos hídricos. Dessa forma, favorecer grande risco para a saúde, tanto de animais, como de seres humanos, provenientes de distúrbios causados em seus processos metabólicos.

Dentre os metais pesados mais conhecidos está o chumbo (Pb), cromo (Cr), prata (Ag), níquel (Ni), ferro (Fe), arsênio (As), cobalto (Co), cádmio (Cd), zinco (Zn) (CRUZ et al., 2021).

Os metais pesados estão comumente associados com poluição e toxicidade, mas também incluem alguns elementos que são biologicamente essenciais para os seres vivos em baixas concentrações, tais como: Cr (cromo); Co (cobalto); Cu (cobre) e Zn (zinco). Já os elementos: Pb (chumbo); Cd (cádmio); Hg (mercúrio); As (arsênio); Ti (titânio) e U (urânio) não são essenciais e, por vezes, são denominados metais tóxicos (ALLOWAY, 1995).

As frações solúveis em água e trocáveis são consideradas biodisponíveis, as partes ligadas a óxidos, carbonatos e matéria orgânica podem ser potencialmente biodisponíveis, enquanto a parcela residual não é disponível para as plantas e microrganismos. Segundo Kabala e Singh (2001), a concentração total de metais pesados no solo geralmente é um indicador limitado em termos de disponibilidade destes elementos, pois dependendo da forma como estes se encontram no solo, podem ter grande variação em sua biodisponibilidade.

Neles se enquadram metais, semimetais e não metais, como o Se (selênio), e alguns dos elementos inclusos na definição de “metal-pesado” são essenciais às plantas, a exemplo: Mn (manganês); Mo (molibdênio); S (enxofre); Co; Cu e Zn. Em

contrapartida, Freire (2005) alega que outros componentes são dispensáveis como o Pb, Cd, Hg, Ag, Ti, U, e deveriam ser mais propriamente definidos como tóxicos.

Benavides et al. (2005) observaram que metais pesados são importantes poluentes ambientais, e sua toxicidade é um problema de importância crescente por razões ecológicas, evolucionárias, nutricionais e ambientais. No entanto, as plantas possuem mecanismos celulares homeostáticos para regular a concentração de íons metálicos dentro das células, para minimizar o dano potencial que poderia resultar pela exposição a íons metálicos não essenciais.

A retenção de cátions metálicos no solo é devida à CTC (capacidade de troca catiônica), seletividade do metal, concentração de outros cátions, pH (potencial hidrogeniônico) e atividade iônica da solução. A porção argila e matéria orgânica umidificada do solo apresentam tanto cargas positivas quanto negativas, normalmente, com predomínio de CTC (ZANELLO et al., 2009).

Harbone (1992) observa que por serem de origens tanto naturais como antrópicas, tais compostos se acumulam em locais próximos às estradas, pela deposição de particulados poluídos que, posteriormente, são conduzidos pelas águas das chuvas, afetando vegetais, contaminando águas superficiais e profundas, e desta maneira, atingindo homens e animais.

A utilização de água contaminada para a irrigação, é outro fator importante como fonte de transporte dos metais pesados, acrescido do uso de resíduos industriais e domésticos utilizados como adubo orgânico, é outro fator de disseminação, como aponta Freire (2005). A contaminação de solos por metais pesados é de ocorrência generalizada e recorrente, como resultado das atividades humanas, agrícolas e industriais (SHARMA; DUBEY, 2005).

Plantas acumulam metais pesados através de suas raízes. Uma vez aglomerada em suas raízes, os íons metálicos podem ser armazenados ou exportados para a parte aérea delas. A acumulação dos metais pelas raízes e sua translocação para a parte aérea da planta, são processos independentes. Em consoante com Salt et al. (1995), na parte aérea da vegetação, os metais acumulam-se preferencialmente nas folhas.

Pesquisas sobre acúmulo de metais pesados em plantas cultivadas com fins alimentícios ainda são raras, principalmente porque, boa parte dos alimentos são produzidos fora da área urbana, em locais seguros de poluentes.

A designação de "metais pesados" se refere aos elementos metálicos com densidade superior a 5 g.cm^{-3} , sendo estes capazes de corroborar na formação de sulfuretos (CRUZ et al., 2021). No entanto, Rodrigues Filho (2022) observa que não existe uma definição exata para o termo "metais pesados", sendo que as definições mais usadas são baseadas em densidade (peso específico), peso atômico, número atômico, propriedades químicas e toxicidade.

De acordo com Ferro et al. (2022), alguns metais tóxicos, em baixas concentrações, são necessários para manter o organismo humano saudável. No entanto, ainda segundo os autores, o excesso de alguns metais tóxicos pode causar severos danos à saúde ou até a morte. Exemplificam que o Cr trivalente (Cr^{3+}), é essencial para manter o metabolismo normal da glicose em uma faixa de ingestão diária para homens adultos (entre 19 e 50 anos) de $0,035 \text{ mg.dia}^{-1}$ e para mulheres adultas (entre 19 e 50 anos) de $0,025 \text{ mg.dia}^{-1}$, mas consumos superiores o tornam tóxico. O Cu, presente em diversas proteínas e enzimas, tem como dose diária recomendada (RDA) para adultos $0,9 \text{ mg.dia}^{-1}$, sendo que consumos inferiores de Cu estão relacionados a anemia e neutropenia e ingestão superior causa toxicidade aguda.

Uma determinada área é considerada quando, dentre outros fatores, concentrações de elementos ou substâncias de interesse ambiental estão acima de um dado limite denominado valor de intervenção (MAKARA; KUMMER; MONEGO, 2020).

Em estudo sobre a presença de metais pesados em sucos de uva adquiridos na região sul do Rio Grande do Sul, não foram detectados Cr, Ni e Pb, o que é desejado, uma vez que são compostos de alta toxicidade (DOBKE et al., 2020). Nessa pesquisa, os níveis de Cu e Zn ficaram abaixo dos limites permitidos pela legislação, sendo, portanto, todas as amostras adequadas para a dieta alimentar, não representando risco a saúde do consumidor. Os sucos naturais de uva foram provenientes de embalagens em lata de alumínio; duas marcas em embalagens de polietileno; uma marca em embalagem Tetra Pak; dois sucos integrais em embalagens de vidros e um néctar em lata de alumínio.

Após analisar química e microbiologicamente vegetais produzidos nas áreas utilizadas para cultivo no aterro sanitário no município de Porto Nacional, próximo a capital do estado do Tocantins, Rodrigues Filho (2022) concluiu que mandioca

(*Manihot esculenta*), mamão (*Carica papaya*), caju (*Anacardium occidentale*), acerola (*Malpighia emarginata*), manga (*Mangifera indica*), goiaba (*Psidium guajava*), jaca (*Artocarpus heterophyllus*), limão taiti (*Citrus x latifolia*), pimenta cumari (*Capsicum baccatum*) e pequi (*Caryocar brasiliense*) não possuíram níveis tóxicos de metais pesados.

Rodrigues Filho (2022) acrescenta que foram encontradas pequenas concentrações de metais pesados nos vegetais e no solo, porém, pode-se dizer que de acordo com a legislação vigente no Brasil para valores de referência de e de limites de tolerância microbiológica.

Ferro et al. (2022) verificaram, em estudo sobre presença da Cd e Pb em frutos de manga, acerola, carambola e laranja, cultivados e coletados às margens do rio Igarapé do Quarenta, na região metropolitana de Manaus, concentrações totais de Cd e Pb acima do limite imposto pelos regulamentos brasileiros. Quanto ao teor bioacessível dos metais, analisados em laranja e manga, a primeira possuiu teor de Cd quantificável, e o teor de Pb ficou abaixo do Limite de quantificação (LQ). Mas todos ficaram abaixo do limite permitido pela legislação.

Com relação às olerícolas, pesquisa analisou alface cultivado em horta urbana no telhado de shopping da cidade de São Paulo, cercado de intenso tráfego de veículos. Os pesquisadores concluíram que tanto a alface cultivada a céu aberto quanto em estufa com controle de ar, não apresentaram concentrações de As, Cd, Cr, Pb e Zn, acima dos limites máximos preconizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), concluindo que as alfaces colhidas não oferecem riscos à saúde humana (BORTOLETTO et al., 2019).

Rodrigues Filho (2022) observa que alguns metais, como Pb possuem baixo índice de transferência para partes aéreas, sendo que em grandes quantidades, podem-se acumular no solo, fazendo com que esse elemento apareça em folhas e frutos, e o Fe pode interagir com outros metais pesados no solo, dificultando a absorção da planta.

O Pb é considerado um dos metais pesados perigosos, pois causa graves problemas de toxicidade na agricultura, na piscicultura e na saúde humana, devido a sua bioacumulação e biomagnificação provocadas pela sua descarga descontrolada no ambiente (COSTA et al., 2020). A absorção excessiva do Zn ao organismo pode

levar a um quadro de intoxicação, resultando em sintomas como vômitos, diarreias e cólicas (BORTOLETTO et al., 2019).

Quanto aos resultados das pesquisas, é importante destacar, conforme observaram Corrêa et al. (2020), a contaminação na agricultura urbana pode variar muito de acordo com o local e os recursos que envolvem a unidade de manejo

3.2. Características dos elementos em estudo

3.2.1. Arsênio

O As é um metaloide ou ametal pertencente ao grupo 15 da tabela periódica, de massa atômica 75 e número atômico 33, apresenta características físicas e químicas de metais e ametais com características tóxicas, se encontra presente de forma ampla na biosfera, podendo ser encontrado na atmosfera, nos solos, nos recursos hídricos, sedimentos e em organismos vivos (SOUZA et al., 2014).

O arsênio é considerado um elemento químico com potencial cancerígeno, causando a doença na pele, afetando o sistema nervoso, podendo causar o aumento de abortos espontâneos e outras consequências deletérias a saúde humana (ABERNATHY et al., 1997). Souza et al. (2014) citam que possui grande facilidade de ser absorvido pelas vias orais por inalação e por via dérmica, estudos recentes mostraram que a sua penetração na pele depende fortemente de como o arsênio se apresenta quimicamente.

3.2.2. Cádmio

O Cd é um metal de transição pertencente ao grupo 12 da tabela periódica que apresenta uma massa atômica 112,4 u e número atômico 48. Esse elemento é um dos metais que tem maior potencial ecotóxico, apresentado variáveis efeitos adversos nos processos biológicos dos organismos expostos (PACHECO, 2015).

O cádmio é obtido a partir do processo de fundição do Zn e outros metais, e é largamente usado na fabricação de baterias e pilhas Ni-Cd, (Níquel-Cádmio) em ligas metálicas, cerâmicas, reagentes fotográficos e inseticidas, similarmente são encontrados sais de cádmio em anti-helmínticos.

A principal via de contaminação por cádmio em áreas agricultáveis é pelo uso de inseticidas e adubos fosfatados, no ambiente urbano a inficção ocorre pela

combustão dos combustíveis fósseis, que são excretados pelos escapamentos dos veículos automotivos, levando a deposição de cádmio nos solos urbanos. Teixeira Filho (2016) e Pacheco (2015) destacam que este composto químico tem alto potencial de se bioacumular nos tecidos vegetais, e ser rapidamente absorvido pelas plantas.

A ingestão é maléfica à saúde humana, acarretando uma série de problemas em virtude da sua intoxicação. As consequências podem ocasionar falha nos rins, e fígado, recorrente do acúmulo de cádmio. Inaba et al. (2005) observam que diversas doenças surgem, por exemplo, anemia, câncer, enfisema pulmonar e outros problemas de saúde, pela periodicidade de contato com este agente químico.

3.2.3. Cobalto

O Co é um metal de transição pertencente ao grupo 9 da tabela periódica, que apresenta massa atômica 59u e número atômico 27 (ALVES; DELLA ROSA; 2003) enfatizam o Co como um elemento reputado e essencial, presente no complexo de vitamina B12 cianocobalamina. Teixeira Filho (2016) alerta que seu consumo em excesso, o torna um metal pesado com potencial tóxico, que se apresenta em uma cor branca azulada que não é encontrado puro na natureza pois é um subproduto do níquel e cobre, sendo usado em ligas e revestimentos metálicos, eletrodos, secante para pinturas e outros.

Alves e Della Rosa (2003) afirmam que a contaminação por Co se inicia assim que essa matéria entra em contato com o corpo humano, seja por via oral, dérmica ou pelo trato respiratório e é absorvido no trato gastrointestinal.

Quando o contágio ocorre por vias respiratórias, pode apresentar um tempo de permanência no organismo, especificamente nos pulmões, de até 15 dias, e como consequências na saúde, a intoxicação por cobalto pode levar ao desenvolvimento de câncer, insuficiência cardíaca, problemas na tireoide (ALVES; DELLA ROSA, 2003).

3.2.4. Cobre

O Cu é um metal de transição que se encontra no grupo 11 da tabela periódica, de número atômico 29 e massa atômica 63,6u. Segundo Teixeira Filho (2016), é um dos metais mais antigos utilizados pelo homem, tido como um bom condutor de

eletricidade, além de, ser um elemento essencial na dieta dos organismos. É extremamente maleável de cor avermelhada, comumente utilizado nas ligas metálicas e, principalmente em materiais de condução elétrica.

Conjuntamente está presente em insumos agrícolas, por ser um micronutriente necessário á nutrição mineral e vegetal. A resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) declara que a concentração máxima permitida de cobre em águas doces é de apenas $0,009 \text{ mg.L}^{-1}$.

3.2.5. Cromo

O Cr é um metal de transição pertencente ao grupo 6 da tabela periódica, com número atômico 24 e massa atômica de 52u. Muito empregado nas ligas metálicas, também de extrema importância na dieta humana pois está presente em processos dos metabolismos de lipídios e no controle da insulina (TEIXEIRA FILHO, 2016).

Embora não haja um valor exato, a OMS (Organização Mundial de Saúde), sugere que dosagens entre $125 \text{ a } 200 \mu\text{g.dia}^{-1}$ pode favorecer no controle da glicose e melhora o perfil lipídico (GOMES; ROGERO; E TIRAPEGUI, 2005).

Segundo Gomes, Rogero e Tirapegui (2005), os casos mais graves de intoxicação por cromo acontece no ambiente industrial, onde é facilmente inalado, podendo causar o surgimento de úlceras na região nasal assim como sua inflamação, bronquite crônica e até mesmo enfisema. Teixeira filho (2016) salienta que, além de ser cancerígeno, também causa irritação dos olhos. A resolução CONAMA estabelece uma concentração permitida em água doce de até $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

3.2.6. Ferro

O Fe (ferro) é um metal de transição pertencente ao grupo 8 da tabela periódica com número atômico 26 e massa atômica 56u. Teixeira Filho (2016) cita que Fe é o elemento metálico mais abundante presente na crosta terrestre, largamente usado na produção de aço e ligas metálicas. Refere-se à um elemento necessário na dieta humana por ser essencial para a homeostase celular (GROTTO, 2008), pois este, auxilia no transporte de oxigênio, na síntese de DNA, bem como, da hemoglobina, mioglobina e citocromos, também é fundamental no metabolismo energético.

Teixeira Filho (2016) cita que o Fe desempenha papel crucial no metabolismo vegetal, na fotossíntese, e respiração vegetal e na fixação biológica do nitrogênio em leguminosas. A resolução CONAMA estabelece o limite de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro nas águas de uso doméstico.

3.2.7. Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um metal de transição pertencente ao grupo 12 da tabela periódica com número atômico 80 e massa atômica 200,5u. É um elemento químico amplamente presente na biosfera e por fazer parte da produção de tintas, vernizes, defensivos agrícolas e outras atividades industriais, o mercúrio acaba sendo presente nos resíduos urbanos como lodo e esgoto (PAGANINI; SOUZA; BOCCHIGLIERE, 2004).

É um elemento que tem potencial de se bioacumular nos tecidos vivos dentro da cadeia trófica e, portanto, a intoxicação crônica acontece principalmente pela ingestão de peixes e organismos marinhos (TEIXEIRA FILHO, 2016), pois muito embora o mercúrio tenha afinidade no solo e tende a ficar adsorvido na matéria orgânica e a não lixiviar e contaminar as águas subterrâneas, a contaminação das plantas por mercúrio é pequena e muito difícil causar intoxicação via cadeia alimentar.

A inalação (intoxicação aguda) ou a ingestão do mercúrio em quantidades maiores que o permitido, resulta em consequências neurológicas sérias, levando a sintomas como dores de cabeça, tremores e fraqueza, podendo se agravar á sintomas mais severos como danos nos rins, e pulmões e cerebrais (TEIXEIRA FILHO, 2016).

3.2.8. Níquel

O níquel (Ni) é um metal de transição pertencente ao grupo 10 da tabela periódica com número atômico 28 e massa atômica 58,7u. Apesar de estar presente nas rochas magmáticas, no ambiente urbano a sua presença acontece por meio de ações antrópicas como o uso de combustíveis fósseis, resíduos industriais sem tratamento, aplicação de adubos químicos sintéticos, descarte de baterias e pilhas Ni-Cd (PACHECO, 2015). Embora seja um elemento essencial aos seres vivos, a exposição em excesso a este composto é prejudicial às plantas e outros organismos, em concentrações superiores a $2,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ no solo, aumentam e agrava o acúmulo do

níquel nos tecidos vegetais do feijão, a exemplo, tornando assim, impróprio para o consumo humano (TEIXEIRA FILHO, 2016).

3.2.9. Chumbo

O Pb é um metal do grupo 14 da tabela periódica com número atômico 82 e massa atômica 207,2u. Teixeira Filho (2016) cita que este elemento é introduzido no ambiente pelas ações antrópicas como o uso de defensivos, ligas metálicas, baterias e tintas, que transportam entrada nos organismos pela ingestão de água contaminada e alimentos.

Uma vez presente no solo em quantidades contamináveis resulta em um processo irreversível. Pacheco (2015) afirma que, assim que é absorvido pelas plantas, fixado nas raízes, sendo assim, pouco presente nos tecidos das partes aéreas.

No ambiente urbano o níquel pode se depositar nas folhas das plantas podendo levar a concentrações de chumbo nos tecidos vegetais como folhas e frutos (VARENNES, 2003).

É um metal altamente tóxico não presente em nenhum processo bioquímico dos organismos e com alta tendência de bioacúmulo, sua intoxicação pode causar aumento da pressão sanguínea, problemas nos rins, cérebro, abortos e em maior gravidade, desenvolvimento de células cancerígenas (TEIXEIRA FILHO, 2016).

3.2.10. Selênio

O Se é um não metal do grupo 16 da tabela periódica com número atômico 34 e massa atômica 78u. É um elemento químico raro na natureza em formas livres e originais, é associado a elementos como o chumbo e cobre. É utilizado na fabricação de vidros, células fotovoltaicas, esmaltes, tornando-se um elemento essencial aos organismos nas concentrações de 0,04 a 0,1 mg diários, e doses acima de 5 mg.kg⁻¹ são letais aos humanos (TEIXEIRA FILHO, 2016).

3.2.11. Zinco

O Zn é um metal de transição do grupo 12 da tabela periódica de número atômico 30 e massa atômica 65,4u. Está presente em ligas metálicas e fertilizantes agrícolas (TEIXEIRA FILHO, 2016).

É um micronutriente importante em vários processos bioquímicos dos vegetais, porém concentrações superiores a 200 mg kg⁻¹ nos solos levam a fitotoxicidade nas plantas (PACHECO, 2015). Varennes (2016) indica os teores de 25 a 150 mg kg⁻¹ de matéria seca vegetal como sendo o ideal, sem causar danos à saúde.

A indicação diária de zinco na dieta humana e na suplementação é de 10 mg, segundo Teixeira Filho (2016), e afirma que a intoxicação por zinco é muito rara, porém, sintomas como irritação gastrointestinais e das vias aéreas, tal como desordens sanguíneas, podem aparecer quando os níveis de zinco são excedidos conforme os dados da *Agency for toxic Substances & Disease Registry* (ATSRD, 2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

O estudo foi conduzido no município de Santo Antônio do Pinhal – SP, com coordenadas: 22° 49' 31" S de latitude e 45° 39' 48" W de longitude. As Figuras 1 e 2 fornecem ilustrações sobre a localização do município.

Figura 1. Localização do município de Santo Antônio do Pinhal no mapa do Estado de São Paulo



Fonte: Wikipedia

Figura 2. Município de Santo Antônio do Pinhal - SP



Fonte: Google Earth Pro, 2023.

O município de Santo Antônio do Pinhal se encontra da mesorregião do Vale do Paraíba Paulista, na Microrregião de Campos do Jordão e Região Metropolitana do Vale do Paraíba e Litoral Norte. O município se estende por 133 km² e de acordo com o último censo, possuía 6.811 habitantes. O clima é do tipo Cfb (Clima Temperado com Verão Ameno) em concordância com a classificação climática de Köppen e Geiger, com pluviosidade média anual de 1900mm, com uma temperatura média anual de 18,2 °C e de 20,8 °C no mês mais quente, fevereiro e no mês mais frio, julho, a temperatura média é de 14,8 °C.

4.2. Coleta das frutas

A coleta dos frutos ocorreu conforme a sua época de produção entre os meses de setembro e novembro 2022.

A escolha de apenas algumas espécies frutíferas se deu para atender o cronograma, para que as análises laboratoriais ocorressem no período planejado.

Foram coletadas 2kg de frutos de cada espécie frutífera e 2kg de folhas da amora (*Morus alba* L.), nêspera (*Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindl.) e romã (*Punica*

granatum L.) para seguir com as determinações analíticas da concentração de metais pesados nas amostras em laboratório.

As frutas foram colhidas em estágio médio e final de maturação, onde as amoras apresentam coloração verde-rósea á preta, nêspera coloração amarelada e romã coloração avermelhada. As folhas da amora foram colhidas em diferentes tamanhos, misturando-se folhas mais novas e folhas mais velhas.

A tabela 1 fornece a localização onde as frutas foram coletadas.

Tabela 1. Localização das amostras de frutas coletadas para o estudo (Datum WGS84).

AMOSTRAS	PESO (Kg) AMOSTRAS	ALTURA (m) DA COLETA	COORDENADAS GEOGRÁFICAS	
			LATITUDE	LONGITUDE
Amora (<i>Morus alba</i> L.)	2	3	-22,82388889	-45,67277778
Nêspera (<i>Eriobotrya</i> <i>japônica</i> (Thunb.) Lindl)	2	4	-22,82472222	-45,66194444
Romã (<i>Punica</i> <i>granatum</i> L.)	2	2	-22,82333333	-45,67138889

Fonte: O autor

4.3. Determinação dos constituintes inorgânicos nas amostras, realizados no Laboratório de Bromatologia da Universidade de Taubaté

4.3.1. Determinação do teor de umidade

Coletou-se 10g do material vegetal (folhas, popa, sementes) que foram colocadas para secar em estufa com circulação de forçada de ar a 65°C por 72 horas, posteriormente resfriado em dessecador e pesado em balança analítica para obter o peso seco.

4.3.2. Determinação do teor de cinzas totais

A determinação de cinzas realizado por combustão em mufla a 580 – 600°C durante 12h, resfriado em dessecador e novamente pesado.

4.3.3. Determinação do teor de sílica realizados no IPEN

Para determinação do teor de sílica, as amostras foram submetidas a tratamento solução concentrada de ácido clorídrico, posteriormente filtrado e a fração não solúvel foi calcinada a 900°C em mufla durante 6 horas, resfriada em dessecador e novamente pesada.

4.3.4. Determinação elementar por ativação neutrônica instrumental

As determinações das concentrações dos As, Ba (Bário) , Br (Bromo), Ca (Cálcio), Ce (Cério), Cl (Cloro), Cs (Césio), Co, Cr, Eu (Európio), Fe, Hf (Háfênio), Lu (Lutécio), Mg (Magnésio), Mn, Nd (Neodímio), Rb (Rubídio), Sb (Antimônio), Sc (Escândio), Se, Sm (Samário), Ta (Tântalo), Tb (Térbio), Th (Tório), Ti, U, V (Vanádio), Yb (Itérbio), Zn e Zr (Zircônio), foram realizadas por análise por ativação neutrônica instrumental. Esta técnica consiste no bombardeamento de um dado material seguido da medida da radioatividade induzida. Em geral, a irradiação é feita com nêutrons térmicos e a radioatividade resultante é medida usando-se a espectrometria dos raios gama emitidos pelos radionuclídeos formados Munita et al. (2017).

Uma vez que cada radionuclídeo produzido no processo de ativação possui características de emissão (meia vida e energia das partículas ou radiação gama emitidas) é possível efetuar determinações por comparação com padrões certificados.

A concentração é obtida pela comparação das áreas de picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada, referentes a padrões que são analisados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} m_p C_{pi})}{A_{pi} m_a} e^{\lambda(t_a - t_p)}$$

A_{pi} m_a

onde:

C_{ai} = Concentração do elemento i na amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

C_{pi} = Concentração do elemento i no padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

A_{ai} = Atividade do elemento i na amostra (cps)

A_{pi} = Atividade do elemento i no padrão (cps)

m_a e m_p = Massas da amostra e do padrão, respectivamente (g)

λ = Constante de decaimento do radioisótopo (t^{-1})

t_a e t_p = Tempo de resfriamento da amostra e padrão, respectivamente (min)

A análise por INAA (ativação com nêutrons instrumental) é um método de análise não destrutivo e multielementar. O tempo de irradiação das amostras depende dos elementos que se deseja analisar, no caso dos elementos citados as amostras foram irradiadas por períodos de 20 segundos a 8 horas, sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, dependendo do elemento a ser determinado. A contagem da atividade induzida é feita após um período de resfriamento que depende da meia-vida do nuclídeo formado.

As partes comestíveis das frutas analisadas foram pesadas, desidratadas por liofilização, trituradas e empacotadas para as determinações por INAA.

Para a irradiação, foram pesados aproximadamente 100 mg das amostras que foram irradiadas juntamente com 100 mg dos materiais de referência certificados. A determinação da concentração dos elementos de meia vida curta (Mg, Ti, V) é feita, após a irradiação, com um período de resfriamento entre 2 e 3 minutos e para os elementos Cl e Mn, após 60 min de resfriamento. Para a determinação das concentrações dos elementos de meia vida longa (As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K (Potássio), La (Lantânio), Lu, Na (Sódio), Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr), as amostras foram irradiadas por um período de 8 horas. As

concentrações dos elementos As, Br, K, La, Nd, Na, Sb, Sm, Tb, U e Yb foram determinadas num período de 7 a 10 dias após a irradiação das amostras e os demais, num período de 15 a 20 dias. O tempo de contagem de cada amostra depende dos níveis de concentração que apresentam e foi determinado para cada amostra individualmente.

A contagem da atividade gama induzida nas amostras irradiadas, para determinação das concentrações, foi feita em espectrômetro gama de germânio hiper puro com eficiência nominal relativa de 25%, resolução de 2,1keV para o pico de 1332keV do ^{60}Co e eletrônica associada.

Para o controle de qualidade dos resultados obtidos pela técnica de AAN (Análise por Ativação de Nêutrons), utilizou-se o critério de Z-score (Bode, 1996). O cálculo da diferença padronizada ou de um valor Z de um resultado analítico é dado pela equação abaixo:

$$Z = \frac{C_i - C_{ref,i}}{(\sigma_i^2 + \sigma_{ref,i}^2)^{1/2}}$$

Em que:

C_i = concentração do elemento i determinado no material de referência;

$C_{ref,i}$ = valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i;

σ_i = incerteza da concentração do elemento i na análise do material de referência;

$\sigma_{ref,i}$ = incerteza do valor de consenso ou certificado para o elemento i.

Considera-se para a técnica de INAA que um resultado é aprovado quando os valores de Z satisfazem a condição $z < |3|$. Esta condição garante que um resultado individual da amostra controle (material de referência) está dentro do intervalo de confiança de 99% do valor verdadeiro ou aceito.

Uma vez que baixas concentrações são esperadas para diversos elementos entre os que se pretende analisar, é necessário que sejam estabelecidos os limites de detecção e quantificação para cada um deles. Por limite de detecção e quantificação entende-se o mínimo valor verdadeiro detectável e o mínimo valor verdadeiro

quantificável de um elemento numa dada amostra, respectivamente. Os limites de detecção e de quantificação foram calculados segundo as equações 3.2 e 3.3 abaixo (CURRIE, 1999).

$$LD = 3,29 \frac{\sqrt{BG}}{LT} \qquad LQ = 10 \frac{\sqrt{BG}}{LT}$$

Sendo LD e LQ o limite de detecção e de quantificação em taxa de contagens (cps), respetivamente, BG é o background ou taxa de contagem de fundo e LT é o tempo de contagem. Como os limites de detecção e de quantificação foram dados em taxa de contagens (cps), utilizou-se a equação 3.4 para transformar os valores de cps para $\mu\text{g L}^{-1}$.

A INAA é uma técnica pouco susceptível às interferências de branco analítico (KUČERA; ZEISLER, 2004), entretanto, o invólucro no qual a amostra foi irradiada e contada pode conter quantidades traço dos elementos de interesse, dessa forma, todo o material utilizado na irradiação foi analisado, de modo a minimizar possíveis interferências.

As frutas após coletadas foram lavadas em água corrente e descascadas, e em seguida foi retirada uma alíquota de aproximadamente 5g, que foi colocada em copos de digestão com posterior adição de 5mL da solução concentrada de HNO_3 (Ácido nítrico).

Posteriormente, se acrescentou 3mL de HNO_3 e 0,2mL de H_2O_2 (Peróxido de hidrogênio) colocando-se na estufa que, após o término da digestão, as amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 25mL, completando-se o volume com água deionizada.

Para a determinação dos teores de metais pesados foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desse trabalho são apresentados na Tabela 2 com o valor médio determinado dos metais pesados analisados na pesquisa.

Tabela 2. Teores médios de metais pesados em frutas colhidas na área urbana do município de Santo Antônio do Pinhal, São Paulo.

Metal	Amora (frutos)	Amora (folhas)	Nêspera (polpa)	Nêspera (semente)	Romã (frutos)
(mg.kg ⁻¹)					
As	0	0	0	0	0
Cr	0,0207	0,0097	0,0034	0,0028	0,0038
Fe	1,396	0,00062	0,000067	0,000068	0,000116
Zn	0,3516	0,4589	0,2361	0,5166	0,3594
Mn	3,191	4,5993	0,2647	0,3079	0,141
Sb	0,202	0,197	0,889	0,2900	0

A Tabela 3 fornece os Limite Máximos de Tolerância (LMT) de metais pesados para frutas in natura.

Tabela 3. Limite Máximo de Tolerância (LMT) de metais pesados em frutas

Contaminante Inorgânico	Limite (mg.kg ⁻¹)
Arsênio (As)	1,00
Antimônio (Sb)	2,00
Crômio (Cr)	0,10
Ferro (Fe)	48,00
Manganês (Mn)	0,60
Zinco (Zn)	50,00

Fonte: Adaptado pelo autor. ANVISA, decreto nº 55871, de 26 de março de 1965; RDC nº 326, de 3 de dezembro de 2019.

5.1 Antimônio (Sb)

Os valores obtidos variaram entre 0,202 mg.kg⁻¹ nos frutos de amora e de 0,197 mg.kg⁻¹ nas folhas, entre 0,889 mg.kg⁻¹ na polpa de nêspersas e 0,29 mg.kg⁻¹ nas folhas, e no caso da romã não foi detectado a presença de antimônio nas amostras. Os valores de antimônio obtidos das amostras em estudo estão abaixo do valor de referência para alimentos proposto pelo decreto da ANVISA nº55871 de 65 e o RDC de 2019, que atribui um valor limite de até 2 mg.kg⁻¹ de antimônio em alimentos.

De acordo com a ficha de informação toxicológica da CETESB (2017) o antimônio ocorre no ambiente por meio de ações antrópicas, e esse elemento tóxico acaba se ligando a partículas pequenas presentes no ar por muitos dias após sua dispersão e, tende a se acumular no solo com presença de partículas que contêm ferro, alumínio e manganês. A antimônio acaba sendo liberado no ar principalmente pela abrasão do elemento em freio de carros, pneus, cobertura das superfícies das ruas e escapamento de carros, sendo essas fontes de liberação abundante no meio urbano, o que gera o acúmulo desse metal no solo e tecidos vegetais expostos. Ainda de acordo com a CETESB, o valor padrão e orientado de antimônio no solo é de 10 mg.kg⁻¹ em áreas residenciais e de 5 mg.kg⁻¹ em áreas agrícolas, e para água potável e água doce o valor é de 0,005 mg.L⁻¹ e de 5 µg.L⁻¹ em águas subterrâneas.

5.2 Crômio

Os valores obtidos nas amostras variaram entre 0,0207 mg.kg⁻¹ nos frutos de amora e de 0,0097 mg.kg⁻¹ nas folhas, e de 0,0034 mg.kg⁻¹ na polpa de nêspersas e de 0,0028 mg.kg⁻¹ nas sementes, e um valor de 0,0039 mg.kg⁻¹ nos frutos de romã. Os valores obtidos nas amostras de crômio estão abaixo do valor de referência para alimentos proposto pelo decreto da ANVISA nº55871 de 65 e o RDC de 2019, que atribui um valor limite de até 0,10 mg.kg⁻¹ de crômio em alimentos.

Pacheco (2015) observou uma concentração de crômio maior nas raízes de alfaces cultivados em hortas urbanas em comparação às outras amostras, e destaca que isso deve-se ao fato de as raízes das alfaces estarem em contato direto com o solo onde pode-se encontrar uma maior quantidade crômio. Em seu trabalho, as

concentrações de cromo em diferentes vegetais em diferentes hortas foram próximas de $1000 \mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$ ($1 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$).

Guerra et al (2011) em estudo com os alimentos mais consumidos em São Paulo, encontraram concentrações médias entre $0,01$ e $0,60 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nos vegetais amostrados, e em 44,2% das amostras foram encontrados valores acima do permitido.

De acordo com a ficha de informação toxicológica da CETESB (2017) a maior parte do cromo presente no ambiente é de origem antrópica onde as principais atividades que dispersam no ambiente o cromo é através da queima de combustíveis fósseis, madeira e papel, principalmente em regiões onde se encontram indústrias. Ainda de acordo com a CETESB, o valor padrão e orientado de cromo no solo é de $40 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ e de $50 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ em água subterrânea para consumo humano e de $0,05 \text{mg}.\text{L}^{-1}$ em água potável.

5.3 Ferro

Os valores obtidos nas amostras variaram entre $1,396 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nos frutos de amora e de $0,00062 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nas folhas, entre $0,000067 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ na polpa de nêspers e de $0,000068 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nas sementes, e um valor médio de $0,000116 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nos frutos de romã. Os valores de ferro obtidos das amostras em estudo estão abaixo do valor de referência para alimentos proposto pelo decreto da ANVISA nº55871 de 65 e o RDC de 2019, que atribui um valor limite de $48 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ de ferro nos alimentos.

5.4 Manganês

Os valores encontrados nas amostras de manganês variaram entre $3,191 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ em frutos de amora e de $4,5993 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nas folhas, entre $0,2647 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ na polpa de nêspers e de $0,3079 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nas sementes e de $0,141 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ em frutos de romã. Os valores de manganês obtidos das amostras em estudo estão abaixo do valor de referência para alimentos proposto pelo decreto da ANVISA nº55871 de 65 e o RDC de 2019, que atribui um valor limite de até $0,60 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ na polpa e sementes de nêspers e nos frutos de romã, e acima do limite nos frutos e folhas de amora.

Freiberger et al (2020) analisaram a composição mineral de frutos e folhas de amora preta (*Morus nigra* L.) em três estágios de maturação e observaram um valor de $241,15 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ nas folhas, $16,09 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ em frutos verdes, $15,30 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ em frutos pré maduros e $9,61 \text{mg}.\text{kg}^{-1}$ em frutos maduros. Segundo os autores, as concentrações de manganês tendem a ser maiores nas folhas e nos frutos verdes e

menores conforme aumenta a maturação dos frutos, isso se deve ao fato de o manganês estar ligado na ativação de enzimas para o crescimento vegetal, tendo uma maior participação na formação da clorofila, por isso, os valores mais elevados de sua concentração em folhas e frutos nos estágios iniciais a médios de maturação.

De acordo com a ficha de informação toxicológica da CETESB (2017) o manganês pode ser encontrado na forma inorgânica na fabricação de ligas metálicas, pilhas, palito de fosforo, vidros, e principalmente nos fertilizantes. É encontrado na atmosfera pelas emissões industriais e erosão do solo, e na queima de gasolina que contém o manganês na forma de TMM (tricarbonil metilciclopentadienil manganês). Os valores padrões e orientados são de até $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ em água potável e $100 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ em águas subterrâneas para consumo humano.

Segundo Faquin (1997), citado por Teixeira Filho (2016), a concentração de manganês nos solos brasileiros varia entre 10 mg.kg^{-1} a 4.000 mg.kg^{-1} , e tendem a ter grande variação entre as localidades, sendo em áreas agricultáveis uma maior concentração pelo uso como fertilizante.

5.5 Zinco

Os valores de zinco nas amostras variaram entre $0,3516 \text{ mg.kg}^{-1}$ nos frutos de amora e de $0,4589 \text{ mg.kg}^{-1}$ nas folhas, entre $0,2361 \text{ mg.kg}^{-1}$ na polpa de nêspersas e de $0,5166 \text{ mg.kg}^{-1}$ nas sementes, e um valor médio de $0,3594 \text{ mg.kg}^{-1}$ nos frutos de romã. Os valores de zinco obtidos das amostras em estudo estão abaixo do valor de referência para alimentos proposto pelo decreto da ANVISA nº55871 de 65 e o RDC de 2019, que atribui um valor limite de até 50 mg.kg^{-1} em alimentos.

Pacheco (2015) encontrou valores entre 30 e 50 mg.kg^{-1} em alface verde frisada, de 30 mg.kg^{-1} em alface verde lisa e de 30 mg.kg^{-1} e 40 mg.kg^{-1} nas raízes de alface vermelha frisada em diferentes hortas urbanas.

De acordo com a ficha de informação toxicológica da CETESB (2017) o zinco está presente na construção civil, indústria automobilística e nos eletrodomésticos e na indústria farmacêutica como na produção de bloqueadores solares, desodorantes, xampus e outros. As ações antrópicas que depositam zinco em maior quantidade no ambiente estão ligadas a combustão de carvão e outros combustíveis, uso de fertilizantes e agrotóxicos que contém zinco na sua formulação. No ar, os limites de zinco variam entre 10 a 100 ng.m^{-3} em áreas rurais e de 100 a 500 ng.m^{-3} em áreas urbanas e no solo entre 300 mg.kg^{-1} no peso seco. É um elemento necessário ao corpo

humano e sua deficiência pode causar sintomas como falta de apetite, doenças imunológicas, porém, o excesso de zinco pode levar a cólicas estomacais, náuseas, anemia quando a ingestão em grandes concentrações acontece de forma prolongada, e a FDA (*Food and Drug Administration*) não recomenda a adição de zinco em alimentos.

A diferença nas concentrações dos metais também foi observada por Ferro et al. (2022), que verificaram os seguinte padrão na distribuição dos metais: acerola - Fe>Mn>Zn>Cu, caju, goiaba, - Mn>Fe>Zn>Cu, jaca - Fe>Cu=Zn>Mn, limão - Fe>Zn>Mn>Cu, mamão - Fe>Mn=Zn>Cu, mandioca - Cu>Zn>Fe>Mn, manga - Cu>Mn>Fe>Zn, pequi - Mn>Zn>Fe>Cu e pimenta-cumari Fe>Zn>Mn>Cu.

O ambiente em as frutíferas está localizado influencia as concentrações de metais pesados dos frutos. Para Khan et al. (2018), concentrações de metais pesados nas frutas são mais elevadas quando são cultivadas próximas a fábricas e estradas movimentadas, bem como em plantações expostas a águas residuais municipais, industriais ou domiciliares. Os autores compararam águas residuais municipais, águas subterrâneas e águas de canal e verificaram valores de acumulação de metais nas amostras de *Abelmoschus esculentus* foram inferiores aos limites máximos permitidos nas amostras de plantas, exceto para Mo e Cd. Estatisticamente, as concentrações de Se, Fe, Zn, Ni, Cd e Co não variaram significativamente em todos os locais, enquanto as concentrações de As, Mo, Cu e Pb variaram significativamente nas amostras de vegetais.

Em São Paulo, Corbi et al. (2013) analisaram a presença de metais Cu, Fe, Cd, Zn, Mn, Cr e Ni (comumente utilizados em fertilizantes) em cultivos de bananas situados no entorno de 10 córregos em três municípios. Os autores identificaram presença de vários metais, sendo as maiores concentrações para Cu e Zn. A contaminação por Cu pode ter origem nos esgotos domésticos e industriais ou se originar a partir de lixiviação de produtos agrícolas através das chuvas.

Magna et al. (2013) avaliaram o conteúdo dos metais Pb e Cd detectados em alimentos vegetais e gramíneas cultivadas em solos localizados em três subaéreas, incluindo a área geográfica situada no entorno da metalúrgica no município de Santo Amaro, Bahia (Brasil). Em acerola, banana, goiaba, limão, laranja e manga e

mandioca foram verificadas elevadas concentrações para Pb. Acerola e laranja apresentaram as maiores concentrações de Cd.

Na presente pesquisa, a área pesquisada não possui fábricas, a movimentação de carros é pequena em função do número de habitantes e não há irrigação. Portanto, a não ocorrência de metais pesados nas frutas analisadas pode ser devido ao local não tenha as características citadas por Khan et al. (2018).

No entanto, em alguns locais com maior risco de contaminação pesquisas também não obtiveram índices acima do considerado tóxico. Ao avaliarem a concentração total e da bioacessibilidade de cádmio e de chumbo em frutas oriundas da região de Manaus (Amazônia brasileira), Ferro et al. (2022) detectaram pequenas concentrações de metais pesados nos vegetais e no solo, mas de acordo com a legislação vigente no Brasil para valores de referência de qualidade. Os autores analisaram a presença de metais pesados em caju, goiaba, limão, manga, pequi, acerola, pimenta-cumari, jaca, mamão e mandioca.

Em sucos de uvas, pesquisa não detectou níveis tóxicos de metais pesados. Dobke et al. (2020), após análise de amostras de sucos adquiridas no comércio varejista de Pelotas - Rio Grande do Sul, não detectaram Cr, Pb e Ni em nenhuma das amostras; Cu e Zn foram encontrados, sendo o Zn o elemento de maior concentração. Concluíram que nenhuma das amostras apresentou níveis de metais acima do permitido pela legislação.

Com o objetivo de determinar os teores de arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo na banana produzida no Vale do Alto Piura, distrito de Buenos Aires – Morropón, Piura, Alvarado (2021) obtiveram nas frutas: $<0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de arsênio; $<0,028 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cádmio; $<0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$ de mercúrio e $<0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ de chumbo. Foram encontrados $0,00536 \text{ mg.L}^{-1}$ de arsênio na água de irrigação; $<0,00005 \text{ mg.L}^{-1}$ de cádmio; $<0,00005 \text{ mg.L}^{-1}$ de mercúrio e $0,00266 \text{ mg.L}^{-1}$ de chumbo. Nos solos das culturas foram encontrados $7,5357 \text{ mg/kg}$ de arsênio; $0,4822 \text{ mg/kg}$ de cádmio; $<0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de mercúrio; $9,764 \text{ mg.kg}^{-1}$ de chumbo em áreas de uma cooperativa e $9,809 \text{ mg.kg}^{-1}$ de arsênio; $0,4181 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cádmio; $<0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de mercúrio; e $10,5876 \text{ mg.kg}^{-1}$ de chumbo em áreas de uma outra cooperativa. Concluíram que os níveis de metais pesados nas frutas são baixos e, portanto, seu consumo não afetará a saúde.

Em um estudo sobre determinação dos níveis de arsênio em 35 variedades de frutas comerciais adquiridas nos mercados locais de Puente Piedra (Peru), Huaraya e

Pacheco (2022) verificaram valores inferiores a $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$. Concluíram que as concentrações médias ficaram abaixo dos limites máximos permitidos pelas normas da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) ($0,1 \text{ mg/kg}$), Reino Unido (1 mg/kg) e China ($0,5 \text{ mg/kg}$).

Mais comum encontrar artigos que analisam a concentração de metais pesados em frutas cultivadas. Islam e Hoque (2014) avaliaram os níveis de metais pesados na porção comestível de vegetais e o risco à saúde devido ao consumo de vegetais produzidos em campos agrícolas próximos à área industrial da cidade de Dhaka (Bangladesh). Verificaram que tomate, cabaça, berinjela, abóbora, amaranto verde, amaranto vermelho, pimentões e banana apresentavam concentrações elevadas de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Pb. Justificam esses resultados principalmente porque as áreas ficavam próximas à área industrial, e alertam que os riscos à saúde do Cr, Cu, As, Cd e Pb devem ser motivo de grande preocupação devido ao consumo de vegetais.

Importante destacar que a maioria das frutas já possuem concentrações de metais pesados. Analisando frutas colhidas em locais não poluídos, Al-Juhaimi et al. (2023) verificaram, por exemplo, que dependendo da variedade e do tipo de fruto, os microelementos encontrados em maiores quantidades foram Zn, Cu, Mn e B. Os resultados de Fe dos frutos foram relatados em níveis muito baixos, variando em maçã $0,21 \text{ mg.kg}^{-1}$ a figo $1,32 \text{ mg.kg}^{-1}$. Os valores de Zn e Cu de foram registrados entre $1,39 \text{ mg.kg}^{-1}$ (maçã) e $16,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ (figo) a $1,54$ (maçã) e $18,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ (morango silvestre), respectivamente. Os teores de arsênico (As) nas frutas silvestres foram registrados como sendo maior do que o de outros elementos.

6. CONCLUSÃO

As concentrações de metais pesados: Arsênio, Antimônio, Crômio, Ferro, Manganês e Zinco encontrados nas amostras de frutos, folhas e sementes de algumas frutíferas inseridas no ambiente urbano de Santo Antônio do Pinhal, não representam riscos para à saúde humana por estarem abaixo do limite máximo permitido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIKO, ALEX; MORAES, ODAIR BARBOSA DE. **Desenvolvimento urbano sustentável**. Texto Técnico: Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2009.

ABRAFRUTAS. **Estatísticas de exportações de frutas 2017**. Disponível em: <<https://abrafrutas.org/2018/08/04/estatisticas-de-exportacoes-de-frutas-2017>>. Acesso em: 29 ago. 2022.

AL-JUHAIMI, Fahad; KULLUK, Duygu Akçay; AHMED, Isam A. Mohamed; ÖZCAN, Mehmet Musa; ADIAMO, Oladipupo. Quantitative determination of macro and micro elements and heavy metals accumulated in wild fruits analyzed by ICP-OES method. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S.L.], v. 195, n. 11, p. 1370-1370, 25 out. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-023-12025-8#citeas>. Acesso em: 1 out. 2023.

ALLOWAY, B J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.

ALVARADO, Yancarlos Falero. **Determinación de metales pesados - arsénico, cadmio, mercurio y plomo - en banano orgánico producido en el distrito de Buenos Aires, Valle Alto Piura – Morropón, Piura 2021**. 2021, 53 f. Monografía (Graduação) Ingeniero Agroindustrial e Industrias Alimentarias, Facultad de Ingeniería Industrial, Universidad Nacional de Piura. Piura, 2021. Disponível em: <https://repositorio.unp.edu.pe/handle/20.500.12676/2795>.

ALVES, Atecla Nunciata Lopes.; DELLA ROSA, Henrique Vicente. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 39, n. 2, 2003.

ATSDR – Agency of Toxic Substances and Disease Registry. **ToxicGuide for Zinc zn**. 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-60.pdf>> Acesso em: 07 de abril de 2023.

BENAVIDES, M. P.; GALLEGOS, S. M.; TOMARO, M. L. Cadmium toxicity in plants. **Braz. J. Plant Physiology**, v.17, n.1, p. 21-34, 2005.

BODE, P. **Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory**: Interfaculty Reactor Institut., Delft, Netherlands, p. 147, 1996.

BORTOLETTO, Luiz Alberto; LIMA, Erico da Silva; FÁVARO, Deborah Inês Teixeira; ULRICH, João Cristiano; SOUZA, Vanessa Aparecida Feijó de; COTRIM, Marycel Elena Barboza; BEZERRA, Fernanda de Campos. Avaliação de metais tóxicos de alfaces cultivadas em horta urbana na cidade de São Paulo, São Paulo. **Revista**

Brasileira de Ciências Ambientais (Online), [S.L.], n. 52, p. 99-118, 3 nov. 2019. <http://dx.doi.org/10.5327/z2176-947820190462>.

CAVALCANTI, Josefa Salete Barbosa. Frutas para o mercado global. **Estudos Avançados**, [S.L.], v. 11, n. 29, p. 79-93, abr. 1997. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-40141997000100005>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ea/a/TFfJ9rnn5cDpqqFpnyxWtnN>. Acesso em: 29 ago. 2022.

CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>>. Acesso em: 20 out. 2023.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No 420, de 28 de dezembro de 2009. [**Diário Oficial da República Federativa do Brasil**], Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>> Acesso em: 18

CORBI, Juliano José; KLEINE, Priscila; TRIVINHO-STRIXINO Susana; DOS SANTOS, Ademir. Diagnóstico ambiental de metais no sedimento de córregos adjacentes a áreas de cultivo de banana (*Musa spp.*) no Estado de São Paulo, Brasil. **Eclética Química**, v. 38, p. 136-146, 2013. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42955126004>. Acesso em: 10 de out 2023.

CORRÊA, Carina Júlia Pensa; TONELLO, Kelly Cristina; NNADI, Ernest; ROSA, Alexandra Guidelli. SEEDING THE CITY: history and current affairs of urban agriculture. **Ambiente & Sociedade**, [S.L.], v. 23, p. 1-22, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4422asoc20180075r1vu2020i1ao>.

COSTA, Lilian Vasconcelos Dantas; MATIAS, Roseanne Fiamma Rodrigues; LIMA, Valéria Silva; PEREIRA, Camila Pinheiro; ALBUQUERQUE, Natasha Vasconcelos; BEZERRA, Alane Nogueira. Teor de chumbo nos alimentos da região nordeste do Brasil: uma revisão integrativa. **Brazilian Journal Of Health Review**, [S.L.], v. 3, n. 3, p. 6823-6841, 2020. <<http://dx.doi.org/10.34119/bjhrv3n3-220>>.

CRUZ, Jessica Valéria Bastos; SANTOS, Érica Pereira dos; SILVA, Natália de Jesus; LIMA, Felicson Leonardo Oliveira; MARTINELLI, Priscila Pimentel; VASCONCELLOS NETO, João Ronaldo Tavares de. Influência dos metais pesados no acometimento do câncer: uma revisão da literatura. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 1-11, 6 jun. 2021. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i6.15992>.

DAUFENBACK, Vanessa; MACHADO, Letícia; BÓGUS, Claudia Maria. Agricultura urbana e Segurança Alimentar e Nutricional. **Revista Ingesta**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 123-124, 30 nov. 2019. <<http://dx.doi.org/10.11606/issn.2596-3147.v1i2p123-124>>.

DEECKEN, Bruna Paz; ANDRADE, Ednaldo; COSTA, Cristiano Alves da; ANDRADE, Ricardo Lopes Tortorela de; BATTIROLA, Leandro Dênis. Arborização urbana como bioindicadora de poluição atmosférica por mercúrio: um estudo de caso com *Moquilea tomentosa* Benth. (Chrysobalanaceae) na região sul da Amazônia. **Research, Society**

And Development, [S.L.], v. 11, n. 14, p. 1-13, 3 nov. 2022. <<http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i14.36557>>.

DOBKE, Daniele; MARTINEZ, Julião Freitas; BETEMPS, Glauco Rasmussen; SANCHES FILHO, Pedro José. Determinação de metais pesados em suco de uvas por espectrometria de absorção atômica em chama - F AAS. **Revista Thema**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 114-123, 29 abr. 2020. <http://dx.doi.org/10.15536/thema.v17.2020.114-123.1166>.

FACHINELLO, José Carlos; KERSTEN, Elio; NACHTIGAL, Jair Costa. **Fruticultura Fundamentos e Práticas**: Pelotas, 2008.

FERRO, Elziane Pereira; WEBER, Ani Caroline; CORDEIRO, Sabrina Grando; COSTA, Bruna; SCHWEIZER, Ytan Andreine; OLIVEIRA, Letícia Angeli de; HAAS, Peterson; ETHUR, Eduardo Miranda; PESTANA, José Miguel; HOEHNE, Lucélia. Avaliação da concentração total e da bioacessibilidade de cádmio e chumbo em frutas oriundas da região de Manaus (Amazônia brasileira). **Revista Destaques Acadêmicos**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 25-37, 25 mar. 2022. Disponível em: <http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/download/2914/1918>. Acesso em: 1 out. 2023.

FREIRE, M. F. I. Metais pesados e plantas medicinais. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, v. 4, n. 8, p. 1-14, 2005.

FREITAS, Romikson Christiano da Silva; SOUZA, Mayara Andrade; MIRANDA, Paulo Rogerio Barbosa de; COSTA, Joao Gomes da. Contaminação ambiental por metais pesados provenientes do descarte irregular de resíduos sólidos urbanos. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [S.L.], v. 12, n. 9, p. 433-441, 20 out. 2021. Companhia Brasileira de Produção Científica. <<http://dx.doi.org/10.6008/cbpc2179-6858.2021.009.0033>>.

FREIBERGER, G.; ALBIERO, B.; REBELATTO, G. A.; VANIN, A. B.; MANTOVANI, A.; AZZOLINI, J.C. Determinação da composição mineral do fruto e folhas de amora-preta (*Morus nigra* L.) em três estágios de maturação. In: **XII Simpósio de Segurança Alimentar**, 2020.

GOMES, Mariana Rezende, ROGERO, Marcelo Macedo; TIRAPEGUI, Julio. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte [online]**. 2005, v. 11, n. 5. Acesso em: 24 Agosto 2023, pp. 262-266. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-86922005000500003>>.

GROTTO, Helena Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia [online]**. 2008, v. 30, n. 5 [Acessado 24 agosto 2023], pp. 390-397. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1516-84842008000500012>>.

GUERRA, Fernando et al. Heavy metals in vegetables and potential risk for human health. **Scientia Agricola [online]**. 2012, v. 69, n. 1 [Accessed 12 November 2023], pp. 54-60. Available from: <<https://doi.org/10.1590/S0103-90162012000100008>>.

Epub 16 Feb 2012. ISSN 1678-992X. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162012000100008>.

HARBONE, J. B. **Introduction to Ecological Biochemistry**. London: Academic Press, Fourth Edition, 1992.

HUARAYA, Miriam Cruz; PACHECO, Carlota Esperanza Gonzalez. **Determinación de los niveles de arsénico en frutas comercializadas en los principales mercados de Puente Piedra, octubre 2021**. 2022, 60 f. Tese (Doutorado) Químico Farmacêutico, Universidad María Auxiliadora. Facultad de Ciencias de la Salud, Lima, 2022. Disponível em: <https://repositorio.uma.edu.pe/handle/20.500.12970/1003>.

INABA, T.E.K; SUWAZONO, Y.; OISHI, M.; NAKAGAWA, H & NOGAWA, KOJI. **Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease**. Toxicology Letters v. 159, n. 2, 2005, p. 192–201.

INTERWINNER (release 1st of June 1998) **Spectrometry Program Family Version 4. 1**, 1998.

ISLAM, M. D. Saiful; HOQUE, M. F.. Concentrations of heavy metals in vegetables around the industrial area of Dhaka city, Bangladesh and health risk assessment. **International Food Research Journal**, v.21, n.6, p.2121-2126, 2014. Disponível em: [http://www.ifrj.upm.edu.my/21%20\(06\)%202014/9%20IFRJ%2021%20\(06\)%202014%20Islam%20588.pdf](http://www.ifrj.upm.edu.my/21%20(06)%202014/9%20IFRJ%2021%20(06)%202014%20Islam%20588.pdf)

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in vicinity of a copper smelter. **Journal Environmental Quality**, v. 30, n. 2, p. 485-492, 2001.

KAMINSKI, João; BRUNETTO, Gustavo; SILVA, Leandro Souza da; MELO, George Wellington. Evolução e fertilidade em solos e contaminação em vinhedos e pomares. In: BRUNETTO, G.; TRENTIN, E.; MELO, G. W. B. de; GIROTTI, E. **Contaminação em solos de pomares e vinhedos: causas, efeitos e estratégias de manejo**. Santa Maria: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul, 2022.

KHAN, Z. I.; UGULU, I.; SAHIRA, S.; AHMAD, K.; ASHFAQ, A.; MEHMOOD, N.; DOGAN, Y. Determination of toxic metals in fruits of *Abelmoschus esculentus* grown in contaminated soils with different irrigation sources by Spectroscopic Method. **International Journal of Environmental Research**, v. 12, p. 503-511, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s41742-018-0110-2>

LEITE, Marissol; GUAJAJARA, Elenara Pereira Ventura; SILVA, Sanderson; SILVA, Wesley Lima da; SANTOS, Sidnei Cerqueira dos. Fitorremediação de Solo Contaminado por Metais Pesados. **Cadernos de Prospecção**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 327-335, 28 fev. 2022. <<http://dx.doi.org/10.9771/cp.v12i2.27308>>.

LOURENÇO, Luis Fernando Amato. **A influência da poluição atmosférica no conteúdo elementar e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no cultivo de vegetais folhosos nas hortas urbanas de São Paulo**. 2018. Tese (Doutorado em

Patologia) - Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. doi:10.11606/T.5.2018.tde-02082018-120103.

LUGININA, Ekaterina A.; EGOSHINA, Tatiana L. As peculiaridades do acúmulo de metais pesados por plantas medicinais e frutíferas silvestres. Anais da Universidade de Ciências da Vida de Varsóvia-SGGW. **Agricultura**, s. 61 Agrícola. Eng. Florestal, 2013.

MACHADO, Evandro Alves. **Cidades saudáveis: relacionando vigilância em saúde e o licenciamento ambiental através da geografia**. 2017.

MAKARA, Cleyton Nascimento; KUMMER, Larissa; MONEGO, Maurici Luzia Charnevski del. Estudo do risco ambiental atrelado ao armazenamento de veículos sobre o solo. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 32-44, 5 jun. 2020. <<http://dx.doi.org/10.6008/cbpc2179-6858.2020.005.0004>>.

MAGNA, Gustavo Alonso Muñoz; MACHADO, Sandro Lemos; PORTELLA, Roberto Bagattini; CARVALHO, Miriam de Fátima. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. **Química Nova**, v.36, n.7, p.989-997, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700012>.

MARQUES, Rabech Grasiely Gomes; VALLADARES, Gustavo Souza. QUALIDADE DOS SOLOS URBANOS EM ÁREAS VERDES DE TERESINA (PI). **Revista Equador**, [S.L.], v. 10, n. 01, p. 136-159, 14 jul. 2021. <<http://dx.doi.org/10.26694/equador.v10i01.12743>>.

MENDES, Alessandra et al. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 791-796, 2010.

MENDES, Alessandra; DUDA, Gustavo; NASCIMENTO, Clístenes; LIMA, Jose Alexandro; MEDEIROS, Aluizio. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 14, n. 8, p.791-796, 2010.

NAGIB, Gustavo. Processos e materialização da agricultura urbana como ativismo na cidade de São Paulo: o caso da horta das corujas. **Cadernos Metrópole**, [S.L.], v. 21, n. 46, p. 715-740, dez. 2019. <<http://dx.doi.org/10.1590/2236-9996.2019-4602>>.

NUTTALL, K. L. Evaluating Selenium Poisoning. Ann. Clin. Lab. Sci, v. 36, n. 4, p. 409-420, 2006.

OLIVEIRA, Mona Lisa Moura de; LOPES, Mauro Henrique Porfírio Sampaio; POLICARPO, Nara Angélica; ALVES, Camila Maria Aguiar da Costa; ARAÚJO, Rinaldo dos Santos; CAVALCANTE, Francisco Sales Ávila. Avaliação de poluentes do ar em áreas de recreação urbana da cidade de Fortaleza. **Urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana**, [S.L.], v. 11, p. 1-15, 2019. <<http://dx.doi.org/10.1590/2175-3369.011.e20180187>>.

PACHECO, João Miguel Asseiceiro Silva. **Concentração de metais pesados em espécies hortícolas em agricultura urbana**. 2015. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 2015.

PAGANNI, Wanderlei da Silva.; SOUZA, Adriana de.; BOCCHIGLIERI, Miriam Moreira. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. **Eng. sanit. ambient**, v. 9, n. 3, p.225-239, 2004.

PAULA, Marcio de. Inimigo Invisível: Metais pesados e a saúde humana. **Periódico Tchê Química**, Porto Alegre, p.37-44, v. 3, n. 6, 2006.

PINAR, Bekir. **Mudança de depósitos de metais pesados em algumas plantas paisagem devido à densidade de tráfego**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de Kastamonu. Turquia.

REBÊLO, Ananda; MONTEIRO, Maria; FERREIRA, Sávio; RÍOS-VILLAMIZAR, Eduardo; QUESADA, Carlos; DUVOISIN JUNIOR, Sergio. Valores de referência da concentração de metais pesados em solos na Amazônia central. **Química Nova**, [S.L.], p. 534-539, 2020. <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170516>>.

RIBEIRO, Elizêne Veloso et al. **Metais pesados e qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora-MG: Índice de contaminação**. **Geonomos**, 2012.

RODRIGUES FILHO, Delson Pinto. **Avaliação da concentração de metais tóxicos e contaminação microbiológica em vegetais cultivados na área de um aterro sanitário em Porto Nacional – TO**. 2022. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Palmas, 2022.

SALEH, E.A.A. **Determinação da acumulação de metais pesados em algumas plantas da paisagem**. Kastamonu University Institute of Science Department of Forest Engineering . 2018. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Kastamonu, Turquia.

SALT, D.E.; PRINCE, R.C.; PICKERING, I.J. et al. Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian Mustard. **Plant Physiology**, v. 109, 1427-1433, 1995.

SEVIK, Hakan et al. Mudanças no acúmulo de metais pesados em algumas plantas comestíveis da paisagem, dependendo da densidade do tráfego. **Monitoramento e avaliação ambiental**, v. 192, n. 2, p. 1-9, 2020.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazil Journal Plant Physiology**, v.17, n.1, p. 35-52, 2005.

SILVA, Isaias Duarte da. A fruticultura e sua importância econômica, social e alimentar. *In*: SIMPÓSIO NACIONAL DE TECNOLOGIA EM AGRONEGÓCIO, 11., 2019, Ourinhos- SP. **Anais...** Ourinhos- SP: Fatec, 2019, p.3-10.

SIMÃO, Salim. **Tratado de Fruticultura**. Piracicaba: FEALQ, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5th edition. Saunders College Publishing, EUA. 0-03-002078-6, 1998.

SOUSA, Francisco Wellington de Araújo; SOUSA, Juliane Ramalho. Impactos ambientais na zona urbana do município de Nazária, Piauí. **Somma**: Revista Científica do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 39-53, 30 jun. 2019. <<http://dx.doi.org/10.51361/somma.v5i1.139>>.

SOUZA, Juliana M. O.; CARNEIRO, Maria F. H.; PAULELLI, Ana Carolina C.;

TEIXEIRA FILHO, Crisanto Dias. **Teores de metais pesados em alguns solos do estado do Ceará**. 2016. 75f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the apéciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-850, 1979.

ZANELLO, S.; MELO, V. F.; WOWK, G. I. T. H. Mineralogia e teores de cromo, níquel, cobre, zinco e chumbo nos solos no entorno do aterro sanitário da caximba em Curitiba-Pr. **Scientia Agraria**, v.10, n.1, p.51-60, 2009.