

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Társsia Alves Ferreira

**ARSÊNIO E CÁDMIO EM ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL –
UMA REVISÃO**

Belo Horizonte (MG)

2021

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Társsia Alves Ferreira

**ARSÊNIO E CÁDMIO EM ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL -
UMA REVISÃO**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Química Tecnológica.
Orientador: Prof^ª. Dra. Patrícia Sueli de
Rezende**

Belo Horizonte (MG)

2021

Társsia Alves Ferreira

**ARSÊNIO E CÁDMIO EM ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL -
UMA REVISÃO**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em
Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 25 de Março de 2021

**Prof^a. Dra. Patrícia Sueli de Rezende
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Flavia Augusta Gonçalves Rezende
(avaliadora-CEFET/MG)**

**Prof^a. Dra. Flavia Regina de Amorim
(avaliadora-CEFET/MG)**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter fortalecido meus passos.

Aos meus pais, Carlos e Glória, pelo seu amor incondicional, por serem meu porto seguro e não medirem esforços;

Ao meu irmão, Bruno, pela sua paciência e seu apoio;

Ao meu noivo, Lucas, pelo seu companheirismo e compreender meus momentos de ausência;

A professora Patrícia Rezende, pela orientação, oportunidade e ensinamentos;

As professoras Flávia Amorim e Flávia Gonçalves por aceitarem o meu convite para a banca e acrescentarem na minha vida acadêmica.

Ao professor Márcio Basílio, por sempre incentivar a continuarmos.

A minhas companheiras de jornada, Brenda, Carolina Marques, Ingrid Amélia, Marina, Pâmela e Poliana e tantas outras pessoas que fizeram os dias no CEFET serem mais leves;

A Cláudia e família que contribuiu muito com a primeira versão do TCC, mas, devido ao cenário mundial não pode ser concluído;

A Pretinha, que consegue alegrar os meus dias mais nublados,

E a todos que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão desse curso.

Muito Obrigada!

RESUMO

FERREIRA, T.A.; REZENDE, P.S. Arsênio e cádmio em alimentos de origem vegetal - uma revisão.

A contaminação do meio ambiente por elementos químicos é um problema crescente em várias regiões do planeta. Elementos como arsênio e cádmio são extremamente tóxicos para a saúde humana, portanto, a determinação deste metal e deste metaloide são de extrema relevância. Uma importante via de exposição humana a As e Cd são através da ingestão de alimentos, tais como, hortaliças, tubérculos, frutos e arroz (que tem destaque especial na absorção de arsênio). Os alimentos processados também podem apresentar concentrações, mesmo que em níveis baixos de As e Cd. As principais fontes de contaminação desses vegetais são pela deposição de As e Cd sobre as superfícies das hortaliças, oriundas das emissões industriais e veiculares; uso de defensivos agrícolas; irrigação com água e, plantio em solos contaminados. Países como Bangladesh e China apresentaram altas concentrações de cádmio e arsênio em diversas matrizes alimentares, devido à poluição das águas e dos solos. Em contrapartida estudos conduzidos no Brasil e em outros países indicaram que a maioria dos vegetais analisados foram considerados satisfatórios para o consumo, uma vez que, os níveis de concentração estavam abaixo dos limites definidos pelo *Codex Alimentarius* e pelas legislações pertinentes. Nesta revisão observou-se o emprego de ácidos (HNO_3 combinado com H_2O_2) em sistema fechado com uso de forno de micro-ondas para o preparo das amostras e as principais técnicas de determinação e quantificação dos elementos foram realizadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS).

Palavras-chave: Cádmio. Arsênio. Alimentos

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Possível mecanismo bioquímico e molecular de indução dos metais, ocasionando estresse oxidativo e danos ao desenvolvimento de plantas superiores.....	15
Figura 2- Diagrama esquemático do ICP-MS	34
Figura 3- Diagrama esquemático do HPLC-ICP-MS.....	35
Figura 4- Diagrama de representação do GF AAS.....	36
Gráfico 1- Número de artigos publicados em inglês até o dia 21 de janeiro de 2021 relacionados aos termos “arsenic AND vegetables” e “cadmium AND vegetables”, nos últimos 5 anos.....	3
Gráfico 2- Técnicas instrumentais adotadas em relação a autores mencionados	36
Quadro 1- Manifestações clínicas da intoxicação por arsênio de acordo com grau de toxicidade	9
Quadro 2- Manifestações clínicas da intoxicação por cádmio de acordo com grau de toxicidade	14
Quadro 3- Efeitos tóxicos gerais de Cd e As em algumas espécies de vegetais.....	14
Quadro 4- Concentrações totais de arsênio e cádmio em diferentes tipos de arroz consumido no Brasil, relatadas na literatura	19
Quadro 5- Concentrações de arsênio e cádmio em arroz consumido pela população de vários países.	21
Quadro 6- Concentração de arsênio e cádmio em produtos brasileiros à base de arroz (BA) e não à base de arroz (NBA)	23
Quadro 7- Concentrações de arsênio e cádmio em hortaliças consumidas pela população de alguns países.....	25
Quadro 8- Concentrações de arsênio e cádmio em frutos consumidos pela população de alguns países.....	27
Quadro 9- Concentrações de arsênio e cádmio em tubérculos consumidos pela população de alguns países.....	29
Quadro 10- Concentrações de arsênio e cádmio em alimentos processados consumidos pela população de alguns países.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores experimentais de LD ₅₀ (dose letal para 50% de uma população) de espécies de As	6
Tabela 2- Limites de arsênio em água superficiais	7
Tabela 3- Limites de arsênio em sedimentos e solo	7
Tabela 4- Limite máximo de arsênio em alguns alimentos	8
Tabela 5- Limite máximo de cádmio em alguns alimentos	12
Tabela 6- Limites de cádmio em solo, água	12
Tabela 7- Limites de arsênio em sedimentos, solo	13

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CTC – Capacidade de troca de cátions
- DMA – Ácido dimetilarsínico
- EFSA – Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos
- ERO – Espécies Reativas de Oxigênio
- FAO – Food Agriculture Organization
- GF AAS – Espectrometria Absorção Atômica em Forno de Grafite
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- i-As – Arsênio inorgânico
- ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
- LD – Limites de Detecção
- MO – Matéria Orgânica
- MMA – Ácido Monometilarsônico
- PDTI – Provisional Tolerable Daily Intake
- PTWI – Provisional Tolerable Weekly Intake
- OMS – Organização Mundial da Saúde
- TMA₃As – Trimetilarsina
- WHO – World Health Organization

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. METODOLOGIA.....	3
3. DESENVOLVIMENTO.....	4
3.1 O Arsênio	4
<i>3.1.1 Distribuição e mobilidade do arsênio nos compartimentos ambientais</i>	<i>5</i>
<i>3.1.2 Toxicidade e legislação pertinente</i>	<i>6</i>
3.2 O Cádmio.....	9
<i>3.2.1 Distribuição e mobilidade do cádmio nos compartimentos ambientais.....</i>	<i>10</i>
<i>3.2.2 Toxicidade e legislação pertinente</i>	<i>11</i>
3.3 Absorção e translocação de cádmio e arsênio em plantas.....	14
3.4 Acumulação de cádmio e arsênio nos seres vivos.....	17
3.5 Estudos de casos	17
<i>3.5.1 Arsênio e Cádmio em alimentos de origem vegetal.....</i>	<i>17</i>
3.5.1.1 Arroz	18
3.5.1.2 Hortaliças	23
3.5.1.3 Frutos	26
3.5.1.4 Tubérculos	28
<i>3.5.2 Arsênio e Cádmio em Alimentos Processados.....</i>	<i>30</i>
<i>3.5.3. Preparo de Amostra de Alimentos para determinação de As e Cd.....</i>	<i>32</i>
<i>3.5.4. Técnicas Instrumentais para Quantificação de As e Cd em alimentos</i>	<i>33</i>
4. CONCLUSÃO.....	37
5. REFERÊNCIAS	38
ANEXOS	53

1 INTRODUÇÃO

Naturalmente, alguns elementos são liberados para o ambiente através de processos pedogenéticos, como intemperismo, porém a ação antrópica tem contribuído para o aumento da deposição desses elementos em diversos compartimentos da biosfera (ARAÚJO; PINTO FILHO, 2010). Alguns metais como, por exemplo, Fe e Zn, são classificados de biogênicos, ou seja, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Outros elementos como o As e Cd são tóxicos, mesmo quando presente em baixas concentrações (FAO/WHO, 1996).

De maneira geral, todos os elementos e seus compostos possuem algum grau de toxicidade que está relacionado com o tempo de exposição e concentração do elemento, quando este ultrapassa os níveis requeridos como nutrientes ou impedem a absorção de outros elementos essenciais, causam diversos efeitos deletérios ao organismo (LEITE; ZAMPIERON, 2012). Como eles são essencialmente não biodegradáveis, acumulam-se nos tecidos do organismo vivo (bioacumulação) e suas concentrações podem aumentar de um nível trófico para o outro ao longo da cadeia alimentar (biomagnificação), representando risco para a saúde ambiental e humana (ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

Devido à sua natureza persistente, os contaminantes inorgânicos permanecem na camada arável do solo por longos períodos e tornam-se disponíveis para as plantas que os absorvem pelas raízes, sem distinção de essencialidade, e os translocam para as partes aéreas, sementes e grãos, desenvolvendo efeitos tóxicos que provocam estresse oxidativo, desequilíbrio na homeostase de metais essenciais, danos a biomoléculas, efeitos no desenvolvimento do vegetal e consequentemente desordens fisiológicas e patológicas na população que consomem esses vegetais (KABATA-PENDIAS, 2001; NAWAB *et al.*, 2018).

Estudos demonstram que a ingestão de alimentos é uma das principais vias de exposição aos elementos nocivos para os humanos. O consumo excessivo por longo tempo pode resultar em sérios riscos à saúde e induzir diversas doenças (MA *et al.*, 2017). Entre esses elementos destacam-se o arsênio (As) e o cádmio (Cd) que são tóxicos e podem ser encontrados em diversos gêneros alimentícios (REHMAN *et al.*, 2016; REHMAN *et al.*, 2017).

Devido aos inúmeros efeitos adversos que estes contaminantes podem provocar à saúde humana são necessários estudos e monitoramento especial em alimentos. A *Food Agriculture Organization* (FAO) juntamente com a Organização Mundial da Saúde (OMS) visam o estabelecimento de limites máximos e estratégias de gerenciamento através da

Comissão do *Codex Alimentarius* (FAO/WHO, 2021). Além das recomendações internacionais, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece os limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos (BRASIL, 2013) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe de critérios e valores para a qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento desse recurso (BRASIL, 2009).

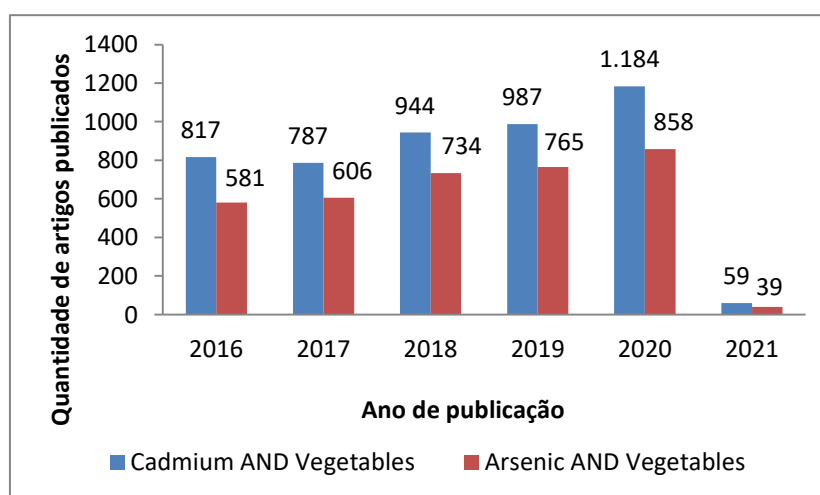
Dado o contexto de elevada toxicidade e concentrações consideráveis desses elementos na base alimentar da população, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre a presença e os níveis encontrados de cádmio e arsênio em alimentos vegetais *in natura* e processados.

2 METODOLOGIA

Inicialmente foi realizada uma pesquisa bibliográfica a fim de verificar os principais contaminantes inorgânicos presentes em hortaliças que são potencialmente danosos à saúde humana. Devido às características toxicológicas e a presença em diferentes níveis tróficos, a revisão bibliográfica foi direcionada para os elementos arsênio e cádmio.

Posteriormente realizou-se uma pesquisa mais específica na base de busca Web of Science através do acesso CAFe (Comunidade Acadêmica Federada) via Portal de Periódicos Capes combinando os descritores: “arsenic AND vegetables” e outra busca com os descritores “cadmium AND vegetables”, buscando apenas por artigos em inglês, com o total de 3583 (três mil quinhentos e oitenta e três) resultados para o primeiro e 4778 (quatro mil setecentos e setenta e oito) para o segundo item. O número de publicações dos últimos 5 anos foi plotado no Gráfico 1.

Gráfico 1- Número de artigos publicados em inglês até o dia 21 de janeiro de 2021 relacionados aos termos “arsenic AND vegetables” e “cadmium AND vegetables”, nos últimos 5 anos.



Fonte: *Web of Science*. Gráfico plotado pela autora através do Excel.

Posteriormente realizou-se uma pesquisa mais específica na base de busca *Web of Science* através do acesso CAFe (Comunidade Acadêmica Federada) via Portal de Periódicos Capes combinando os descritores: “*arsenic AND vegetables*” e outra busca com os descritores “*cadmium AND vegetables*”.

As legislações e recomendações foram pesquisadas em sites governamentais e intergovernamental. Informações gerais sobre os metais, absorção e translocação dos elementos pelos vegetais foram utilizadas as ferramentas de busca pelos sites Portal de Periódicos Capes e Google Scholar, utilizando os descritores: “*cadmium*”, “*arsenic*”, “*absorption*”, “*translocation*”, “*vegetables*”, “*foods*”, “*toxicity*”, “*mobility*”, “*rice*”, “*processed foods*”, “*bioaccumulation*”, “*bioconcentration*”, “*biomagnification*”, além das combinações desses termos em português e inglês.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 O Arsênio

O arsênio (As), elemento químico de número atômico 33, está localizado na família 15 da tabela periódica e é considerado o 20º elemento mais abundante na crosta terrestre, estando presente em mais de 200 minerais em sua maioria associado a cobre, níquel, chumbo, enxofre, sendo a arsenopirita o mineral mais abundante (MANDAL; SUZUKI, 2002; ROY, 2015).

As formas químicas mais comuns são arsenato (As^{+5}), arsenito (As^{3+}), arsênio elementar (As°) e a arsina (As^{3-}). As espécies com estados de oxidação 0 e -3 existem somente em condições extremamente redutoras, enquanto que os estados +3 e +5 ocorrem em ambientes oxigenados ou fracamente redutores. Sua aparência depende do estado alotrópico em que se encontra podendo ser cinza metálico, amarelo ou negro. A forma cinza, romboédrica, é a mais estável em condições ambientais (AKTER, *et al.*; 2005).

Desde o seu isolamento em 1250 por Albertus Magnus, este elemento tem sido bastante estudado e é centro de controvérsias na história humana. Possui um trágico histórico relacionado a envenenamentos homicidas e suicidas, mas também foi usado em fins medicinais para uma série de enfermidades. Após décadas de abandono do seu uso farmacêutico, o arsênio ressurgiu em pleno século XXI com seu trióxido sendo empregado no tratamento da leucemia promielocítica aguda (GONTIJO; BITTENCOURT, 2005; KULIK-KUPKA, 2016).

No passado, os compostos de arsênio foram largamente usados na agricultura e silvicultura, porém, atualmente somente compostos orgânicos, como o ácido cacodílico, o metilarsenato dissódico e o metilarsenato monossódico ainda são usados como pesticidas. O uso de compostos de arsênio de origem inorgânica foi banido como defensivos agrícolas. O As possui outras aplicações, podendo-se destacar: produção de vidro; aditivo na fabricação

de ligas não ferrosas; indústria de microeletrônicos e semicondutores; preservativo de madeira e couro entre outros (SANTOS, 2015).

3.1.1 Distribuição e mobilidade do arsênio nos compartimentos ambientais

A introdução do arsênio no meio ambiente é proveniente de várias fontes, podendo ser de origem natural ou antropogênica. As fontes naturais abrangem o intemperismo, fenômenos geotermiais e vulcânicos (MANDAL; SUZUKI, 2002). As fontes antropogênicas incluem a queima de combustíveis fósseis, a utilização em pesticidas, queima de carvão, atividades relacionadas à imunização da madeira e principalmente rejeitos gerados nas minerações e atividades de refino dos metais não ferrosos (PATAÇA; BORTOLETO; BUENO, 2005).

Geralmente, o arsênio e seus compostos ocorrem no solo, na água e no ar em quantidades traços, porém, as concentrações podem aumentar em determinadas regiões, devido às atividades humanas e características intrínsecas ao ambiente. A dinâmica e distribuição do As nesses compartimentos são apresentadas a seguir:

Arsênio no sistema aquático: A presença de As em águas naturais depende das características hidrológicas, geológicas e o grau de poluição do local. As espécies predominantes são as inorgânicas, encontradas na forma de oxiânions de arsenito (As (III)) e arsenato (As (V)), os compostos orgânicos são mais abundantes em ambientes marinhos, mas podem ocorrer em água doce devido às atividades industriais e biológicas. As formas orgânicas são derivadas de oxiácidos solúveis em água, os quais são excretados pelo o organismo após a metilação biológica no ambiente, processo que envolve a substituição de grupo(s) OH do ácido por grupo(s) CH₃. As características do aquífero (pH e potencial redox) e suas interações com o meio tem um importante papel no controle da mobilidade/retenção do As dentro desse compartimento (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002; BAIRD; CANN, 2011).

Arsênio no solo: Os estados de oxidação e as espécies químicas encontradas nesse compartimento são influenciadas pela ocorrência de Fe, Mn, Al e Ca, potencial redox, pH, textura do solo e atividades microbianas. Em ambientes oxidantes, predomina a presença de arsenatos, que são estáveis e em baixos valores de pH são sorvidos por argilas, óxidos/hidróxidos (de Fe e Mn) e matéria orgânica (M.O), diminuindo sua mobilidade em solos ácidos. Porém, em condições redutoras e solos inundados, a mobilidade do As aumenta devido à presença do arsenito, que é mais solúvel que o As(V). Os compostos inorgânicos de

arsênio podem ser metilados por microrganismos, gerando ácido monometilarsônico (MMA), trimetilarsina (TMA₃O) e ácido dimetilarsínico (DMA) (MANDAL; SUZUKI, 2002).

Arsênio no ar: Nesse ambiente, normalmente o As está adsorvido no material particulado, que são transportados pelas correntes de ar até retornarem à superfície aquática ou terrestre, seu tempo de permanência na atmosfera é de 7 a 9 dias, podendo ser transportado por milhares de quilômetros (ATSDR, 2007). As espécies químicas predominantes nesse meio são uma mistura de arsenito e arsenato, a arsina pode ser liberada para esse compartimento através da ação microbiana (MANDAL; SUZUKI, 2002).

Arsênio nos organismos vivos: O As e o fósforo (P) possuem similaridade química e, conseqüentemente, podem competir pelos mesmos sítios reativos dos organismos, o As tem sido reportado como substituto do P em grupos fosfato de DNA. A acumulação do As nos tecidos vivos é dependente da forma do elemento, concentração, tempo de exposição e características dos seres vivos, sejam terrestres ou aquáticos (PATRA *et al.*, 2004).

3.1.2 Toxicidade e legislação pertinente

A toxicidade do arsênio é dependente de vários fatores, entre eles estão: os estados de oxidação; a natureza química dos substituintes nos compostos de As; o grau de concentração e de exposição e as taxas de absorção/eliminação na célula. Por isso existe um interesse em determinar as diferentes espécies de As. Segundo alguns autores a ordem decrescente de toxicidade dos compostos mais importantes de arsênio, é a seguinte: arsina (-3) > arsênio inorgânico(+3) > arsênio orgânico (+3) > arsênio inorgânico (+5) > compostos orgânicos pentavalentes (+5) > arsênio elementar (JOMOVA, 2011; RHODES, 2010). A Tabela 1 relaciona valores de dose letal de alguns compostos para humanos.

Tabela 1- Valores experimentais de LD₅₀ (dose letal para 50% de uma população) de espécies de As

<i>Espécies de Arsênio</i>	<i>LD₅₀ (mg kg⁻¹)</i>
<i>Trióxido de arsênio</i>	<i><5,0 mg kg⁻¹</i>
<i>MMA</i>	<i>50 mg kg⁻¹</i>
<i>DMA</i>	<i>500 mg kg⁻¹</i>

Fonte: Adaptado de RHODES, 2010.

Diferentemente de outros elementos, a maioria dos compostos orgânicos de As são aproximadamente 100 vezes menos tóxicos que os inorgânicos. Entre os inorgânicos o As (III) é 60 vezes mais tóxico do que o As (V). No entanto, o arsenato é o composto mais encontrado no ambiente, principalmente, nas águas superficiais (JOMOVA, 2011).

A absorção de arsênio pela população pode ocorrer por todas as vias, mas a oral é a principal (80-90%), devido à sua presença em águas contaminadas e em alimentos (MA *et al.*, 2017). A exposição por inalação ocorre, predominantemente, de forma ocupacional, principalmente em trabalhadores de fundição de Zn, Cu, Pb e refinarias (IARC, 2012), em situação não-ocupacional, a inalação contribui com menos de 1% da dose total de As que a população está ambientalmente exposta (ATSDR 2007). Devido aos inúmeros relatos de problemas de saúde associados à exposição ao arsênio, WHO (2001) determinou a concentração máxima de As no ar ($1,5 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$), mesmo valor adotado por autoridades brasileiras, nas Tabelas 2 e 3 estão expostos os limites do elemento para os demais compartimentos.

Tabela 2- Limites de arsênio em água superficiais

Águas doces	Limites	Águas salinas	Limites	Águas salobras	Limites
<i>Classes 1 e 2</i>	0,01 mg L ⁻¹	<i>Classe 1</i>	0,01 mg L ⁻¹	<i>Classe 1</i>	0,01 mg L ⁻¹
<i>Classe 1 (pesca)</i>	0,14 µg L ⁻¹	<i>Classe 1 (pesca)</i>	0,14 µg L ⁻¹	<i>Classe 1 (pesca)</i>	0,14 µg L ⁻¹
<i>Classe 3</i>	0,033 mg L ⁻¹	<i>Classe 2</i>	0,069 mg L ⁻¹	<i>Classe 2</i>	0,069 mg L ⁻¹

Fonte: BRASIL, 2005

Tabela 3- Limites de arsênio em sedimentos e solo

Sedimentos (mg kg ⁻¹) ^[1]		Solo (mg kg ⁻¹) ^[2]		
Nível 1	Nível 2	Agrícola	Residencial	Industrial
5,9	17	35	55	150

Fonte: BRASIL, 2012^[1]; BRASIL, 2009^[2]

Devido a fatores como a dieta humana, a exposição ocupacional e ambiental, a média de consumo diário de arsênio por um adulto pode variar no intervalo entre 0,025 a 0,033 mg kg⁻¹ dia⁻¹ (WHO, 2001). Os alimentos apresentam uma fonte adicional de exposição ao arsênio, uma vez que, as plantações podem ser irrigadas com águas contaminadas e/ou cultivadas em solos contaminados, além do uso de defensivos agrícolas

contendo este elemento. Na Tabela 4 estão os limites máximos de arsênio para algumas classes de alimentos definidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Tabela 4- Limite máximo de arsênio em alguns alimentos

Categoria	Limite máximo (mg kg⁻¹)
Óleos/Gorduras comestíveis de origem vegetal/ animal	0,10
Açúcares	0,10
Mel	0,30
Balas, Caramelos e similares	0,10
Chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau	0,20
Sucos e néctares de frutas	0,10
Trigo e seus derivados exceto óleo	0,20
Arroz e seus derivados exceto óleo	0,30
Hortaliças de folha e ervas aromáticas frescas	0,30
Hortaliças leguminosas	0,10
Raízes e tubérculos	0,20
Sorvetes	0,10
Ovos e produtos de ovos	0,50
Peixes e crustáceos	1,00
Carnes de bovinos, ovinos, suínos, caprinos e aves de curral, derivados embutidos e empanados.	0,50
Creme de leite, Leite condensado e doce de leite	0,1
Café solúvel em pó ou granulado	0,50
Vinho	0,20 mg L ⁻¹
Bebidas alcoólicas fermentadas e fermento-destilladas, exceto vinho	0,10 mg L ⁻¹

Fonte: Adaptado, BRASIL, 2013

O Arsênio inorgânico é bem absorvido pelo organismo humano, porém, nem todas as formas químicas passam para a circulação sanguínea, como por exemplo, os sulfetos. Após a absorção, o As se liga à hemoglobina, aos leucócitos e às proteínas plasmáticas. Em um período de aproximadamente 24 horas, o arsênio desaparece da circulação, sendo redistribuído pelo corpo, passando pelo fígado, que é o principal sítio de metilação do As. Este processo envolve a transformação de As inorgânico em moléculas orgânicas, sendo essas menos reativas aos tecidos, facilitando o processo de eliminação por excreção renal. Porém, uma parte do que foi absorvido vai agir nos tecidos sem transformação. A excreção de arsênio pelo corpo é predominante por via urinária (70%), no entanto, ele pode se ligar à queratina do cabelo e das unhas (HUGHES, 2002).

O contato com o arsênio pode ocasionar três tipos de intoxicação: aguda, subaguda e crônica. Na intoxicação aguda, os sintomas surgem rapidamente, algumas horas após a exposição e por curto período, podendo ocorrer de forma leve, moderada ou grave, a depender da quantidade absorvida. No tipo subaguda ocorre por exposição moderada ou pequena e tem

aparecimento mais lento, os sintomas são subjetivos e vagos. A intoxicação crônica caracteriza-se por surgimento tardio, após meses ou anos, acarretando danos muitas vezes irreversíveis. O Quadro 1 apresenta alguns problemas de saúde relacionados à intoxicação por As.

Quadro 1- Manifestações clínicas da intoxicação por arsênio de acordo com grau de toxicidade

Grau de intoxicação	Manifestações Clínicas
Toxicidade aguda (10 min a várias horas de exposição)	<u>Gastrointestinal:</u> náusea; vômito; diarreia semelhante à cólera. <u>Cardiovascular:</u> hipotensão; taquicardia; arritmias, incluindo torsade de pointes; isquemia miocárdica secundária. <u>Pulmonar:</u> síndrome do desconforto respiratório renal. <u>Renal:</u> insuficiência renal aguda. <u>Neurológica central:</u> encefalopatia
Toxicidade subaguda (1 a 3 semanas após exposição aguda ou com exposição crônica)	<u>Neurológica central:</u> cefaleia; confusão; delírio; alterações de personalidade. <u>Neurológica periférica:</u> neuropatia sensório-motora. <u>Cardiovascular:</u> prolongamento do intervalo QT. <u>Pulmonar:</u> tosse; infiltrados alveolares. <u>Dermatológica:</u> erupção cutânea; alopecia; linhas de Mees.
Toxicidade crônica (exposição ocupacional ou ambiental de baixo nível)	<u>Dermatológica:</u> hiperpigmentação; ceratoses; doença de Bowen; carcinoma basocelular e epidermoide. hiperqueratose <u>Cardiovascular:</u> hipertensão; doença arterial periférica. <u>Endócrina:</u> diabetes melito. <u>Oncológica:</u> Câncer de pulmão, de pele; bexiga e próstata, angiossarcoma hepático e leucemia

Fonte: Adaptado de NETO, 2018

3.2 O Cádmiio

O cádmio (Cd), elemento químico de número atômico 48, pertence a família 12 da tabela periódica, foi descoberto pelo químico Friedrich Strohmeyer em 1817, seu nome foi atribuído por ter sido extraído da cadmia. O principal mineral é a greenockita, que se encontra associada a minérios de zinco, especialmente a esfalerita e galena. O Cd é um elemento de baixa concentração ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) na crosta terrestre (LALOR, 2008).

A forma química mais estável é a espécie divalente (Cd^{+2}), geralmente, os compostos formados por essa espécie apresentam propriedades semelhantes aos compostos de zinco. Halogenetos e nitratos de Cd^{+2} são solúveis em água, enquanto o hidróxido é insolúvel. Quando o Cd está associado à moléculas orgânicas ou sais, os compostos formados são considerados inorgânicos. Normalmente, compostos orgânicos de Cd não são identificados na natureza (EFSA, 2009; FAIRBROTHER *et al.*, 2007).

Geralmente, o cádmio é obtido como subproduto da refinação do zinco e outros minérios. Cerca de 45- 60% da produção anual de Cd é destinada à galvanoplastia. Porém, processos como a fabricação de ligas, varetas para soldagens, baterias Ni-Cd, indústria têxtil, estabilizadores de PVC, entre outros também têm importante participação na utilização deste metal (ALBERTINI, 2007).

3.2.1 Distribuição e mobilidade do cádmio nos compartimentos ambientais

A ocorrência de cádmio no meio ambiente é proveniente de fontes naturais e fontes antrópicas. As fontes naturais abrangem emissões vulcânicas e intemperismo de rochas. As fontes antrópicas ocorrem devido à mineração de metais não ferrosos, fundição de metais, combustão de carvão, fabricação de fertilizantes fosfatados, uso de tubulações de polietileno, entre outras (EFSA, 2009).

A poluição ambiental por cádmio tem aumentado rapidamente, devido às necessidades crescentes da indústria. Diferentemente de outros metais, o Cd tem sido utilizado em larga escala somente nos últimos dois séculos (OLIVEIRA, 2002). Mesmo com sua aplicação industrial relativamente recente, existem muitos casos de contaminação em todos os compartimentos ambientais (solo, água e ar), porém suas concentrações podem variar devido às atividades antropogênicas e as características ambientais e do elemento. A distribuição e mobilidade do Cd estão descritas a seguir:

Cádmio no ambiente aquático: Em águas superficiais e subterrâneas, o cádmio pode existir como íons livres, ou como complexos iônicos com outras substâncias. No ambiente de baixa salinidade, as espécies predominantes são Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, em contrapartida, com a salinidade aumenta o grau de complexação com o cloreto. O Cd^{2+} é facilmente absorvido pelos organismos aquáticos (EFSA, 2009).

Cádmio no ar: As pressões de vapor dos compostos de cádmio são desprezíveis, porém estes estão presentes na atmosfera, como partículas em suspensão que podem ter

tamanhos <10 μ m. O óxido de cádmio é a principal espécie química encontrada nesse ambiente, outras como sais e cloretos de cádmio, estão em menores concentrações. A remoção desse contaminante da atmosfera ocorre por deposição e precipitação (EFSA, 2009).

Cádmio no solo: A mobilidade do Cd no solo é menor quando comparado aos outros ambientes. Os principais fatores que afetam sua disponibilidade são: especiação; pH; teor de matéria orgânica (MO); argilominerais e outros. A adsorção de Cd pode ocorrer nas superfícies negativas dos minerais e da matéria orgânica, dessa maneira o Cd encontra-se disponível para as plantas, devido ao equilíbrio com a solução do solo, em contrapartida o cádmio pode ser adsorvido quimicamente ou especificamente, tornando-o quase indisponível. Após a retenção do Cd, suas concentrações podem aumentar rapidamente se as fontes antropogênicas não cessarem (EFSA, 2009; MEURER, 2017).

3.2.2 Toxicidade e legislação pertinente

A absorção de cádmio inorgânico pelo organismo humano é dependente da concentração da espécie, da exposição (tempo e frequência) e das características do indivíduo (idade, estado nutricional, etc). Estudos demonstram que a exposição concomitante a outros minerais, principalmente, ácido ascórbico, zinco, ferro, cálcio, cobre, entre outros influenciam na taxa de absorção de Cd e toxicidade. Exemplo disso são os relatos de autores que observaram que a absorção de Cd aumenta quando existe deficiência de ferro e cálcio, outras pesquisas apontam que o ácido fítico forma complexos e pode inibir a absorção, ao contrário da fitase microbiana. (VAHTER *et al.*, 2002; ZACHARIAS *et al.*, 2001).

A taxa de absorção de cádmio através da inalação é de aproximadamente 10-50%, ocorrendo principalmente em exposições ocupacionais, porém, grandes diferenças entre os níveis de Cd no sangue de fumante e não fumante ressaltam a relevância da absorção respiratória. Estudos sugerem que uma fração de cádmio é depositada nos pulmões, devido ao fato de que indivíduos que cessaram o hábito do tabagismo exalem através da respiração concentrações baixas do elemento (MUTTI *et al.*, 2006; NORDBERG *et al.*, 2007).

A assimilação de Cd também pode ocorrer através da ingestão de água e alimentos contaminados, cerca de 5-10% do Cd ingerido é absorvido. MUNÕZ *et al.* (2005) relatam que cerca de 30% da ingestão de Cd pela alimentação ocorre devido ao consumo de produtos de origem animal, enquanto os vegetais fornecem aproximadamente 70% da ingestão total de

Cd. Na Tabela 5 estão expostos os limites máximos de cádmio para algumas classes de alimentos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Tabela 5 - Limite máximo permitido de cádmio em alguns alimentos

Categoria	Limite máximo (mg kg⁻¹)
Mel	0,10
Chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau	0,20
Cereais e produtos de e a base de cereais, excluídos trigo, arroz e seus produtos derivados e óleos	0,10
Trigo e seus derivados exceto óleo	0,20
Arroz e seus derivados exceto óleo	0,40
Soja em grãos	0,2
Hortaliças de folha (incluídas as <i>Brassicas</i> de folhas soltas) e ervas aromáticas frescas	0,20
Hortaliças leguminosas	0,10
Legumes (sementes secas das leguminosas) exceto soja	0,10
Raízes e tubérculos	0,10
Café torrado em grãos e pó	0,10
Carnes de bovinos, ovinos, suínos, caprinos e aves de curral, derivados crus, congelados ou refrigerados, embutidos e empanados crus	0,05
Sorvetes a base de frutas	0,05
Vinho	0,01 mg L ⁻¹
Bebidas alcoólicas fermentadas e fermento-destilladas, exceto vinho	0,02 mg L ⁻¹
Sucos e néctares de frutas	0,05 mg L ⁻¹

Fonte: Adaptado, BRASIL, 2013

A contaminação dos alimentos ocorre por meio da presença de contaminantes na solução do solo e/ou nas águas de abastecimento. Visando minimizar os prejuízos causados pelo cádmio, estabeleceu-se limites (Tabela 6 e Tabela 7) para a sua presença em compartimentos ambientais.

Tabela 6 - Limites de cádmio em águas superficiais

Águas doces	Limites	Águas salinas	Limites	Águas salobras	Limites
<i>Classes 1 e 2</i>	0,001 mg L ⁻¹	<i>Classe 1</i>	0,005 mg L ⁻¹	<i>Classe 1</i>	0,005 mg L ⁻¹
<i>Classe 3</i>	0,01 mg L ⁻¹	<i>Classe 2</i>	0,04 mg L ⁻¹	<i>Classe 2</i>	0,04 mg L ⁻¹

Fonte : BRASIL, 2005

Tabela 7 - Limites de arsênio em sedimentos e solo

Sedimentos (mg kg ⁻¹) ^[1]		Solo (mg kg ⁻¹) ^[2]		
Nível 1	Nível 2	Agrícola	Residencial	Industrial
0,6	3,5	3	8	20

Fonte: BRASIL, 2012 ^[1]; BRASIL, 2009^[2]

Devido à exposição ocupacional e ambiental e os efeitos deletérios (Quadro 2) ocasionados pelo contato direto ou indireto com o cádmio, a FAO/WHO (2011) determinou um provisório de ingestão semanal tolerável, o PTWI (*Provisional Tolerable Weekly Intake*), de 400–500 µg ou 7 µg kg⁻¹ de massa corpórea, assumindo uma pessoa de 60kg. A dose letal estimada para o cádmio inorgânico é de 1µg g⁻¹ de massa.

Após a absorção do cádmio pelo trato gastrointestinal ou pelos pulmões, ele é distribuído pelo organismo, sendo encontrado em células sanguíneas ligado a proteínas do soro plasmático, glicoproteínas, metaloproteínas ou outras moléculas ricas em grupos SH.O Cd acumula-se primeiramente no fígado e, posteriormente desloca-se para os rins e ossos, devido a lenta eliminação permanece no organismo por um período em torno de 100 dias a até 12 anos (NORDBERG *et al.*, 2007)

A exposição crônica do ser humano a baixos níveis de Cd é inibida pela metalotionina (MTs), proteína rica em grupos sulfidril que pode complexar quase todo Cd ingerido e eliminá-lo na urina, porém se a quantidade consumida for superior à capacidade das MTs de complexar, o metal é acumulado nos rins e fígado (BAIRD, 1995).

A exposição ao Cd ocasiona diversos efeitos deletérios ao organismo, alguns problemas de saúde estão descritos no Quadro 2. A doença Itai-Itai, que se desenvolveu na bacia do rio Jinzu no Japão, devido à contaminação industrial, é a forma mais grave de envenenamento por cádmio, ela é caracterizada por atingir os rins e ossos, causando fraturas e fortes dores nas pernas, costas e articulações (NORDBERG, 2007).

Quadro 2- Manifestações clínicas da intoxicação por cádmio de acordo com grau de toxicidade

Grau de intoxicação	Manifestações Clínicas
Toxicidade aguda (Após algumas horas de exposição)	<u>Após 4 horas:</u> irritação nos olhos, nariz e garganta; tosse; dispneia; fraqueza; náuseas; vômitos; cólicas abdominais; diarreia, <u>Após três dias:</u> edema agudo de pulmão.
Toxicidade crônica (Anos após a exposição)	Problemas respiratórios; cáries; anorexia; fadiga; anemia; proteinúria e dano tubular renal; osteomalácia; osteoporose; câncer nos rins, trato urinário, fígado, estômago e câncer

Fonte: Adaptado FERNANDES; MAINIER, 2014; FAO/ WHO. 2011

3.3 Absorção e translocação de cádmio e arsênio em plantas

Os vegetais absorvem pelas raízes os elementos químicos presentes na solução do solo, sem distinção de essencialidade, e quando absorvidos em excesso podem ser translocados para as partes aéreas das plantas, sementes e grãos, desenvolvendo diversos efeitos tóxicos (KABATA-PENDIAS, 2001). O Quadro 3 elenca alguns sintomas de toxicidade causados pelo arsênio e cádmio em culturas sensíveis.

Quadro 03- Efeitos tóxicos gerais de Cd e As em algumas espécies de vegetais.

Metais	Limite tóxico vegetal (base seca)	Cultura de vegetal sensível	Toxicidade vegetal
Arsênio	5-20 mg kg ⁻¹	Cebola, espinafre, pepinos, damascos, pêssegos, arroz, hortaliças	Manchas amareladas/ necróticas em folhas velhas; Escurecimento das raízes; Perfilhamento deprimido; Murchamento de folhas novas
Cádmio	5-30 ppm	Leguminosas (feijão, soja), espinafre, rabanete, cenoura e aveia, arroz, hortaliças	Clorose nas folhas mais jovens;; caules finos; clorose; folhas encarquilhadas e enroladas, murchamento; redução no crescimento de raízes, topos e número de perfilhos (em arroz)

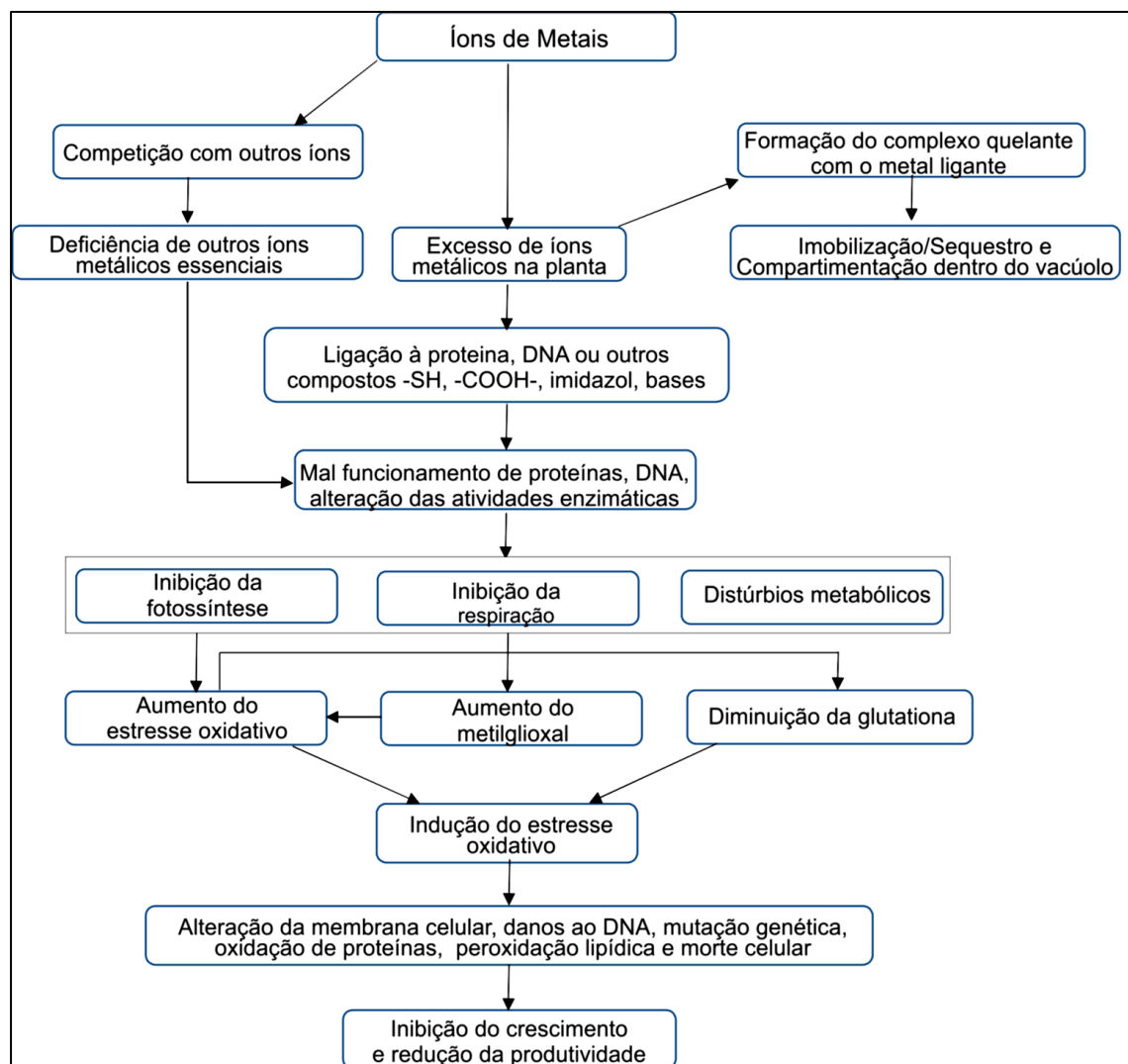
Fonte: KABATA-PENDIAS, 2001

Para ocasionar os efeitos deletérios mencionados no Quadro 3, os metais precisam ser translocados para as partes aéreas das plantas. Porém, alguns autores relatam que os

elementos podem ser acumulados em maiores proporções nas raízes, devido à atração desses cátions pelas cargas negativas resultantes da dissociação dos grupos carboxílicos dos ácidos galacturônico e glucurônico da parede celular dos tecidos radiculares (CTC radicular). Além, disso, os metais precisam superar as barreiras da epiderme e do córtex da raiz, para finalmente, serem translocados via floema para as partes superiores (SEREGIN *et al.*, 2004).

A acumulação e a translocação dos metais nas plantas envolvem um processo complexo. De maneira geral, o provável mecanismo bioquímico e molecular que ocorre entre os elementos e as plantas pode ser caracterizado em relação a alguns processos básicos que foram abordados por Hossain *et al.*, (2012) na Figura 1.

Figura 1: Possível mecanismo bioquímico e molecular de indução dos metais, ocasionando estresse oxidativo e danos ao desenvolvimento de plantas superiores.



Adaptado de: SILVA; SANTOS; SOUZA, 2015

Um dos primeiros danos fisiológicos causados pelos metais é a inativação de diversas enzimas, acarretando na inibição de funções de algumas proteínas e rompimento de sua estrutura ou deslocamento de um elemento essencial que acarretará em sintomas de deficiência para o vegetal. O processo de fotossíntese das plantas expostas a contaminação por metais também é comprometida, pois estes elementos podem diminuir o nível de clorofila e carotenóides, devido ao mau funcionamento das enzimas responsáveis pela biossíntese destes pigmentos (RODRIGUES *et al.*, 2016).

O excesso dos metais nos vegetais pode levar à formação de radicais livres e espécies reativas de oxigênio (ERO), como hidroxila, ânion superóxido e peróxido de hidrogênio, que em níveis elevados geram desequilíbrio e consequentemente o estresse. As EROs danificam as membranas celulares, ácidos nucleicos e pigmentos do cloroplasto (RODRIGUES *et al.*, 2016).

Os vegetais podem manifestar diferentes mecanismos de tolerância, dependendo de suas características, podendo se tornar sensíveis, exibindo sintomas de toxicidade, ou tolerantes desenvolvendo mecanismos que evitem os efeitos deletérios desses elementos. As plantas sensíveis podem ser usadas como bioindicadoras de ambientes contaminados. As tolerantes são conhecidas como hiperacumuladoras, por serem capazes de absorver níveis elevados de metais em sua biomassa, que seriam tóxicos a outras espécies cultivadas sob condições idênticas, podem ser utilizadas em processos de fitorremediação. Essas costumam ter baixa biomassa, pois utilizam mais energia nos mecanismos necessários para se adaptar às altas concentrações de metais nos tecidos (RODRIGUES *et al.*, 2016; SOUZA *et al.* 2011; MIAO, 2012; KABATA-PENDIAS, 2001).

Em algumas espécies de plantas, os metais podem ser armazenados nos componentes celulares ou nas membranas e afetar sua composição química sem causar sinais de estresses ou sintomas de toxicidade. Podendo acarretar o esgotamento dos componentes nutricionais importantes como vitaminas, proteínas e lipídeos e ocasionar desordens fisiológicas e patológicas nas populações que consomem esses alimentos. Dessa forma, é importante saber em qual parte da planta se encontra o elemento, como medida de proteção alimentar (KHAN *et al.* 2015)

3.4 Acumulação de cádmio e arsênio nos seres vivos

Uma vez absorvidos pelos organismos, os elementos tóxicos geralmente são retidos por proteínas e transportados pelo sangue até os tecidos, onde são estocados ou biotransformados. A acumulação desses elementos pode ser definida por três processos: bioacumulação, bioconcentração e biomagnificação (VOIGT, 2015).

A bioacumulação é um processo baseado na velocidade de retenção *versus* a velocidade de eliminação de uma substância por indivíduos de um mesmo nível trófico na cadeia alimentar. A absorção de arsênio e cádmio ocorre através de todas as vias de exposições presente no ambiente, sejam elas respiração, dieta e contato cutâneo, a eliminação pode ocorrer através das fezes, urina, trocas respiratórias, biotransformações metabólicas e diluição (ARNOT; GOBAS, 2006).

Diferentemente da bioacumulação, a bioconcentração consiste na absorção de metais através da superfície dérmica e respiratória, excluindo a via de alimentação. Esse processo é quantificado como a razão entre a concentração da substância medida no organismo e a concentração desta no meio ambiente em que o indivíduo está inserido (ARNOT; GOBAS, 2006; DEFOREST; BRIX; ADAMS, 2007).

Através da biomagnificação, as concentrações dos contaminantes aumentam progressivamente ao longo da cadeia alimentar, alcançando níveis elevados nos organismos que ocupam o topo da cadeia trófica (VOIGT, 2015). É quantificado como a razão entre concentração da substância no tecido de um organismo e a concentração da substância no alimento (DEFOREST; BRIX; ADAMS, 2007).

3.5 Estudos de casos

3.5.1 *Arsênio e Cádmio em alimentos de origem vegetal*

As leguminosas, as hortaliças e os cereais apresentam grande importância econômica e social para diversos países. Fazem parte da nutrição da população e geram empregos de forma direta e indireta. Os vegetais são fontes de carboidratos, vitaminas, minerais, proteínas, fibras, fitoquímicos e moléculas bioativas. O consumo desses alimentos fornecem nutrientes essenciais, mas, também, é uma importante via de exposição humana a elementos nocivos. (CORGUINHA *et al.*, 2015).

A ingestão diária de arsênio e cádmio pode ser calculada multiplicando o consumo médio diário (dados estatísticos em anexo, fornecidos pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística)) *versus* a concentração de As e Cd nos alimentos que estão definidos nos estudos de caso a seguir.

3.5.1.1 Arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos cereais mais consumidos no mundo e o principal produto alimentício da dieta da população mundial. Este cereal é uma importante fonte de nutrientes para bilhões de pessoas (MATAVELI *et al.*,2016). O consumo médio *per capita* de arroz no Brasil é de 131,4 g dia⁻¹, sendo predominante a comercialização de arroz polido (IBGE, 2020). Devido ao fato de ser um alimento básico, é uma fonte relevante de exposição humana a cádmio e arsênio. A ingestão diária total de As pelos brasileiros em consequência dessa alimentação representa aproximadamente 14% do PDTI (*Provisional Tolerable Daily Intake*) (BATISTA *et al.* 2011). No Quadro 4 são salientadas as concentrações de arsênio e cádmio encontradas para os principais tipos de arroz consumidos no Brasil descritas na literatura.

Concentrações consideráveis de elementos tóxicos são encontradas no arroz, quando comparado a outros cereais, como trigo e cevada. Isso ocorre devido ao fato do arroz ser cultivado em áreas predominantemente alagadas ou úmidas. Condição que favorece a transferência de cádmio e arsênio do solo para as plantas. O arsenito é uma das formas mais tóxica de As, possui alta solubilidade em água e mobilidade no solo, conseqüentemente é eficientemente absorvido pelas raízes do arroz, chegando aos grãos (BATISTA *et al.* 2011). Dentre os alimentos, apenas os peixes e frutos do mar possuem concentrações de As superior ao do arroz. No entanto, o As encontrado no arroz ocorre, principalmente, como espécies de arsênio inorgânico, que são mais tóxicas do que as espécies orgânicas que ocorrem em peixes e frutos do mar (MATAVELI *et al.*,2016).

Quadro 4- Concentrações totais de arsênio e cádmio em diferentes tipos de arroz consumido no Brasil, relatadas na literatura

Concentração de elemento em diferentes tipos de arroz (mg kg ⁻¹)						
Elemento	Polido	Integral/ castanho	Parboilizado	Técnica instrumental	Estado de origem das amostras	Referência
As Cd	0.144 <0.040	0.272 <0.040	0,071 <0.040	ICP-MS	Ceará, Espírito Santo, Goiás, Paraíba, Rio Grande do Sul, Rondônia e São Paulo	MATAVELI <i>et al.</i> , 2016
Cd As	0.0078 <0.0898	0.0160 <0.0898	0.0109 <0.0898	GF AAS	-	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2016
As Cd	0,106–0,233 0,015–0,023	0,189–0,393 0,012–0,027	- -	ICP-MS	Rio Grande do Sul	POLETTI <i>et al.</i> , 2014
As	0,212	-	-	HPLC- HG- AFS	Minas Gerais	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2017
As	0,223	0,348	0,215	HPLC-ICP-MS	Goiás, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo.	BATISTA <i>et al.</i> , 2011
As	0.163	0.133	0.168	HG-AAS	Rio Grande do Sul	CERVEIRA <i>et al.</i> , 2015

Fonte: Autoria própria

Alguns autores, citados no Quadro 4, relatam que o arroz analisado é produzido e embalado no Brasil. Porém não é possível identificar especificamente a região de produção, devido ao produto final ser uma mistura de diferentes regiões. Ciminelli *et al* (2017) ressaltam que as potenciais fontes de contaminação naturais ou antropogênicas permanecem desconhecidas, uma vez que, não é possível identificar o solo de cultivo.

No Quadro 4 foram apontadas concentrações médias de arsênio e cádmio maiores no arroz integral, quando comparado com os demais. Isso ocorre devido à planta de arroz concentrar esses elementos na camada externa do grão, na região correspondente ao pericarpo. Durante o processo de polimento uma grande quantidade de As e Cd são removidos. Portanto, o consumo desse tipo de arroz pode representar maior risco de contaminação para a população (MATAVELI *et al.*, 2016).

Batista *et al.* (2011), observaram que os grãos provenientes do estado de Goiás apresentaram menores concentrações de As, devido o tipo de cultivo ser predominantemente sequeiro (não irrigado), e o solo da região ser latossolo, rico em ferro, fatores que reduzem a absorção de As pelas raízes do arroz. Em contrapartida, os grãos cultivados no Rio Grande do Sul, o maior produtor brasileiro de arroz, apresentaram maiores concentrações do elemento, devido às condições de cultivo (alagamento, e planossolo / solos argilosos).

Segundo os pesquisadores citados no Quadro 4, as concentrações de cádmio e arsênio no arroz não ultrapassaram os valores máximos de 0,40 mg kg⁻¹ e 0,30 mg kg⁻¹, respectivamente, permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 2013) e pelo *Codex Alimentarius* (FAO/ WHO, 2011). Na maioria dos estudos os níveis de Cd ficaram abaixo dos limites de detecção (LD) da técnica empregada. Portanto, as amostras analisadas são consideradas satisfatórias para consumo (MATAVELI *et al.*, 2016), desde que o limite de ingestão diária/semanal não seja ultrapassado, para o arsênio 0,033 mg kg⁻¹ dia⁻¹ (WHO, 2001) e para o cádmio 0,007 mg kg⁻¹ semana⁻¹ (FAO/WHO, 2011).

Os resultados encontrados nos estudos brasileiros sobre as concentrações de As e Cd em arroz (Quadro 1) são concordantes com a maioria dos dados relatados na literatura estrangeira, como é possível observar na Quadro 5. A exceção ocorre na principal área de produção de arroz no sul da China, a província de Hunan, que está localizada próxima da maior mina de dissulfeto de arsênio do mundo, nesse local existe muitas fundições e refinarias que têm contribuído para a poluição do solo (ZENG *et al.*, 2015).

Quadro 5 - Concentrações de arsênio e cádmio em arroz consumido pela população de vários países.

Concentração em diferentes tipos de arroz (mg kg ⁻¹)					
Elemento	Polido	Integral/ castanho	Técnica instrumental	País	Referência
As	0,19	-			
Cd	0,08	-	ICP-MS	Itália	SOMMELLA <i>et al.</i> , 2013
As	0,087	-			
Cd	0,093	-	HPLC-ICP-MS	China	CHEN <i>et al.</i> , 2018 ^a
As	0.336	-	HG AAS		
Cd	0.312	-	GF AAS	China	ZENG <i>et al.</i> , 2015
As	0,241	0,287	ICP-MS	Austrália	RAHMAN <i>et al.</i> , 2014
As	0,139	0,239	ICP-MS	Tailândia	NOOKABKAEW <i>et al.</i> , 2013
As	0.124	0.205	HG AAS	Reino Unido	PÉTURSDÓTTIR H. <i>et al.</i> 2014

Fonte: Autoria própria

As amostras de arroz podem conter, predominantemente, o ácido dimetilarsínico e arsênio inorgânico (i-As). Porém, a última espécie é mais comumente encontrada em países asiáticos. Os altos valores de DMA foram atribuídos às práticas de cultivo, como arroz irrigado vs. arroz cultivado aerobicamente e ao uso de pesticida (CIMINELLI *et al.*, 2017).

Segura *et al.* (2016), apontaram que no Brasil existem poucos estudos sobre as diferenças entre as concentrações de i-As em grãos de arroz cultivados sob métodos orgânico e convencional. Em seus estudos foram obtidos diferenças estatísticas significativas, o arroz descascado e polido cultivados por método orgânico apresentaram concentrações de i-As, respectivamente, 41% e 45%, superior aos seus análogos cultivados de forma convencional (áreas alagadas).

Os métodos de agricultura orgânica visam um agrossistema saudável e fertilidade natural do solo, portanto não são permitidos o uso de pesticidas e fertilizantes sintéticos, logo, esperava-se que as concentrações de elementos tóxicos fossem inferiores ao método tradicional. No entanto, a mobilidade do i-As depende de diversas condições. Alguns estudos indicam que a matéria orgânica influencia na mobilidade e liberação de As em solos. Isso ocorre devido a fatores como à competição com ânions orgânicos e a redução do potencial redox por microrganismos que consomem o oxigênio presente na MO e, conseqüentemente, leva à dissolução do arsênio. Diferentemente do cultivo convencional, no orgânico é empregado como aditivo o adubo verde, basicamente composto por MO, que provavelmente, induz o aumento da concentração de i-As no arroz orgânico (SEGURA *et al.*, 2016; NORTON, 2013).

A preocupação com a concentração de elementos tóxicos no arroz não se limita apenas aos grãos, os derivados deste cereal são essenciais para a dieta de bebês, crianças e celíacos. De acordo com a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA), a ingestão diária de cádmio por meio de alimentos à base de arroz contribui com 2,1% e 31,1% para bebês e crianças, respectivamente (PEDRON *et al.*, 2016). No Quadro 6 são comparadas concentrações de As e Cd em produtos brasileiros derivados de arroz.

Os dados obtidos por Pedron *et al.* (2016) apontaram que as concentrações de cádmio e arsênio foram maiores para os produtos à base de arroz, diferença justificada devido os níveis desses elementos serem superiores no arroz em relação aos constituintes das outras amostras. Os autores deste estudo estimaram que a ingestão de Cd e As pelo consumo de produtos infantis brasileiros são, respectivamente, 42% ($0,03 \mu\text{g dia}^{-1} \text{kg}^{-1}$) e 14% ($0,13 \mu\text{g dia}^{-1} \text{kg}^{-1}$) do PTDI.

Quadro 6 - Concentração de arsênio e cádmio em produtos brasileiros à base de arroz (BA) e não à base de arroz (NBA)

Produto	Tipo	Concentração de cádmio (mg kg ⁻¹)	Concentração de arsênio (mg kg ⁻¹)	Técnica instrumental
Doces, biscoitos, bolachas e barras de cereais	BA	0,011	0,053	ICP-MS
	NBA	0,004	0,010	
Farinha	BA	0,016	0,101	
	NBA	0,0014	0,007	
Leite	BA	0,0005	0,031	
	NBA	0,00002	0,0004	
Mingau	BA	0,012	0,104	
	NBA	0,0015	0,008	

Fonte: Adaptada de PEDRON *et al.*, (2016)

Regulamentações específicas para o arroz e seus derivados estão em discussão progressiva pelas agências reguladoras. Desse modo, o monitoramento e estudos contínuos fornecerão dados para embasar decisões e controle toxicológicos e nutricionais dos alimentos (PEDRON *et al.*, 2016).

3.5.1.2 Hortaliças

As hortaliças podem concentrar níveis consideravelmente elevados de metais tóxicos. A alface e o espinafre são exemplos de vegetais folhosos acumuladores de Cd, devido ao seu alto potencial de absorção e translocação de elementos, em que a maior parte são alocados nas folhas, diferentemente de outras culturas em que normalmente o armazenamento são maiores nas raízes do que nos brotos. A translocação de elementos para a parte aérea é uma estratégia importante para manter a capacidade de absorção de elementos essenciais e não essenciais. Outro fator que corrobora para taxas superiores desses elementos nas folhas das hortaliças é sua área superficial ser relativamente grande em relação à massa, logo são suscetíveis à contaminação elementar decorrente da deposição de solo/poeira (KABATA-PENDIAS, 2001; NORTON *et al.*, 2015). A acumulação de Cd nas plantas depende de vários fatores entre eles: disponibilidade do metal na zona radicular; taxa de transporte do metal para a raiz via simplasto e apoplasto; proporção de metal fixado na raiz como complexo fitoquelatinas-cádmio e acúmulo no vacúolo; taxa de processamento e translocação de Cd no xilema (PINTO, 2017).

Pinto (2017) verificou que a translocação de cádmio para a parte aérea das hortaliças varia de acordo com o estágio de desenvolvimento. As plantas adultas acumulam o elemento em maior concentração nas raízes, enquanto nas jovens, os níveis de Cd são maiores nas folhas. Esse fato pode ser explicado, devido às plantas desenvolvidas exigirem menos nutrientes, portanto, o cádmio é absorvido em menor quantidade e, conseqüentemente, sua acumulação em folhas seria mais lenta.

A determinação de arsênio e cádmio em vegetais folhosos são amplamente estudados nas Províncias chinesas, por serem os maiores produtores mundiais de vegetais. No entanto, os campos de hortaliças da China costumam estar próximos a áreas industriais, minas e fundições de metais básicos, além da natureza ácida do solo que também contribui para os níveis elevados de elementos tóxicos. Estima-se que aproximadamente 19,4% dos solos agrícolas estão contaminados e entre os vários contaminantes, o cádmio ocupa o primeiro lugar na porcentagem de amostras de solo excedendo o limite de qualidade chinesa. Diversos autores relatam a alta concentração de arsênio e cádmio presentes em hortaliças, quando comparado com a média de outros países, dados que estão evidenciados no Quadro 7 (CHEN *et al.* 2018b; MA. *et al.*, 2017; HUO, J. *et al.*, 2018).

DALA-PAULA *et al.* (2018) mencionaram que, uma das problemáticas relacionadas ao consumo de hortaliças no Brasil é o uso de defensivos agrícolas durante o cultivo, podendo ocasionar a contaminação por elementos tóxicos. Porém, muitos estudos têm demonstrado que, mesmo diante do uso excessivo de insumos químicos, as concentrações de arsênio e cádmio estão abaixo dos limites estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* (FAO/ WHO, 2011) e pela Anvisa (BRASIL, 2013).

Quadro 7- Concentrações de arsênio e cádmio em hortaliças consumidas pela população de alguns países.

Hortaliças	País	Arsênio (mg kg ⁻¹)	Cádmio (mg kg ⁻¹)	Técnica instrumental	Referência
Alface Lisa	Brasil	0,017	-	HPLC -HG- AFS	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2017
Alface Crespa	Brasil	-	0,002 - 0,018	ICP-MS	DALA-PAULA <i>et al.</i> , 2018
			0,155 (Cultivo Convencional)	GF AAS	CARVALHO <i>et al.</i> , 2020
			0,081 (Cultivo Orgânico)		
Alface	China	-	0,01-1,28	ICP-MS	CHEN <i>et al.</i> 2018b
		0,195	-	HPLC-ICP-MS	MA. <i>et al.</i> , 2017
Alface	Espanha	0,048	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010
Alface	Grã-Bretanha		0,016	ICP-MS	NORTON <i>et al.</i> , 2015
Couve	Brasil	<LD	<LD	ICP-OES	PIMENTA, 2020
Espinafre	China	0,261	-	HPLC-ICP-MS	MA. <i>et al.</i> , 2017
		-	0,092	ICP-MS	CHEN <i>et al.</i> , 2014
Espinafre	Espanha	0,057	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010
Espinafre	Grã-Bretanha	-	0,047	ICP-MS	NORTON <i>et al.</i> , 2015
Repolho	China	0,110	-	HPLC-ICP-MS	MA. <i>et al.</i> , 2017
			0,059	ICP-MS	CHEN <i>et al.</i> , 2014
Repolho	Brasil	0,006	-	ICP-MS	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2017
Cebolinha	China	0,240	-	HPLC-ICP-MS	MA. <i>et al.</i> , 2017
		-	0,055	ICP-MS	CHEN <i>et al.</i> , 2014
Salsão	China	0,365	-	HPLC-ICP-MS	MA. <i>et al.</i> , 2017
		-	0,03		HUO, J. <i>et al.</i> , 2018
Coentro	China	0,243	-	HPLC-ICP-MS	MA. <i>et al.</i> , 2017
Acelga	Espanha	0,131	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010
Salsinha	Espanha	0,053	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010
Brócolis	Espanha	0,043	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010

Fonte: Autoria própria

3.5.1.3 Frutos

Dentre as categorias de alimentos vegetais, os frutos e as sementes apresentam menores concentrações de cádmio e arsênio. Porém, a ingestão desses alimentos é frequente e estes representam preocupação em relação à concentração de elementos tóxicos (LIMA, 2017). Contudo, na literatura o volume de estudos relacionados à investigação da concentração de As e Cd em frutos destinados a alimentação são escassos.

A presença de arsênio e cádmio nos tecidos dos frutos ocasiona desequilíbrio nutricional e produtivo, uma vez que o metal pode competir com elementos minerais essenciais, especialmente micronutrientes catiônicos (NOGUEIROL *et al.* 2016).

Segundo AHMED *et al.*(2016), Bangladesh é considerado o país mais afetado por contaminação de arsênio. Com isso, diversos estudos são realizados sobre a transferência de As através do sistema água-solo-safra-alimento. No Quadro 8, assim como na maioria dos relatos presentes na literatura é possível observar que as concentrações de arsênio e de cádmio em diversas matrizes alimentares, são superiores aos demais países, podendo levar a população a apresentar diversas manifestações clínicas.

Dentre os frutos, o tomate é uma das espécies mais importantes, tanto economicamente quanto socialmente, sendo considerado cosmopolita, uma vez que é cultivado e consumido por grande parte da população mundial. Autores relatam baixa incidência de arsênio e cádmio, sendo o seu consumo considerado seguro, exceto em áreas com ocorrência de contaminação, como ocorre em Bangladesh (NOGUEIROL *et al.* 2016; ISLAM *et al.*, 2017; CIMINELLI *et al.*, 2017; MATOS-REYES *et al.*, 2010; NORTON *et al.*, 2015).

Quadro 8- Concentrações de arsênio e cádmio em frutos consumidos pela população de alguns países.

Matriz	País	Arsênio (mg kg⁻¹)	Cádmio (mg kg⁻¹)	Técnica instrumental	Referência
Banana	Bangladesh	0,32	-	ICP-MS	AHMED <i>et al.</i> , 2016
Manga	Bangladesh	0,17	-	ICP-MS	AHMED <i>et al.</i> , 2016
Tomate	Bangladesh	0,25	0,37	AAS	ISLAM <i>et al.</i> , 2017
		0,16	-	AAS	ISLAM <i>et al.</i> , 2018
Tomate	Brasil	0,005	-	HPLC-HG- AFS	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2017
Tomate	Grã-Bretanha		0,0036	ICP-MS	NORTON <i>et al.</i> , 2015
Tomate	Espanha	0,020	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010
Abobrinha	Espanha	0,038	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010
Berinjela	Espanha	0,084	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010

Fonte: Autoria própria

3.5.1.4 Tubérculos

Os tubérculos constituem outra categoria importante da alimentação humana, portanto, vários estudos avaliaram as concentrações de arsênio e cádmio em diversas matrizes dessa classe. A batata é uma das maiores culturas do mundo depois do milho, arroz e trigo. Dados sobre esses elementos em alguns legumes indicaram que suas concentrações podem ser tão altas quanto são em arroz (UPADHYAY *et al.*, 2019). No Quadro 9, pode-se observar concentrações de Cd e As em alguns tubérculos.

Corguinha *et al.* (2012) e NORTON *et al.* (2015) demonstraram que as concentrações de cádmio nas cascas das batatas são superiores às encontradas na polpa, fato que pode ser explicado pela mobilidade do Cd nos tecidos da floema, parte da planta que é responsável pelo fornecimento de nutrientes aos tubérculos, essa característica pode ser usada para determinar o movimento de Cd nos vegetais, os tubérculos respondem pela maior parte do Cd total absorvido pela planta.

A quantificação de arsênio e cádmio em batata e mandioca, cultivadas em diversas cidades do Quadrilátero Ferrífero (Mata, Ouro Branco, Brumadinho, Piedade, Santa Bárbara) e outras regiões mineiras (Cristalina, Ibiá, Borda da Mata, Bom Repouso, Araxá, Jaíba, Araújos, Nova Serrana, Mucambinho, Paracatu), demonstraram que as amostras analisadas são seguras para o consumo, devido às faixas de concentrações estarem abaixo dos limites indicados pelas legislações pertinentes. Ainda neste estudo, foram desenvolvidos métodos para a determinação direta de As, Cd e outros elementos, sem necessidade de digestão e com uso do GF AAS, obtendo resultados satisfatórios. (OLIVEIRA, 2009).

Embora na maioria das lavouras do Brasil sejam utilizadas altas taxas de fertilizantes fosfatados que possui o cádmio como contaminante, e conseqüentemente contribui para o aumento da sua concentração no solo, estudos têm demonstrado que a maioria dos vegetais consumidos no Brasil estão de acordo com as diretrizes do *Codex Alimentarius* (FAO/ WHO, 2011) e da Anvisa (BRASIL, 2013), o que significa que o consumo desses alimentos não representam ameaça à saúde humana nas circunstâncias estudadas. Porém, devido à importância dos vegetais na alimentação, seu consumo pode representar um risco efetivo, caso as concentrações dos elementos tóxicos não sejam monitoradas e estudadas (CORGUINHA *et al.*, 2012; DALA-PAULA *et al.*, 2018; CIMINELLI *et al.*, 2017).

Quadro 9 - Concentrações de arsênio e cádmio em tubérculos consumidos pela população de alguns países.

Matriz	País	Arsênio (mg kg ⁻¹)	Cádmio (mg kg ⁻¹)	Técnica instrumental	Referência
		0,27	0,45	AAS	ISLAM <i>et al.</i> , 2017
Batata	Bangladesh	0,12	-	AAS	ISLAM <i>et al.</i> , 2018
Batata	Brasil	< LD - 0,18	0,0195 a 0,0804	GF AAS	OLIVEIRA, 2009
		0,009	-	ICP-MS	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2017
		-	0,021-0,781 (Casca) 0,014-0,043 (Polpa)	GF-AAS GF-AAS	CORGUINHA <i>et al.</i> , 2012
Batata	Japão	0,0238	-	ICP-MS	OGURI <i>et al.</i> , 2014
Batata	Grã-Bretanha	-	0,014	AAS	TSUKAKOSH, 2011
		-	0,023 (Casca) 0,0083 (Polpa)	ICP-MS ICP-MS	NORTON <i>et al.</i> , 2015
Beterraba	Grã-Bretanha	-	0,0181	ICP-MS	NORTON <i>et al.</i> , 2015
Cenoura	Bangladesh	0,29	-	ICP-MS	AHMED <i>et al.</i> , 2016
Cenoura	Brasil	0,007	-	ICP-MS	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2017
Cenoura	Grã-Bretanha	-	0,0053	ICP-MS	NORTON <i>et al.</i> , 2015
Mandioca	Brasil	< LD - 0,70	< LD - 0,002	GF AAS	OLIVEIRA, 2009

Fonte: Autoria própria

3.5.2 Arsênio e Cádmio em Alimentos Processados

Estudos têm demonstrado que os alimentos processados ou minimamente processados podem apresentar concentrações, mesmo que em níveis baixos, de arsênio e cádmio, uma vez que, durante o processo de obtenção, os elementos não são degradados e não sofrem transformação. Isoladamente, esses alimentos encontram-se dentro dos limites seguros de consumo em relação a Cd e As. No entanto, a ingestão desses produtos contribui com o aumento da dose diária desses elementos, podendo até mesmo ultrapassar os níveis de segurança. No Quadro 10 pode-se observar as baixas concentrações de Cd para amostras de margarina ($0,0039 \text{ mg kg}^{-1}$) e extrato de tomate ($0,070 \text{ mg kg}^{-1}$), levando em conta que o consumo diário *per capita* desses alimentos são ínfimos. (MENDIL, 2012; YENISOY - KARAKAS, 2012)

Diferentemente da margarina e do extrato de tomate, o trigo é um alimento básico em diversos países, seus derivados possuem grande relevância econômica e social. A farinha de trigo é a matéria prima de um grupo de alimentos essenciais em uma dieta, portanto o conhecimento das concentrações de elementos tóxicos é de alto interesse nutricional. Alguns autores relataram concentrações de arsênio e cádmio dentro dos limites de tolerância determinados pela FAO para farinha de trigo (VRČEK *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2015; MATOS-REYES *et al.*, 2010; TEJERA *et al.*, 2013) dados importantes e que corroboram as concentrações de Cd e As encontradas para seus derivados como o *cookies* e macarrão (CIMINELLI *et al.*, 2017; MARTORELL *et al.*, 2011). As concentrações desses produtos estão elucidadas no Quadro 10.

Maximinio *et al.*, (2021), ressaltam que a aveia se destaca entre os cereais, devido à alta qualidade nutricional e seu consumo como alimento e matéria-prima de produtos não alimentícios. Diante das concentrações de cádmio e arsênio encontradas nesse estudo, os autores concluíram que, se aproximadamente 300g a 400g de aveia forem incorporados na alimentação diária de um indivíduo, os limites toleráveis de Cd e As estabelecidos pela legislação, permaneceriam dentro dos níveis aceitáveis, portanto trata-se de um alimento que não tem efeito prejudicial, quanto à exposição desses elementos.

Quadro 10- Concentrações de arsênio e cádmio em alimentos processados consumidos pela população de alguns países.

Matriz	País	Arsênio (mg kg⁻¹)	Cádmio (mg kg⁻¹)	Técnica instrumental	Referência
Farinha de aveia	Brasil	<0,0036	0,01-0,07	ICP-MS	MAXIMINO <i>et al.</i> , 2021
Farinha de trigo	Espanha	<LD	-	HG-AFS	MATOS-REYES <i>et al.</i> , 2010
		-	0,023-0,027	ICP-MS	TEJERA <i>et al.</i> , 2013
Farinha de trigo	China	0,254	0,017	GF AAS	HUO <i>et al.</i> , 2018
Farinha de trigo	Brasil	-	0,050	ICP OES	MARTINS <i>et al.</i> , 2015
Farinha de trigo	Croácia	$2 \times 10^{-4} - 2,76 \times 10^{-3}$	0,022 – 0,076	ICP-MS	VRČEK <i>et al.</i> , 2014
Cookies	Espanha	<LD	0.011	ICP-MS	MARTORELL <i>et al.</i> , 2011
Macarrão	Brasil	0,045	-	ICP-MS	CIMINELLI <i>et al.</i> , 2017
Margarina	Istambul	-	0,0039	FAAS	MENDIL, 2012
Extrato de tomate	Turquia	-	0,070	ICP-MS	YENISOY - KARAKAS, 2012

Fonte: Autoria própria

3.5.3. Preparo de Amostra de Alimentos para Determinação de As e Cd

Durante o preparo da amostra, a disponibilização dos analitos é uma etapa crítica, devido à necessidade em preservar a integridade das espécies químicas que estão em estudo. A diversidade nos métodos indica que não existe um consenso em relação ao uso de soluções extratoras e ao tipo de abertura de amostra mais adequado para a determinação de elementos tóxicos em alimentos. A escolha por um método deve levar em conta as condições específicas de cada matriz. É recomendado o uso de misturas ácidas menos agressivas e sistemas fechados, em função da segurança operacional, menor risco de contaminação e perda de elementos voláteis (MA *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2019)

Os métodos comumente empregados para abertura de amostra têm utilizado combinações de diferentes ácidos inorgânicos: ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido perclórico (HClO_4). O reagente oxidante auxiliar, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), também é empregado em alguns casos. Geralmente, os procedimentos ocorrem sob temperaturas elevadas por meio de sistemas abertos em blocos digestores (ISO 11466; USEPA 3050; USEPA 3050B) ou por meio de digestão em sistema fechado com uso de forno de micro-ondas (ISO 12914; USEPA 3051; USEPA 3051A; USEPA 3052; RIBEIRO *et al.*, 2019).

Observou-se que nos artigos abordados nesta revisão bibliográfica, a metodologia majoritária foi o emprego de HNO_3 combinado com H_2O_2 em sistema fechado com uso de forno de micro-ondas. Uma das vantagens dessa escolha é o método ser validado e amplamente citado na literatura, além da segurança operacional e menor risco de contaminação com o uso do micro-ondas. Porém esse equipamento possui elevado custo para aquisição e manutenção, necessitando de profissionais altamente capacitados devido à operação complexa de seu sistema. Ribeiro *et al.*, (2019) ressaltam que métodos abertos em blocos digestores seriam uma opção viável, uma vez que facilitam a secagem dos extratos digeridos e a evaporação ácida, além de permitir o preparo simultâneo de várias amostras.

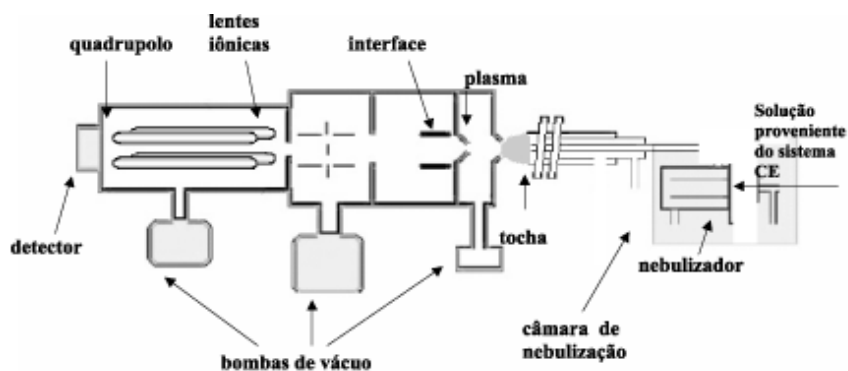
3.5.4. Técnicas Instrumentais para Quantificação de As e Cd em alimentos

Os elementos essenciais e não essenciais estão presentes nos alimentos em níveis macro e micronutrientes. A determinação desses analitos requer alta precisão e técnicas analíticas de alta sensibilidade, com baixos limites de detecção (LD), e em alguns casos, multielementar (PEDRON *et al* 2016). Diante disso, e dos dados coletados em literaturas nacionais e internacionais relatados ao longo desse trabalho, é possível perceber que as técnicas de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) seguida de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) são amplamente adotadas para determinação de elementos associados a questões alimentares. Porém, para a especiação de elementos em baixas concentrações, como os compostos de arsênio, técnicas para separação podem ser necessárias o acoplamentos que possam elevar a sensibilidade instrumental (FRESCHI; NOGUEIRA, 2006). Alguns pesquisadores combinam técnicas instrumentais para melhorar a sensibilidade do método, como por exemplo cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a geração de hidretos com espectrometria de fluorescência atômica (HG-AFS) ou ICP-MS (CERVEIRA *.et al*, 2015).

A ICP-MS, uma das técnicas analíticas mais aplicadas para a determinação de metais e metaloides em alimentos, permite a separação de espécies iônicas com base em suas razões massa-carga (m/z), proporcionando análises tanto qualitativas, para identificação de espectros de massa, quanto quantitativas devido à geração de sinais analíticos proporcionais as concentrações das espécies. O espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado possui os seguintes componentes: sistema de introdução de amostras; fonte de íons (ICP); interface (extração e focalização dos íons); sistema analisador de massas (quadrupolo) e detecção de íons (BARBOUR, 2011). Na Figura 2, estão representados os componentes mencionados.

O sistema de introdução de amostras é formado por uma bomba peristáltica, um nebulizador pneumático e uma câmara de nebulização que são responsáveis por bombardear a amostra e pulverizá-la até a tocha de ICP que gera o plasma no qual as moléculas/átomos são convertidos em íons e posteriormente são extraídos e separados. Através dessa técnica podem ser determinados cerca de 90% dos elementos da tabela periódica (BARBOUR, 2011).

Figura 2 - Diagrama esquemático do ICP-MS

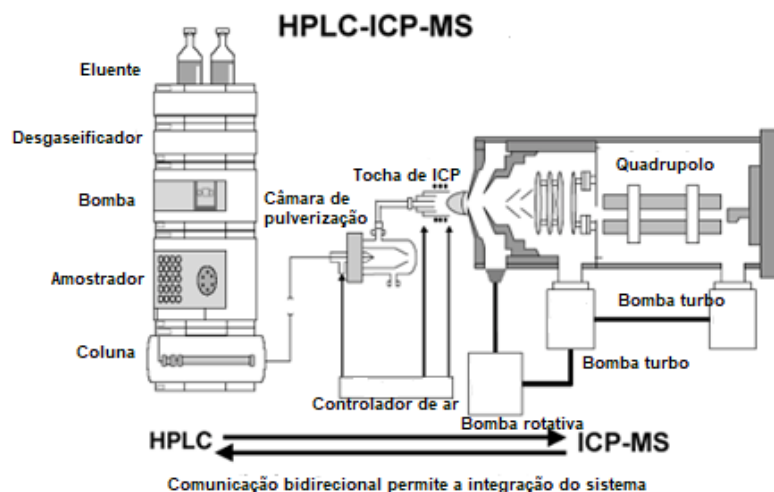


Fonte: GERVASIO, *et al.* (2013)

Geralmente, análises de especiação de elementos requer o acoplamento entre duas técnicas: uma para a separação das diferentes formas químicas e a outra técnica sensível e seletiva de detecção do elemento. Dessa forma, a espectrometria de massa de plasma acoplada indutivamente com cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-ICP-MS) tem sido bastante empregada. A cromatografia é amplamente utilizada para a determinação dos compostos, pois permite a separação das espécies de acordo com suas diferentes afinidades e interações entre a fase móvel e a fase estacionária (SILVA, 2015).

A interface entre o HPLC e o ICP-MS é obtida pela conexão entre a saída da coluna cromatográfica e a entrada do nebulizador do ICP, mediante um tubo de material inerte. Sendo as vazões utilizadas na separação por HPLC compatíveis com o fluxo para a nebulização pneumática. A separação por HPLC normalmente são realizadas a temperaturas ligeiramente elevada, em torno de 30-40 °C ou a temperatura ambiente, eliminando assim a necessidade de regulação da temperatura na interface. O principal componente do HPLC é a coluna cromatográfica uma vez que ela é responsável pela separação das espécies de interesse. Ela pode ser classificada de acordo com a composição da fase estacionária que a compõe. A Figura 3 representa esquematicamente essa técnica (THIRY *et al.*, 2012; POLES;2016).

Figura 3 - Diagrama esquemático do HPLC-ICP-MS

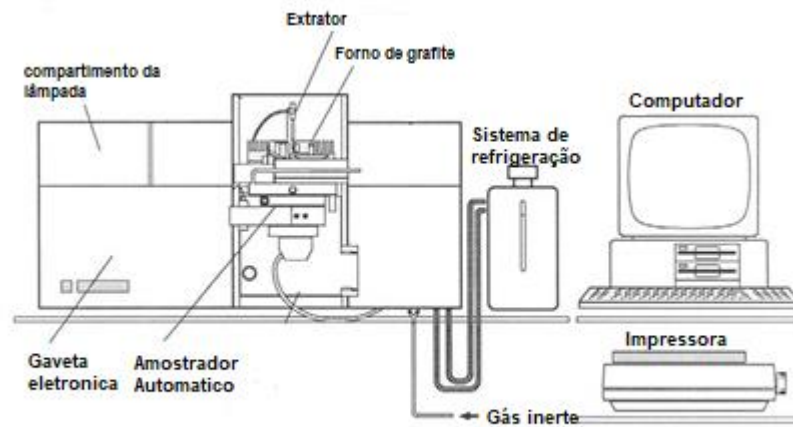


Fonte: WROBEL et.al. (2003)

Outra técnica bastante empregada para determinação de elementos em matrizes alimentares é a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Diferentemente do ICP-MS, cada analito requer programas de tempo e temperatura específicos, sendo essa uma das principais desvantagens (OLIVEIRA, 2009). Porém uma vantagem desse método é a determinação de sólidos diretamente no forno de grafite ou amostragem em suspensão, o que resulta em um menor manuseio da amostra e, conseqüentemente, menor contaminação (OLIVEIRA, 2004).

A técnica de GF AAS é fundamentada na passagem de radiação eletromagnética de um dado comprimento de onda, através de um vapor atômico, contendo átomos no estado fundamental, que absorvem uma fração dessa luz incidente, atingindo estados excitados de maior energia. Um programa de temperatura para o atomizador é usado para volatilizar de forma seletiva os componentes da amostra, separando e minimizando os possíveis interferentes, a medida que a separação ocorre os átomos são difundidos para fora do tubo aumentando e diminuindo a absorbância que gera um sinal analítico em forma de picos que é usado para a quantificação (MELAKU, 2005; OLIVEIRA, 2004).

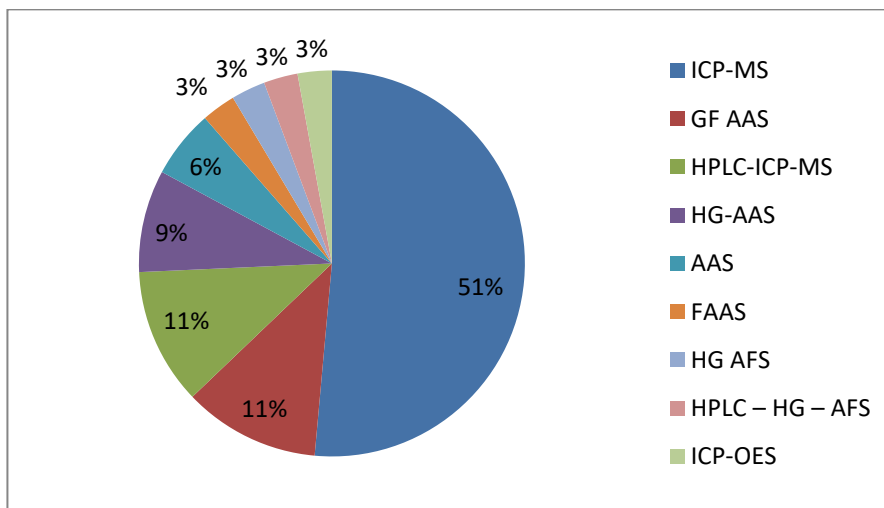
Figura 4 - Diagrama de representação do GF AAS



Fonte: MELAKU, 2005

No Gráfico 1, estão expostos os dados coletados nessa revisão bibliográfica no qual relaciona-se a técnica instrumental adotada com autores citados. Observa-se uma variedade na metodologia de quantificação, porém o ICP-MS seguido do GF AAS foram predominantes na maioria das literaturas abordadas. O HPLC-ICP-MS foi utilizado majoritariamente em metodologias para especiação de As em arroz. No entanto, alguns autores empregaram outros métodos que são muitas vezes economicamente mais viáveis e mais simples com bons resultados, como exemplo HG-AFS, HG AAS, podendo ser opções mais adequadas para laboratórios não especializados (CERVEIRA *et al.*, 2015).

Gráfico 2- Técnicas instrumentais adotadas em relação a autores mencionados



Fonte: Autoria própria, plotado pelo Excel

4 CONCLUSÃO

Os alimentos processados e os vegetais são uma importante fonte de ingestão de arsênio e cádmio. Diversos estudos demonstram que o consumo isolado desses alimentos são seguros, uma vez que as concentrações desses elementos encontram-se dentro dos limites determinados pelas legislações brasileiras e internacionais. No entanto, a ingestão diária dos mesmos, concomitantemente com outras matrizes alimentares, podem ultrapassar os níveis requeridos de segurança.

A contaminação dos alimentos por cádmio e arsênio ocorre majoritariamente devido a poluição dos compartimentos ambientais, como por exemplo, os estudos relatados em algumas províncias chinesas e em Bangladesh.

Regulamentações específicas para a concentração de elementos tóxicos e preservação do meio ambiente devem ser discutidas de forma progressiva pelas agências reguladoras. Desse modo, o monitoramento e estudos contínuos fornecerão dados para embasar decisões e controle toxicológicos e nutricionais dos alimentos.

5 REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6b, p.1145-1154, 2002.

AHMED, M. K.; SHAHEEN, N.; ISLAM, M. S.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, S.; ISLAM, M.; BHATTACHARJEE, L. A comprehensive assessment of arsenic in commonly consumed foodstuffs to evaluate the potential health risk in Bangladesh. **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 125-133, 2016.

AKTER, K. F.; OWENS, G.; DAVEY, D. E.; NAIDU, R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, p. 97-149, 2005.

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F. D.; PRADO FILHO, L. G. D. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Food Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M.A. Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. **Chemosphere**, v.91, n.7, p.869-881, 2013.

ARNOT, J. A.; GOBAS, A. P. C.A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. **NRC Canada**,2006

ARAÚJO, J. B. S.; PINTO FILHO, J. L. O. Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró-RN. **Revista Verde**, v.5, n.2, p. 80-94, 2010.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for arsenic. US Department of Health and Human Services, **Public Health Service**. Atlanta, GA, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental** – Quarta Edição. Porto Alegre. Bookman. 2011

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W.H. Ferman and Company, 1995. 484p

BARBOUR, R. **Determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado**. 2011. 102f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal da Bahia. Salvador. Bahia. 2011

BATISTA, B. L.; SOUZA, J. M.; SOUZA, S. S.; BARBOSA J. F. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. **Journal of hazardous materials**, v. 191, n. 1-3, p. 342-348, 2011.

BRASIL – ANVISA -Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC N°- 42, 29 de agosto de 2013. **Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos**. Diário Oficial da União. Seção 1. Brasília. 2013.

BRASIL – CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 454, de 1 de novembro de 2012. **Dispõe sobre as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional**. Diário Oficial da União n° 7, de 10/01/2013, págs. 61. Brasília. 2012.

BRASIL – CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Diário Oficial da União n° 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Brasília. 2005.

BRASIL – CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n°420, de 28 de dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento**

ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Brasília. 2009.

CARVALHO, G. A. D. et al. Cádmio em hortaliças: comparando agricultura orgânica e convencional. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 35-60, 2020.

CERVEIRA, C.; POZEBON, D.; MORAES, D. P.; FRAGA, J. C. S.. Speciation of inorganic arsenic in rice using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). **Analytical Methods**, v. 7, n. 11, p. 4528-4534, 2015.

CHEN, Y.; WU, P.; SHAO, Y.; YING, Y. Health risk assessment of heavy metals in vegetables grown around battery production area. **Scientia agricola**, v. 71, n. 2, p. 126-132, 2014.

CHEN, H.; TANG, Z.; WANG, P.; & ZHAO, F. J. Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice. **Environmental Pollution**, v. 238, p. 482-490, 2018a.

CHEN, H.; YANG, X.; WANG, P.; WANG, Z.; Li, M.; ZHAO, F. J. Dietary cadmium intake from rice and vegetables and potential health risk: a case study in Xiangtan, southern China. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 271-277, 2018b.

CIMINELLI, V. S.; GASPARON, M.; NG, J. C.; SILVA, G. C.; CALDEIRA, C. L.. Dietary arsenic exposure in Brazil: the contribution of rice and beans. **Chemosphere**, v. 168, p. 996-1003, 2017.

CORGUINHA, A. P. B.; GONÇALVES, V. C.; SOUZA, G. A.; LIMA, W. E. A.; PENIDO, E. S.; PINTO, C. A. B. P; GUILHERME, L. R. G. Cadmium in potato and soybeans: do phosphate fertilization and soil management systems play a role?. **Journal of food composition and analysis**, v. 27, n. 1, p. 32-37, 2012.

DALA-PAULA, B. M.; CUSTÓDIO, F. B.; KNUPP, E. A.; PALMIERI, H. E.; SILVA, J. B. B.; GLÓRIA, M. B. A. Cadmium, copper and lead levels in different cultivars of lettuce and soil from urban agriculture. **Environmental pollution**, v. 242, p. 383-389, 2018.

DEFOREST, D. K.; BRIX, K. V.; ADAMS, W. J. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. **Aquatic toxicology**, v. 84, n. 2, p. 236-246, 2007.

EFSA (European Food Safety Authority). Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to cadmium as undesirable substance in animal feed. **The EFSA Journal**, v. 72, p. 24, 2004.

FAIRBROTHER, A.; WENSTEL, R.; SAPPINGTON, K.; WOOD, W. Framework for metals risk assessment. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 68, n. 2, p. 145-227, 2007.

FRESCHI, G. P. G.; NOGUEIRA, A. A. Especificação química de Se empregando HPLC-UV-ICP OES. In: **Embrapa Pecuária Sudeste-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: Encontro Nacional Sobre Contaminantes inorgânicos, 10, 2006, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: GACI, 2006., 2006.

FAO/WHO. Trace elements in human nutrition and health. **Geneva: World Health Organization**, p. 360, 1996.

FAO/WHO. **Codex alimentarius commission: international food standards**. [S. l.], 21 jan. 2021. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/en/>. Acesso em: 21 jan. 2021

FAO/WHO. **Evaluation of certain food additives and contaminants: seventy-third [73rd] report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. World Health Organization, 2011.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B. Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194-199, 2014.

GERVASIO, A. P. G.; LAVORANTE, A. F.; MORAES, M. C. B.; GINÉ, M. F.; MIRANDA, C. E.; CARRILHO, E. Eletroforese capilar acoplada à espectrometria com plasma: uma ferramenta eficiente para a especificação. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 65-74, 2003.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F.. Arsênio: uma revisão histórica. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 80, n. 1, p. 91-95, 2005.

HOSSAIN, M. A.; PIYATIDA, P.; SILVA, J. A. T.; FUJITA, M. Molecular mechanism of heavy metal toxicity and tolerance in plants: central role of glutathione in detoxification of reactive oxygen species and methylglyoxal and in heavy metal chelation. **Journal of Botany**, v. 2012, 2012.

HUGHES, M. F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. **Toxicology letters**, v. 133, n. 1, p. 1-16, 2002.

HUO, J.; HUANG, Z.; Li, R.; SONG, Y.; LAN, Z.; MA, S.; ZHANG, L. Dietary cadmium exposure assessment in rural areas of Southwest China. **PloS one**, v. 13, n. 8, p. e0201454, 2018.

IARC (International Agency for Research on Cancer) 2012. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Part C: Arsenic, metals, fibres, and dusts. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**, 100(PT C.): 527 pp.

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.**POF 2017-2018: brasileiro ainda mantém dieta à base de arroz e feijão, mas consumo de frutas e legumes é abaixo do esperado.** Brasil.2020 Acesso: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/28646-pof-2017-2018-brasileiro-ainda-mantem-dieta-a-base-de-arroz-e-feijao-mas-consumo-de-frutas-e-legumes-e-abaixo-do->

LIMA, C. A. I. **Susceptibilidade do cultivo do tomate (*Solanum Lycopersicum L.*) na acumulação de cádmio e mercúrio – Uma abordagem geoquímica, ecofisiológica e bioquímica.** 2017. 133f. Tese (Doutorado em ecologia e recursos naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes/ RJ, 2017

MA, L.; YANG, Z.; KONG, Q. ; WANG, L. Extraction and determination of arsenic species in leafy vegetables: method development and application. **Food chemistry**, v. 217, p. 524-530, 2017.

MANDAL, B.K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 201-235, 2002

MAIONE, C.; BATISTA, B. L.; CAMPIGLIA, A. D., BARBOSA JR, F., & BARBOSA, R. M. Classification of geographic origin of rice by data mining and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 121, p. 101-107, 2016.

MATAVELI, L. R. V.; BUZZO, M. L.; ARAUZ, L. J. D.; CARVALHO, M. D. F. H.; ARAKAKI, E. E. K.; MATSUZAKI, R.; TIGLEA, P. Total arsenic, cadmium, and lead determination in Brazilian rice samples using ICP-MS. **Journal of analytical methods in chemistry**, v. 2016, 2016.

MATOS-REYES, M. N.; CERVERA, M. L.; CAMPOS, R. C.; DE LA GUARDIA, M. Total content of As, Sb, Se, Te and Bi in Spanish vegetables, cereals and pulses and estimation of the contribution of these foods to the Mediterranean daily intake of trace elements. **Food Chemistry**, v. 122, n. 1, p. 188-194, 2010.

MARTINS, C. A.; CERVEIRA, C.; SCHEFFLER, G. L.; POZEBON, D. Metal determination in tea, wheat, and wheat flour using diluted nitric acid, high-efficiency nebulizer, and axially viewed ICP OES. **Food analytical methods**, v. 8, n. 7, p. 1652-1660, 2015.

MAXIMINO, J. V.; BARROS, L. M.; PEREIRA, R. M.; DE SANTI, I. I.; ARANHA, B. C.; BUSANELLO, C. ; PEGORARO, C. Mineral and fatty acid content variation in white oat

genotypes grown in Brazil. **Biological Trace Element Research**, v. 199, n. 3, p. 1194-1206, 2021.

MELAKU A. S. **Investigation of input and distribution of polluting elements in Tinishu Akaki River, Ethiopia, based on the determination by ICP-MS**. 2005. 2221f. Tese (Doutorado em Química). Ghent University. Gante, Bélgica, 2005

MENDIL, D. Determination of Cd (II), Cu (II), and Pb (II) in some foods by FAAS after preconcentration on modified silica gels with thiourea. **Journal of food science**, v. 77, n. 9, p. T181-T186, 2012.

MIAO, Y. A. N. G.; XIAO, X. Y.; MIAO, X. F.; GUO, Z. H.; WANG, F. Y. Effect of amendments on growth and metal uptake of giant reed (*Arundo donax* L.) grown on soil contaminated by arsenic, cadmium and lead. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 6, p. 1462-1469, 2012.

MARTORELL, I.; PERELLÓ, G.; MARTÍ-CID, R.; LLOBET, J. M.; CASTELL, V.; DOMINGO, J. L. Human exposure to arsenic, cadmium, mercury, and lead from foods in Catalonia, Spain: temporal trend. **Biological Trace Element Research**, v. 142, n. 3, p. 309-322, 2011.

MUÑOZ, O.; BASTIAS, J. M.; ARAYA, M.; MORALES, A.; ORELLANA, C.; REBOLLEDO, R.; VELEZ, D. Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a Total Diet Study. *Food and Chemical Toxicology*, v. 43, n. 11, p. 1647-1655, 2005

MUTTI, A.; CORRADI, M.; GOLDONI, M.; VETTORI, M. V.; BERNARD, A.; APOSTOLI, P. Exhaled metallic elements and serum pneumoproteins in asymptomatic smokers and patients with COPD or asthma. **Chest**, v. 129, n. 5, p. 1288-1297, 2006.

MEURER, E. J. et al. **Fundamentos de química do solo**. 6.ed. Porto Alegre: Editor, 2017. 266 p.: il

NAWAB, J.; GHANI, J.; KHAN, S.; XIAOPING, W. Minimizing the risk to human health due to the ingestion of arsenic and toxic metals in vegetables by the application of biochar, farmyard manure and peat moss. **Journal of environmental management**, v. 214, p. 172-183, 2018.

NETO, R.A.B. **Intoxicação por Arsênico**. Porto Alegre, RS: Medicinanet Informações de Medicina S/A, 30 nov. 2018. Disponível em: <https://www.medicinanet.com.br/conteudos/revisoes/7654/intoxica%C3%A7%C3%A3o%20por%20arsenico.htm>. Acesso em: 27 jan. 2021.

NOGUEIROL, R. C., MONTEIRO, F. A., GRATÃO, P. L., DA SILVA, B. K. D. A., & AZEVEDO, R. A.. Cadmium application in tomato: nutritional imbalance and oxidative stress. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 1-20, 2016.

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. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 28, p. 6991-6998, 2013

NORDBERG, Gunnar F.; FOWLER, Bruce A.; NORDBERG, Monica. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3a Ed. New York: Elsevier Academic Press, 2007, 975

NORTON, G. J., ADOMAKO, E. E., DEACON, C. M., CAREY, A. M., PRICE, A. H., & MEHARG, A. A. Effect of organic matter amendment, arsenic amendment and water management regime on rice grain arsenic species. **Environmental pollution**, v. 177, p. 38-47, 2013.

NORTON, G. J., DEACON, C. M., MESTROT, A., FELDMANN, J., JENKINS, P., BASKARAN, C., & MEHARG, A. A. Cadmium and lead in vegetable and fruit produce selected from specific regional areas of the UK. **Science of the total environment**, v. 533, p. 520-527, 2015.

OGURI, T., YOSHINAGA, J., TAO, H., & NAKAZATO, Inorganic arsenic in the Japanese diet: daily intake and source. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 66, n. 1, p. 100-112, 2014.

OLIVEIRA, R. M. et al. Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 402-409, 2016

OLIVEIRA, R.F de. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de As, Cd, Ni e Pb em batata e em mandioca produzidas em regiões mineiras empregando espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado Química Analítica) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2009

OLIVEIRA, R. M., ANTUNES, A. C. N., VIEIRA, M. A., MEDINA, A. L., & RIBEIRO, A. S. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de Aguapé e de Salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Campinas, v.13, n.3, p. 329-341, 2001.

OLIVEIRA, E. P. **Aplicação da Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite na determinação direta de manganês, chumbo e cromo em águas de produção**. 2004. 107f. Dissertação (Mestrado Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 2004

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.

PATRA, M.; BHOWMIK, N.; BANDOPADHYAY, B.; SHARMA, A. Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. **Environmental and Experimental Botany**, v. 52, n. 3, p. 199-223, 2004.

PEDRON, T.; SEGURA, F. R.; SILVA, F. F.; SOUZA, A. L.; MALTEZ, H. F.; BATISTA, B. L.. Essential and non-essential elements in Brazilian infant food and other rice-based products frequently consumed by children and celiac population. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 49, p. 78-86, 2016.

PÉTURSDÓTTIR, Á. H.; FRIEDRICH, N.; MUSIL, S.; RAAB, A.; GUNNLAUGSDÓTTIR, H.; KRUPP, E. M.; FELDMANN, J. Hydride generation ICP-MS as a simple method for determination of inorganic arsenic in rice for routine biomonitoring. **Analytical Methods**, v. 6, n. 14, p. 5392-5396, 2014.

PIMENTA, D. M. **Análise de qualidade agronômica, físico-química e sensorial em couves de folha crespa cultivada com fertilizantes orgânicos**. 2020. 61f. Dissertação (Mestre em agroecologia e desenvolvimento rural) – Universidade Federal de São Carlos. Araras, São Paulo. 2020

PINTO, F. R. **Caracterização da acumulação e da tolerância ao stress induzido por Cd em plantas de espinafre (*Spinacea oleracea* L.)**. 2017.257f. Tese (Doutorado em engenharia do ambiente)- Universidade de Lisboa. Lisboa, Portugal. 2017

POLES, A.P.S. **Desenvolvimento de método analítico para especiação química de mercúrio por HPLC-ICP-MS utilizando microextração em sorvente empacotado (MEPS)**. 2016.73f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP. Ribeirão Preto, SP. 2016

POLETTI, J.; POZEBON, D.; FRAGA, M. V. B.; DRESSLER, V. L.; MORAES, D. P. Toxic and micronutrient elements in organic, brown and polished rice in Brazil. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 7, n. 1, p. 63-69, 2014.

RAHMAN, M. A.; RAHMAN, M. M.; REICHMAN, S. M.; LIM, R. P.; NAIDU, R.. Arsenic speciation in Australian-grown and imported rice on sale in Australia: implications for human health risk. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 62, n. 25, p. 6016-6024, 2014.

REHMAN, Z. U.; KHAN, S.; QIN, K.; BRUSSEAU, M. L.; SHAH, M. T.; DIN, I.. Quantification of inorganic arsenic exposure and cancer risk via consumption of vegetables in southern selected districts of Pakistan. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 321-329, 2016.

REHMAN, Z. U.; KHAN, S.; QIN, K.; BRUSSEAU, M. L.; SHAH, M. T.; DIN, I. Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan. **Chemosphere**, v. 168, p. 1589-1596, 2017.

RHODES, V. da P. **Distribuição de mercúrio e arsênio nos sedimentos da área afetada por garimpo de ouro – Rio Gualaxo do Norte, Mariana, MG**, 2010. 93f. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG, 2010

RIBEIRO, J.C; ZONTA, E.; SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Comparação entre os principais métodos de digestão para a determinação de metais pesados em solos e plantas. *In*: ZUFFO, A. M. (org.). **A produção do Conhecimento nas Ciências Agrárias e Ambientais 2**. Ponta Grossa (PR): – Ponta Grossa (PR), 2019. v. 2, cap. Capítulo 5, p. 33-47. ISBN 978-85-7247-285-2.

RODRIGUES, A. C. D.; SANTOS, A. M.; SANTOS, F. S.; PEREIRA, A. C. C.; SOBRINHO, N. M. B. A. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. **Revista Virtual Química**, v.8, nº. 1, p. 262-276. 2016

SANTOS, S.B. **Elementos Traço em Soro Sanguíneo Medidos pelos Métodos PIXE e ICP-MS**, 2007. 157 p. Dissertação (Mestrado em ciências) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

SANTOS, M. C. B. **Avaliação da contaminação por arsênio em solos, sedimentos e águas fluviais na região da mina de ouro “Morro do Ouro”**, 2015. 160 p. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental.) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2015

SCHNEIDER, L., MAHER, W. A., POTTS, J., TAYLOR, A. M., BATLEY, G. E., KRIKOWA, F., ... & GRUBER, B. Trophic transfer of metals in a seagrass food web: bioaccumulation of essential and non-essential metals. **Marine pollution bulletin**, v. 131, p. 468-480, 2018.

SEGURA, F. R.; SOUZA, J. M. O.; PAULA, E. S.; DA CUNHA MARTINS J. A.; PAULELLI, A. C. C.; BARBOSA JR, F; BATISTA, B. L. Arsenic speciation in Brazilian rice grains organically and traditionally cultivated: is there any difference in arsenic content?. **Food Research International**, v. 89, p. 169-176, 2016

SEREGIN, I. V.; SHPIGUN, L. K.; IVANOV, V. B. Distribution and toxic effects of cadmium and lead on maize roots. **Russian Journal Plant Physiology**, v.51, p. 525-533, 2004.

SILVA, E.; SANTOS, P. S.; SOUZA, G. M. de F. Chumbo nas plantas: uma breve revisão sobre seus efeitos, mecanismos toxicológicos e remediação. **Agrarian Academy**. Goiânia, v.2, n.003. 2015

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 517-568, 2002.

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. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 38-43, 2013.

SOUZA, V. L; ALMEIDA, A. A. F.; LIMA, S. G.; CASCARDO, J. C. D. M.; SILVA, D. D. C.; MANGABEIRA, P. A.; GOMES, F. P. et al. Morphophysiological responses and programmed cell death induced by cadmium in *Genipa americana* L.(Rubiaceae). **Biometals**, v. 24, n. 1, p. 59-71, 2011.

UPADHYAY, M. K.; SHUKLA, A.; YADAV, P.; SRIVASTAVA, S. A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products. **Food chemistry**, v. 276, p. 608-618, 2019.

THIRY, C.; RUTTENS, A.; DE TEMMERMAN, L.; SCHNEIDER, Y. J.; PUSSEMIER, L. Current knowledge in species-related bioavailability of selenium in food, **Food Chemistry**, v. 130, pp. 767-784, 2012.

TEJERA, R. L.; LUIS, G.; GONZÁLEZ-WELLER, D.; CABALLERO, J. M.; GUTIÉRREZ, Á. J.; RUBIO, C.; HARDISSON, A. Metals in wheat flour; comparative study and safety control. **Nutricion hospitalaria**, v. 28, n. 2, p. 506-513, 2013.

TSUKAKOSHI, Y.. Sampling variability and uncertainty in total diet studies. **Analyst**, v. 136, n. 3, p. 533-539, 2011.

VAHTER, M.; BERGLUND, M.; ÅKESSON, A.; LIDEN, C. Metals and women's health. **Environmental research**, v. 88, n. 3, p. 145-155, 2002.

VRČEK, I. V.; ČEPO, D. V.; RAŠIĆ, D.; PERAICA, M.; ŽUNTAR, I.; BOJIĆ, M.; MEDIĆ-ŠARIĆ, M. A comparison of the nutritional value and food safety of organically and conventionally produced wheat flours. **Food chemistry**, v. 143, p. 522-529, 2014.

VOIGT, C. L. **Quantificação de metais em peixes (*Geophagus Brasiliensis*, *Cyprinus Carpio*), água e sedimento do reservatório de alagados em Ponta Grossa/ PR e avaliação da bioconcentração e bioacumulação**. 2015. 136 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, RJ, 2015

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Environmental health criteria 224: arsenic and arsenic compounds. **World Health Organization, Geneva**, 2001. Disponível em: <https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_224/en/>. Acesso em: 28 de Jan. de 2021

WROBEL, K.; KANNAMKUMARATH, S.; WROBEL, K.; CARUSO, J. A. Environmentally friendly sample treatment for speciation analysis by hyphenated techniques. **Green chemistry**, v. 5, n. 2, p. 250-259, 2003.

YENISOY-KARAKAŞ, S. Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. **Food chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1555-1561, 2012.

YUAN, X.; WANG, J.; SHANG, Y. E.; & SUN, B.. Health risk assessment of cadmium via dietary intake by adults in China. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 2, p. 373-380, 2014.

ZACHARIAS, B.; LANTZSCH, H.; DROCHNER, W.. The influence of dietary microbial phytase and calcium on the accumulation of cadmium in different organs of pigs. **Journal of trace elements in medicine and biology**, v. 15, n. 2-3, p. 109-114, 2001.

ZENG, F.; WEI, W.; LI, M.; HUANG, R.; YANG, F.; DUAN, Y. Heavy metal contamination in rice-producing soils of Hunan province, China and potential health risks. **International journal of environmental research and public health**, v. 12, n. 12, p. 15584-15593, 2015.

ANEXOS

ANEXO A- Consumo alimentar médio *per capita* - Brasil - período 2017-2018, adaptado de BRASIL, 2020

Alimentos e preparações	Consumo alimentar médio per capita (g/dia)		
	Total	Homem	Mulher
Arroz	131,4	157,1	107,7
Arroz integral	3,2	3,3	3,1
Preparações à base de arroz	4,7	5,1	4,4
Alface	2,6	2,6	2,5
Repolho	1,3	1,2	1,4
Tomate	4,2	4,1	4,3
Batata	10,7	12,1	9,3
Banana	16,3	15,2	17,3
Manga	3,5	3,1	3,8
Mandioca	9,0	9,5	8,6
Cenoura	0,9	0,8	1,0
Outros tubérculos	2,0	1,9	2,1
Macarrão	36,7	41,9	32,0

