

Eixo Temático: Inovação e Sustentabilidade

BIOINDICADORES DE IMPACTOS AMBIENTAIS: AVALIAÇÃO DE TRÊS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE COGUMELOS

BIOINDICATORS OF ENVIRONMENTAL IMPACTS: EVALUATION OF THREE POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN SAMPLES OF MUSHROOMS

Josi Guimarães César, Marianna Pozzatti Martins de Siqueira e Vitor Manfro

RESUMO

Os cogumelos são considerados iguarias gastronômicas e apresentam inúmeros benefícios à saúde humana. Entretanto, os cogumelos podem acumular elementos potencialmente tóxicos que são nocivos à saúde, no entanto, isto pode ser utilizado como ferramenta para auxiliar na verificação da qualidade do solo. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabelece os limites máximos de elementos potencialmente tóxicos para diferentes espécies de cogumelos, assim como, estabelece uma recomendação diária de consumo de minerais. O objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações de três elementos potencialmente tóxicos (Cd, Cr e Pb) em diversas espécies de cogumelos comestíveis utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite por análise direta de sólidos. Observou-se que os cogumelos apresentaram concentrações variáveis destes metais, comparando os resultados com a legislação: quatro amostras estavam acima do permitido para o Cd e três amostras estavam em desacordo para o Pb. Para comparar o Cr com a recomendação é necessário considerar o consumo diário de cogumelos pelo indivíduo.

Palavras-chave: bioindicadores, cádmio, cromo, chumbo, cogumelos comestíveis.

ABSTRACT

Mushrooms are considered gastronomic delicacies and its show innumerable benefits to human health. However, mushrooms can accumulate potentially toxic elements that are harmful to health, however, they can be used as bioindicators, assisting in the verification of soil quality. In Brazil, the National Health Surveillance Agency reported the maximum limits of potentially toxic elements for different mushrooms species, as well as, its establishes a recommendation daily intake of minerals. The goal this work was to evaluate the concentrations of three potentially toxic elements (Cd, Cr and Pb) in several species edible mushrooms by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling. It was observed that mushrooms showed varying concentrations of these metals, comparing this results with the legislation: four samples were above the allowed for the Cd and three samples were in disagreement for the Pb. To compare the Cr with the recommendation it is necessary to consider the daily intake of mushrooms by the individual.

Keywords: bioindicators, cadmium, chromium, lead, edible mushrooms.

1 INTRODUÇÃO

A segurança alimentar e nutricional assegura o acesso a alimentos de qualidade em quantidade suficiente sem comprometer outras necessidades essenciais ao ser humano (SILVA-JÚNIOR, 2012). Um alimento seguro é aquele que não causa dano à saúde do consumidor, sendo importante para a saúde pública e para a economia (BARENDZ, 1998).

O consumo de cogumelos vem crescendo a cada ano no país. Este fato se dá principalmente por serem considerados alimentos saudáveis devido ao seu sabor, aroma, textura, e por suas propriedades benéficas à saúde. O valor nutricional dos cogumelos está relacionado ao baixo teor calórico, glicídico e lipídico, e ao alto teor de proteínas, quitina, fibras, vitaminas e minerais, além de suas propriedades medicinais como antioxidante, anticancerígena, protetor cardiovascular, etc. (NNOROM, 2013; MELGAR, 2014; VALVERDEM, 2015).

Entretanto, os cogumelos também são capazes de acumular elementos potencialmente tóxicos como cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb) (WANG, 2015). Tanto o Cd como o Pb são metais altamente tóxicos e não exercem nenhuma função metabólica no organismo (JAISHANKAR, 2014). Se o consumo destes metais estiver acima do limite permitido pela legislação podem causar danos à saúde: o Cd pode causar hepatotoxicidade, nefrotoxicidade, e deficiência de ferro (JAISHANKAR, 2014); enquanto o Pb pode comprometer o sistema imunológico, e está relacionado a dores nas articulações, à gota, miocardite, fibrose cardíaca, perda de peso e anemia (WEXLER, 2014). O cromo por outro lado pode ser essencial ou tóxico à saúde dependendo do estado de oxidação: o cromo⁺³ é indispensável para o organismo por participar do metabolismo da glicose, mas em altas doses pode não ser benéfico, enquanto o cromo⁺⁶ é considerado tóxico e pode causar acidose grave, hemorragia gastrointestinal, prejuízos hepáticos, falência renal e morte (SMITH, 2011).

Mesmo causando uma série de problemas, o processo de acumulação de metais em cogumelos pode vir a ser útil como ferramenta de indicação de impactos ambientais. Cogumelos são bons bioindicadores, por estarem presentes em diversos ambientes, devido a sua fácil ambientação. O micélio dos fungos são os responsáveis pela captação e bioacumulação de metais pesados, os quais, são transferidos para os cogumelos, de maneira que podem se acumular em concentrações superiores às do substrato. Por meio do uso dos cogumelos, é possível distinguir locais contaminados de locais não contaminados, auxiliando na verificação da qualidade do solo, o qual poderia ser utilizado com tranquilidade para o plantio de alimentos, ou, se apresentar contaminações, passar por tratamento adequado para remoção destes contaminantes (FIGUEIREDO, 2007; ALONSO, 2002; ALONSO *et al.*, 2000; KALAC e SVOBODA, 2000; KEIZER, 1998).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determina o limite máximo de contaminantes inorgânicos (Cd e Pb) em cogumelos e recomenda a ingestão diária de minerais para um indivíduo adulto (Cr) (BRASIL, 2005; BRASIL, 2013).

Diante do exposto, foi realizada a avaliação das concentrações dos elementos Cd, Cr e Pb em amostra de cogumelos utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite por análise direta de sólidos (HR-CS SS-GF AAS).

2 METODOLOGIA

As amostras de cogumelos (*in natura*, desidratadas e em conserva) foram adquiridas em supermercados da cidade de Porto Alegre - RS. As amostras foram liofilizadas por 24 horas (Model ModulyonD –Thermo Electron Corporation, USA), moídas em micro moinho de facas (A-11 Basic - IKA-Werke, Germany), peneiradas em malha de nylon 77 µm e armazenadas

em tubos de plástico. As amostras desidratadas não foram liofilizadas, somente moídas e peneiradas. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Traços (UFRGS).

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite, modelo ContraAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). Os tubos de grafite utilizados eram revestidos piroliticamente e possuíam aquecimento transversal. As amostras foram diretamente pesadas na plataforma de grafite usando micro balança modelo M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha), com precisão de 0,001 mg. As plataformas foram inseridas no atomizador com o auxílio de pinça pré-ajustada. Todas as medidas foram baseadas na absorvância integrada e os resultados são a média de cinco medidas. Na Tabela 1, é apresentado o programa de aquecimento utilizado para a análise de Cd, Cr e Pb nos cogumelos.

Table 1: Programa de temperatura para a determinação de Cd, Cr e Pb em cogumelos utilizando HR-CS SS-GF AAS.

Estágio	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s)	Fluxo de gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	90	10	20	2
Secagem 2	130	20	30	2
Pirólise	800 ^{a,c} ; 1600 ^b	300	30	2
Atomização	1600 ^a ; 2000 ^c ; 2500 ^b	3000	7 ^c ; 10 ^{a,b}	0
Limpeza	2600 ^b	1000	7 ^c ; 10 ^{a,b}	2

^aCd; ^bCr; ^cPb
Fonte: autores.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ANVISA, por meio, da resolução 42/2013, determina limites de contaminantes para cogumelos, considerando a espécie dos mesmos. Para o Cd a resolução estabelece um limite superior de 200 µg kg⁻¹ para cogumelos das espécies *Agaricus*, *Pleurotus* e *Lentinus* e 50 µg kg⁻¹ para cogumelos das demais espécies. Enquanto para o Pb a quantidade máxima permitida é de 300 µg kg⁻¹ para cogumelos das espécies *Agaricus*, *Pleurotus* e *Lentinus* e 100 µg kg⁻¹ para cogumelos das demais espécies (BRASIL, 2013). Por meio da resolução 269/2005 a ANVISA recomenda um consumo de 35 µg dia⁻¹ de cromo (BRASIL, 2005).

Na Tabela 2 observa-se os resultados encontrados para este estudo. A concentração de Cd entre as espécies de cogumelo variou de 18-631 µg kg⁻¹, para o Cr variou de 284-4465 µg kg⁻¹, e para o Pb variou de 10-560 µg kg⁻¹. As espécies que apresentaram a maior concentração de Cd foram *Lentinus* spp. (631 ± 59 µg kg⁻¹) e *Pleurotus* spp. (265 ± 15 µg kg⁻¹), para o Cr foram *B. edulis* (4465 ± 405 µg kg⁻¹) e *B. luteus* (4414 ± 453 µg kg⁻¹) e para o Pb *B. luteus* (560 ± 50 µg kg⁻¹) e *S. luteus* (240 ± 10 µg kg⁻¹).

Tabela 2: Concentrações de Cd, Cr e Pb em amostras de cogumelos. (n=5)

Cogumelos	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1} \pm \text{DP}$)	Cr ($\mu\text{g kg}^{-1} \pm \text{DP}$)	Pb ($\mu\text{g kg}^{-1} \pm \text{DP}$)
<i>A. bisporus</i>	18 \pm 2	551 \pm 43	10 \pm 1
<i>Lentinus</i> spp.	631 \pm 59	284 \pm 14	20 \pm 1
<i>Agaricus</i> spp.	52 \pm 4	622 \pm 54	170 \pm 10
<i>Pleurotus</i> spp.	265 \pm 15	348 \pm 23	60 \pm 4
<i>B. edulis</i>	209 \pm 15	4465 \pm 405	560 \pm 50
<i>B. luteus</i>	43 \pm 3	4414 \pm 453	80 \pm 4
<i>S. luteus</i>	22 \pm 2	1334 \pm 111	240 \pm 10
<i>C. cibarius</i>	119 \pm 10	3260 \pm 280	170 \pm 10

Fonte: autores.

Das quatro amostras de três espécies de cogumelos (*Agaricus*, *Pleurotus* e *Lentinus*) estudadas metade estavam acima do limite superior permitido pela legislação para o Cd e nenhuma para o Pb. Ao considerar as outras quatro espécies de cogumelo estudadas observa-se que duas amostras estavam em desacordo com a legislação para Cd e três amostras em desacordo para o Pb. Para atingir a recomendação de Cr diária recomendada seria necessário ingerir, sem considerar outras fontes de alimentos, 8 g de *B. luteus* e *B. edulis*, 11 g de *C. cibarius*, 27 g *S. luteus* e para as demais espécies seria necessário uma ingestão diária de 70-120 g por dia.

Outros estudos também avaliaram a concentração de Cd, Cr e Pb em diferentes espécies de cogumelos: para espécie de *Boletus* as concentrações de Cd (790 a 2200 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Cr (5000 a 7600 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Pb (590 a 1800 $\mu\text{g kg}^{-1}$) foram altas e superiores as concentrações apresentadas neste estudo (FALANDYSZ, 2017); para a espécie *C. cibarius* as concentrações encontradas variaram de 88-670 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o Cd, 87-320 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o Cr e 180-1100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o Pb, ao comparar com os dados deste estudo, os resultados são maiores para Cd e Pb, e menores para o Cr (DREWNOWSK e FALANDYSZ, 2015); Sithole *et al.* (2017) estudaram as espécies *A. bisporus* e encontraram concentrações mais baixas para Cr ($\leq 370 \mu\text{g kg}^{-1}$) e Pb ($\leq 4,26 \mu\text{g kg}^{-1}$) do que as deste trabalho; e Maihara *et al.* (2008) avaliaram a concentração de Cd em espécies de *Pleurotus* (11 - 229 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e *Agaricus* (< limite de detecção), as quais apresentaram resultados semelhantes aos deste estudo, entretanto para *Lentinus* (114 – 195 $\mu\text{g kg}^{-1}$) o valor encontrado foi inferior ao deste estudo.

A contaminação dos cogumelos por Cd, Cr e Pb ocorre devido a contaminação do solo que pode ser causada por processos industriais, baterias recarregáveis, esgotos e fertilizantes, desta forma, observa-se o grande potencial dos cogumelos, atuando como bioindicadores, para serem utilizados como ferramenta de avaliação de impactos ambientais (JAISHANKAR, 2014; FIGUEIREDO, 2007). Por isso, são necessários métodos fáceis, rápidos, exatos e precisos que utilizem técnicas modernas para determinar metais potencialmente tóxicos em amostras de cogumelos.

4 CONCLUSÃO

É de extrema importância a investigação de contaminantes em amostras de cogumelos, pois como foi apresentado neste estudo somente três amostras de cogumelos não apresentaram concentrações de Cd e Pb acima do limite recomendado pela legislação, indicando, desta forma, que o solo no qual foram cultivados, havia uma grande quantidade de elementos potencialmente tóxicos, confirmando a capacidade do uso dos cogumelos como bioindicadores de impactos ambientais, visto que a contaminação provém, normalmente, do uso de agrotóxicos e fertilizantes, proximidade com áreas poluídas, uso de água contaminada, entre outros fatores. Para o Cr, é importante considerar a quantidade ingerida de cogumelos por dia para atingir a recomendação de consumo, sendo, entretanto necessário consumir uma grande quantidade de cogumelos.

A técnica HR-CS SS-GF AAS utilizada neste estudo permitiu avaliar com precisão e exatidão de forma rápida e simples a concentração de Cd, Cr e Pb em amostras de diferentes espécies de cogumelos.

REFERÊNCIAS

ALONSO, J.; SALGADO, M.J.; GARCIA, M.A.; MELGAR, M.J. Accumulation of Mercury in Edible Macrofungi: Influence of Some Factors. **Arch Environ Contam Toxicol.**, v. 38, p. 158-162, 2000.

ALONSO, X. Bioacumulación de metales pesados en macromicetos. **Anais Asoc Micol Pantorra.** v. 2, p. 53-70, 2002.

BARENDZ, A.W. Food safety and total quality management. **Food Control**, v. 9, p. 163-170, 1998.

BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Diário oficial da União nº 184, seção 1, páginas 371 e 372, 2005.

BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013. Diário oficial da União nº 168, seção 1, página 33 a 35, 2013.

DREWNOWSKA, M.; FALANDYSZ, J. Investigation on mineral composition and accumulation by popular edible mushroom common chanterelle (*Cantharellus cibarius*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 113, p. 9-17, 2015.

FALANDYSZ, J.; ZHANG, J.; WIEJAK, A.; BARAŁKIEWICZ, D.; HANĆ, A. Metallic elements and metalloids in *Boletus luridus*, *B. magnificus* and *B. tomentipes* mushrooms from polymetallic soils from SW China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, p. 497-502, 2017.

FIGUEIREDO, A.E.M. **Avaliação da contaminação metálica de cogumelos das regiões da Beira Interior e Trás-os-Montes.** 140 folhas. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. Universidade do Porto, 2007.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, p. 60-72, 2014.

KALAC, P.; SVOBODA, L. A review of trace element concentrations in edible mushroom. **Food Chemistry**, v. 69, p. 273-281, 2000.

KEIZER, G.J. The complete encyclopedia of mushrooms. Rebo publishers. 1 ed. Lisse, 1998.

MAIHARA, V.A.; MOURA, P.L.; CATHARINO, M.G.; CASTRO, L.P.; FIGUEIRA, R.C.L. Arsenic and cadmium content in edible mushrooms from São Paulo, Brazil determined by INAA and GF AAS. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 278, p. 395-397, 2008.

MELGAR, M.J.; ALONSO, J.; GARCÍA, M.A. Total contents of arsenic and associated health risks in edible mushrooms, mushroom supplements and growth substrates from Galicia (NW Spain). **Food and Chemical Toxicology**, v. 73, p. 44-50, 2014.

NNOROM, I.C.; JARZYŃSKA, G.; DREWNOWSKA, M.; DRYŻAŁOWSKA, A.; KOJTA, A.; PANKAVEC, S.; FALANDYSZ J. Major and trace elements in sclerotium of *Pleurotus tuber-regium* (Ósū) mushroom - dietary intake and risk in southeastern Nigeria. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 29, p. 73-81, 2013.

SILVA-JÚNIOR, E.A. **Manual de controle higiênico-sanitário em serviços de alimentação**. São Paulo: Livraria Varela, 6ª edição, 2012. 625 p.

SITHOLE, S.C.; MUGIVHISA, L.L.; AMOO, S.O.; OLOWOYO, J.O. Pattern and concentrations of trace metals in mushrooms harvested from trace metal-polluted soils in Pretoria, South Africa. **South African Journal of Botany**, v. 108, p. 315-320, 2017.

SMITH, J.L.; GROFF, J.L.; GROPPER, S.S. **Nutrição avançada e metabolismo humano**. Boston: Cengage Learning, 5ª edição, 2011. 617 p.

VALVERDEM, M.E.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, T.; PAREDES-LÓPEZ, O. Edible mushrooms: improving human health and promoting quality life. **International Journal of Microbiology**, v. 2015, p. 1-14, 2015.

WANG, X.M.; ZHANG, J.; LI, T.; WANG, Y.Z.; LIU, H.G. Content and Bioaccumulation of Nine Mineral Elements in Ten Mushroom Species of the Genus *Boletus*. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2015, p. 1-7, 2015.

WEXLER, P. Encyclopedia of Toxicology. Academic Press, 3ª edição, 2014. 5220 p.