



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS (IBB-UNESP) - CAMPUS DE BOTUCATU

BRUNO RICARDO SILVA FUMES

**METAIS PESADOS EM COGUMELOS COMESTÍVEIS ORGÂNICOS X
PROCESSADOS: RISCOS À SAÚDE?**

BOTUCATU

2019



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS (IBB-UNESP) - CAMPUS DE BOTUCATU

BRUNO RICARDO SILVA FUMES

METAIS PESADOS EM COGUMELOS COMESTÍVEIS ORGÂNICOS X
PROCESSADOS: RISCOS À SAÚDE?

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto e
Biociências, da Universidade
Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para sua conclusão

Orientadores:
Prof. Dr. Alaor Aparecido Almeida
Profa. Dra. Valéria Cristina Sandrim.

BOTUCATU

2019

BRUNO RICARDO SILVA FUMES

METAIS PESADOS EM COGUMELOS COMESTÍVEIS ORGÂNICOS X
PROCESSADOS: RISCOS À SAÚDE?

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto e
Biociências, da Universidade
Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para sua conclusão

BANCA EXAMINADORA

Orientadora
Profa. Dra. Valéria Cristina Sandrim.

Coorientador
Prof. Dr. Alaor Aparecido Almeida

Prof. Dr. Carlos Alan Dias Junior

Dedico esse trabalho à minha Família, que se esforçou e apoiou integralmente essa trajetória tão complexa e tortuosa que enfrentei. Mas valeu a pena. Sempre terá valido a pena.

AGRADECIMENTOS

Decidi ser direcionado a todos que me ajudaram nessa conquista, árdua para mim, e que sem essas pessoas, muito possivelmente eu não teria conseguido resolver o que precisava ser resolvido e aprender um pouco com todos a ser alguém melhor momento após momento. Sempre mantive a fé em que “tudo sempre tende a melhorar” (eu) e “se estiver atravessando um inferno, continue atravessando” (autor desconhecido) e “cada pessoa é única, tem seu tempo e sua história” (autor desconhecido) e “é na sutileza que mora a evolução espiritual/pessoal” (Eu);

Acredito que, primeiramente, tenho que agradecer pelos meus cachorros e cachorras, e meu gato, que me ensinaram a ser uma pessoa boa, coerente, feliz, amoroso e manter uma sanidade mental questionável.

A meus Pais, Luiz Fumes e Miriam Fumes, que sempre me apoiaram, que me confortaram ao máximo possível, também a manter o foco e derrotar o monstro que entrou na minha vida, pelas lições e pelas brigas, pelas lutas, pelas conquistas e pelo Amor. Sem eles eu não conseguiria ter estudado na UNESP de Botucatu.

A Ivy Fini Rodrigues, pela orientação, atenção, coautoria, terapeuta, ... e norteadora do trabalho. Além de toda sua família, pelo suporte amoroso único disposto a mim. Abençoados sejam.

A minha Madrinha, Tia Edna Gonçalves, funcionária exemplar da FMB, que me enxergou no fundo do poço e estendeu toda corda que possuía para eu abraçar a felicidade e vencer o obscuro.

A meu irmão, Luiz Carlos Fumes, que, mesmo cético, tem minha gratidão pela infância complexa, mas apoio incondicional, principalmente pela Canela e pelo Bode.

Pelo Mercúrio (Hg) que me roubou muitas capacidades cognitivas. Pelo Rivotril que me cegou por anos a fio. E pela Medicina desleixada de alguns, que não enxergou, por mais de 6 anos, um diagnóstico básico de intoxicação por mercúrio.

Aos funcionários do IBB e da FMB, a todos os “Bom dia” e “Salve, Mano” respondido com um sorriso. Pelas conversas, pela paciência, pelo respeito que temos uns aos outros e pelo amor e respeito a absolutamente todos.

Aos funcionários do CEATOX, pelo café forte de manhã, pelo Professor Godinho pelo Reiki e pelas oportunidades; à Sarah pelas conversas, reclamações, risadas e incensos; ao Dr. Alaor, pelas conversas riquíssimas e pela espectrometria de absorção atômica; à Professora Valéria ao Juliano, irmão Reikiano; à Sra. Rita, pela atenção sempre gentil e prestativa; a enfermeira Josi, pelo exemplar serviço prestado, e pelos melhores Pães de Mel; à Cristina, pela companhia e conversas agradáveis e o Café Tesouro gostoso de todas manhãs; ao Prof. Fábio pelo respeito e atenção; Prof. João Leandro; Doutorando Fábio Anselmo; A todos que conheci e a todos os animais que tiveram suas vidas à serviço da ciência,

respeitosa e séria, realizada na pesquisa do CEATOX de Botucatu há mais de 30 anos.

Agradeço a evolução que venho tendo, sou grato pela vida e pela luta individual que cada pessoa carrega em sua história.

“A natureza
O que prende demais minha atenção
É um touro raivosos numa arena
Uma pulga do jeito que é pequena
Dominar a bravura d um leão
Na picada ele muda a posição
Pra coçar-se depressa com certeza
Não se serve da unha nem da presa
Se levanta da cama e fica em pé
Tudo isso provando o quanto é
Poderosa e suprema, a natureza

A natureza Admiro demais o beija-flor
Que com medo da cobra inimiga
Só constrói o seu ninho na urtiga
Recebendo lição do criador
Observo a coragem do condor
Que nos montes rochosos come a presa
Urubu empregado da limpeza
Como é triste a vida do abutre
Quando encontra um morto é que se nutre
Quanto é grande e suprema a natureza

A natureza A abelha por deus foi adestrada
Sem haver um processo bioquímico
Até hoje não houve nenhum químico
Pra fazer a ciência dizer nada
O buraco pequeno da entrada
Facilita a passagem com franqueza
Uma é sentinela de defesa
E as outras se espalham no vergel
Sem turbina, sem tacho fazem mel
Quanto é grande o poder da natureza.

A natureza Não há pedra igualmente ao diamante
Nem metal tão querido quanto o ouro
Não existe tristeza como choro
Nem reflexo igual ao do brilhante
Nem comédia maior que a Dante
Nem existe acusado sem defesa
Nem pecado maior que a avareza
Nem altura igualmente ao firmamento
Nem veloz igualmente ao pensamento
Nem há grande igualmente a natureza

A natureza Tem um verso que fala da maconha
Que é uma erva que dá nomeio do mato
Se fumada provoca um tal barato
A maior emoção que a gente sonha
A viagem às vezes é medonha
Dá suor, dá vertigem, dá fraqueza
Porém quase sempre é uma beleza
Eu pormenores experimento todo dia
Se tivesse um agora eu bem bem queria
Pois a coisa é da santa natureza.
A natureza”

(A Natureza - Zé Ramalho)

RESUMO

O presente estudo tem por objetivo determinar a presença e concentrações de sete elementos metálicos (As, Pb, Hg, Cd, Ni, Cu e Mn) em quatro espécies populares de cogumelos orgânicos comestíveis, na ordem de *Agaricus bisporus* (Champignon de paris) e *A. bitorquis*. (Champignon), *Pleurotus ostreatus* (Shimeji) e *Lentinula edodes* (Shitake), obtidas através de cultivos orgânicos regionais e marcas em conserva por processos industriais (processadas em conserva). Todas as espécies orgânicas foram coletadas no 1º semestre do ano de 2019. Média de 0,5 gramas de cada amostra desidratada (corpo de frutificação) foram tratadas com ácido nítrico concentrado e digerido em tubos de ensaio aquecidos em bloco de digestão por 45 minutos a 140°C. Para a determinação dos elementos fez-se uso das técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica com chama, FAAS (do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) para As, Cd, Cu, Ni, Pb e Mn - e HG-AAS (do inglês, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry) para Hg. Com os valores obtidos, quanto a presença dos sete metais potencialmente tóxicos do estudo no corpo dos cogumelos, acreditamos/questionamos se eles realmente estão dentro dos limites determinados pela Agências Reguladoras do Brasil (ANVISA) que diz respeito a cogumelos inteiros não desidratados.

Palavras-chave: Cogumelo. FAAS. HG-AAS. Bioacumulação. Metais pesados. Toxicologia. As. Cd. Cu. Ni. Pb. Mn. Hg.

RESUMEN

El presente estudio tiene como objetivo determinar la presencia y concentración de siete elementos metálicos (As, Pb, Hg, Cd, Ni, Cu y Mn) en cuatro especies populares de hongos orgánicos comestibles, en el orden de *Agaricus bisporus* (Champignon de paris) y *A. bitorquis*. (Champignon), *Pleurotus ostreatus* (Shimeji) y *Lentinula edodes* (Shitake), obtenidas de cultivos orgánicos regionales y marcas enlatadas mediante procesos industriales (procesados enlatados). Todas las especies orgánicas se recolectaron en la primera mitad de 2019. Un promedio de 0.5 gramos de cada muestra deshidratada (cuerpo fructífero) se trató con ácido nítrico concentrado y se digirió en viales de digestión calentados durante 45 minutos. 140°C. La espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) para As, Cd, Cu, Ni, Pb y Mn, y las técnicas HG-AAS (hidruro) se utilizaron para determinar los elementos. Generación de espectrometría de absorción atómica) a Hg. Con los valores obtenidos, con respecto a la presencia de los siete metales potencialmente tóxicos del estudio en el cuerpo de los hongos, creemos / cuestionamos si realmente están dentro de los límites determinados por las agencias reguladoras brasileñas (ANVISA) con respecto a los hongos enteros no deshidratados.

Palabras clave: setas. FAAS HG-AAS. Bioacumulación Metales pesados. Toxicología As. Cd. Cu. Ni Pb. Mn. Hg.

ABSTRACT

The present study aims to determine the presence and concentration of seven metallic elements (As, Pb, Hg, Cd, Ni, Cu and Mn) in four popular edible organic mushroom species, in the order of *Agaricus bisporus* (Champignon de paris) and *A. bitorquis*. (Champignon), *Pleurotus ostreatus* (Shimeji) and *Lentinula edodes* (Shitake), obtained from regional organic crops and canned brands by industrial (canned processed) processes. All organic species were collected in the first half of 2019. An average of 0.5 grams of each dehydrated sample (fruiting body) was treated with concentrated nitric acid and digested in heated digestion vials for 45 minutes. 140°C. Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) for As, Cd, Cu, Ni, Pb and Mn - and HG-AAS (Hydride) techniques were used to determine the elements. Generation Atomic Absorption Spectrometry) to Hg. With the values obtained, regarding the presence of the seven potentially toxic metals of the study in the body of the mushrooms, we believe / question if they really are within the limits determined by the Brazilian Regulatory Agencies (ANVISA) regarding whole non-dehydrated mushrooms.

Keywords: Mushroom. FAAS. HG-AAS. Bioaccumulation Heavy metals. Toxicology. As. Cd. Cu. Ni. Pb. Mn. Hg.

LISTA DE ABREVIATURAS

As:	Arsênio; do latim <i>arsenium</i>
Pb:	Chumbo; do latim <i>plumbum</i>
Hg:	Mercúrio; do latim <i>hydrargyrum</i>
Cd:	Cádmio; do latim <i>cadmia</i>
N:	Níquel; do alemão <i>kupfernickel</i>
Cu;	Cobre; do latim <i>cuprum</i>
Mn:	Manganês; do latim <i>magnes</i>
HG-AAS:	Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry)
FAAS:	Flame Atomic Absorption Spectrometry

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração de metais em amostras de cogumelos (ppm).....	40
Tabela 2 - Comparação entre os valores encontrados e os limites da ANVISA.....	42
Tabela 3 - Comparações entre Grupo 1 (orgânico) e Grupo 2 (em conserva.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resultados do Mann-Whitney Rank Sum Test em relação ao As.....45

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Limites determinados pela ANVISA.....	42
Quadro 2 – Concentrações de metais nos cogumelos estudados x Limite ANVISA.....	46
Quadro 3 – Resultados numérico das amostras.....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 COGUMELOS	18
2.1.1 Os cogumelos comestíveis	20
2.1.1.1 Shitake	22
2.1.1.2 Shimeji	23
2.1.1.3 Champignon	24
2.1.2 O consumo dos cogumelos comestíveis no Brasil	24
2.2 BIOACUMULAÇÃO	25
2.3 TOXICIDADE DOS METAIS DESSE ESTUDO	28
2.3.1 Arsênico (As)	28
2.3.2 Cádmio (Cd)	29
2.3.3 Cobre (Cu)	30
2.3.4 Níquel (Ni)	31
2.3.5 Chumbo (Pb)	32
2.3.6 Manganês (Mg)	33
2.3.7 Mercúrio (Hg)	34
3 OBJETIVOS	36
3.1 OBJETIVO GERAL	36
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	36
4 METODOLOGIA	37
4.1 AMOSTRAS UTILIZADAS	37
4.2 METAIS ANALISADOS	37
4.3 MÉTODO UTILIZADO	37
4.4 PROCEDIMENTOS	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
REFERENCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Os cogumelos são fungos conhecidos no Oriente há milênios e já os utilizava como alimento de elevado valor nutritivo e terapêutico por sua composição nutricional, proteica, carboidratos, vitaminas e certos minerais.

Tem-se conhecimento atual de aproximadamente 2000 espécies comestíveis e cerca de 25 delas são cultivadas comercialmente. Existem 4 espécies mais cultivadas e consumidas no Brasil: *Agaricus bisporus*, e *Agaricus bitorquis*, respectivamente, conhecidos como champignon e champignon de Paris; *Lentinula edodes*, como Shiitake; e *Pleurotus ostreatus*, como shimeji ou hiratake (FURLANI; GODOY, 2007).

Dias (2013) discorre que vários estudos têm sido demonstrados o potencial de microrganismos, como algas, bactérias e fungos para retenção de contaminantes no ambiente. Assim, os cogumelos vêm sendo utilizados como bioindicadores de contaminação ambiental por metais pesados.

Se porventura esses cogumelos comestíveis contaminados forem consumidos por humanos, essas espécies podem constituir uma via de exposição humana, levantando questões de saúde pública (DIAS, 2013)

A justificativa desse trabalho é promover a reflexão e discussão sobre os possíveis riscos potenciais toxicológicos vinculado ao consumo frequente de alimentos que possuem concentrações de valores de metais pesados, tóxicos e não tóxicos, acima dos valores recomendados pelas Agências Reguladoras do Brasil (ANVISA), Organização Mundial da Saúde (OMS) e Food and Drug Administration (FDA), no caso específico, de cogumelos comestíveis mais comumente consumidos no Brasil.

Serão analisadas amostras orgânicas de Champion, Shitake e Shimeji; salientando a escassez de estudos sobre a presença e quantidades desses metais pretende-se comparar a produção orgânica e processadas. Já que, teoricamente, é esperado que a produção orgânica sempre seja “mais segura com níveis de resíduos de metais pesados dentro dos valores de referência”; portanto esta hipótese será testada.

Na literatura, até o presente momento, observou-se que em algumas amostras os valores eram bem acima do recomendado, tanto no cogumelo processado quanto nos orgânicos.

Dessa forma, pode-se expor ao consumidor e ao produtor, tornando-os ciente de que o consumo desses cogumelos, a médio e longo prazos, pode levar a um importante quadro de intoxicação e bioacumulação de metais pesados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 COGUMELOS

Até 1969 os cogumelos faziam parte do reino vegetal, quando deram início a um novo Reino da natureza, o *Fungi* e, portanto, são considerados fungos com bolores e mofos. Apresentam paredes celulares quitinosa (quitina) enquanto as células vegetais celulose, com exceção de alguns fungos aquáticos, que não usam amido como substância de reserva. Por não sintetizam clorofila, diferem-se dos vegetais. Organismos heterótrofos necessitam de obter seu alimento a partir de outros organismos, já que não são capazes de o sintetizar. “Podem nutrir-se de matéria orgânica morta – fungos saprofitos, ou viva – fungos parasitários” (GONÇALVES, 2012).

Cogumelo é a nomenclatura que designa o corpo de frutificação de alguns fungos pluricelulares eucariotos, desprovidos de clorofila, macromicetos com atividade reprodutiva por esporulação, dos fungos superiores ascomicetos (filo *Ascomycota*) e basidiomicetos (filo *Basidiomycota*). Conhecidos como bolores ou leveduras, possuem formatos e dimensões ímpares e sua nutrição se dá por absorção através dos micélios (STAMETS, 1983).

Serra (2017) cita que o reino Fungi, provavelmente, seja composto por mais de 5,1 milhões de espécies, das quais apenas 70.000 são conhecidas, ou seja, 95% da micodiversidade ainda não foi descrita. Apenas 10% dos fungos conhecidos são capazes de formar corpos de frutificação (cogumelos).

Muitas espécies de cogumelos se apresentam com o formato de um guarda-chuvas, isto é, chapéu e um pé ligados, mas também formam bolas, estrelas e formatos como favo-de-mel. O chapéu pode ter formato plano, oval, cônico, convexo, deprimido, umbilicado, entre outros. Sob o chapéu, há o himenóforo, local de formato laminar, liso, tubular ou poroso. É onde ocorre a produção dos esporos do cogumelo. A cor do cogumelo depende de cada espécie específica, mas também reflete o estado nutricional do organismo e também da maturidade do mesmo. Tem consistência carnosa, gelatinosa ou cartilaginosa (GONÇALVES, 2012).

Segundo Gonçalves (2012) os micélios, de um fungo filamentosos, são a sua parte vegetativa, constituída por hifas ou filamentos, têm o citoplasma irregularmente septado por invaginações interiores na parede celular, dividindo as hifas em sessões, cuja consequência/função é a comunicação citoplasmática entre as células do micélio do cogumelo em questão.

Os fungos são organismos vivos, cuja parede celular é formada, principalmente, por quitina (longas cadeias de N-acetilglucosamina), um polissacarídeo associado a proteínas e lipídeos; o polissacarídeo glucano (polímeros de glicose) também podem existir. Seu perfil da composição química é dependente de sua taxonomia. Totalmente ausente de clorofilas. Constituindo a membrana plasmática tem-se essencialmente lipídeos, proteínas e esteroides, cujo principal é o ergosterol (SERRA, 2017).

Os cogumelos são seres heterotróficos, isto é, a obtenção de sua energia se dá pela quebra de moléculas orgânicas, não sendo capazes de sintetizar suas moléculas orgânicas a partir de moléculas inorgânicas. Dependente da secreção de enzimas no substrato em que se encontra, para quebra de moléculas orgânicas no ambiente, degradando celulose, ácido húmico e outros nutrientes (GONÇALVES, 2012).

A absorção de nutrientes, em todas as espécies de cogumelos, é realizada através de suas hifas, formando uma complexa rede de conexão ao substrato em que se encontra (DURSUN *et al.*, 2006).

De modo geral são seres aeróbicos e sua nutrição varia dependendo da espécie. Saprófitos, são os que vivem em restos orgânicos, esses fungos são capazes de reciclar a matéria orgânica, quebrando e convertendo substâncias como lignina e celulose, do meio, e utilizando estas em substâncias úteis para si e aos organismos ao redor. Micorrízicos, nos fungos produtores de cogumelos, estruturas chamadas micélios se associam às raízes de plantas, protegendo a planta de desidratação e parasitismo, em troca o fungo recebe a energia necessária para seu desenvolvimento. (GONÇALVES, 2012).

Sendo decompositores por excelência, necessitam de matéria orgânica para sobreviver, têm grande capacidade de mobilizar íons e metais existentes no solo. Acumulam glicogênio, semelhante aos animais, possuem grande capacidade de fixação de água e quebra de longas cadeias de macromoléculas. (GONÇALVES, 2012).

2.1.1 Os cogumelos comestíveis

Como alimentos os cogumelos são bastante apreciados desde idades antigas e por seu conhecido elevado valor nutritivo e suas aplicações medicinais, além de serem considerados uma especiaria de pratos culinários nobres. Iguarias como cogumelos comestíveis podem ter funções terapêuticas, prevenindo doenças e aumentar a capacidade imunitária, de defesa do organismo. As propriedades desse corpo de frutificação vão além do sabor exótico suas formas peculiares (FURLANI; GODOY, 2007).

Aceita-se que a produção de cogumelos começou no Ocidente, na França, em Bonnefons, por volta de 1650. Era usado substrato feito de esterco de cavalos, sobras/resíduos úmidos. Acreditava-se que os cogumelos eram presentes no esterco de cavalos como uma espécie de semente, mesmo sendo reconhecido que pilhas de compostos inoculavam umas às outras em pilhas. Por volta de 1700 que o comércio de produção foi oficialmente formalizada. As cavernas aos arredores de Paris foram expandidas pela extração de pedras usadas em edifícios de Paris. A umidade e a escuridão das cavernas, se tornava o ambiente ótimo para a produção dos cogumelos. A produtividade associada ao desenvolvimento francês da época, principalmente nas artes culinárias e gastronômicas, impulsionou o cultivo e comércio pelos próximos anos (GONÇALVES, 2012).

No Brasil, seu uso é regulamentado pela ANVISA, na RDC nº272 de 2005:

Cogumelo comestível: é o produto obtido de espécie(s) de fungo(s) comestível(is), tradicionalmente utilizada(s) como alimento. Pode ser dessecado, inteiro, fragmentado, moído ou em conserva, submetido a processo de secagem e ou defumação e ou cocção e ou salga e ou fermentação ou outro processo tecnológico considerado seguro para a produção de alimentos.

(...)

Cogumelo Comestível: deve ser designado de “Cogumelo”, seguido do nome comum e ou científico da espécie utilizada. A designação pode ser seguida de expressões relativas ao processo de obtenção e ou característica específica e ou finalidade de uso e ou forma de apresentação (BRASIL, 2005, p.2-3).

Nutricionalmente, em peso seco, os cogumelos têm grandes quantias de carboidratos (~60%), proteínas (~23%), fibras (~34%), todos os aminoácidos essenciais e, em menor quantidade, algumas vitaminas como riboflavina (B₂), niacina (B₃) e ácido fólico (B₉), com baixos teores de lipídicos (~5%). Seus valores podem variar por influência do substrato usado, as condições de cultivo, as frutificações e os estágios de desenvolvimento dos corpos de frutificação (GONÇALVES, 2012).

Cogumelos contém 19 ~ 35% de proteínas, sendo considerada boas fontes de proteínas, todos os aminoácidos essenciais são presentes. Eles, os cogumelos, possuem significantes quantias de compostos de nitrogênio não proteicos na sua parede celular de quitina. Fato que sugere boa digestão e absorção dos compostos nitrogenados. (Furlani e Godoy, 2005)

No Shitake, há um polissacarídeo de interesse: lentiniana. O mecanismo de ação de lentiniana por estimular o funcionamento de macrófagos, aumentando a síntese de interleucina 1, importante na depressão de tumores e fatores tumorais. Também, a proliferação de células/linfócitos T, secretando mais interleucina-2. No caso do Champignon de Paris, há baixa quantia concentrações de beta-glucanas. Fonte importante de fibras insolúveis, essenciais para o bom funcionamento do sistema do trato gastrointestinal. (SALGADO, 2005 *apud* GONÇALVES, 2012)

Um estudo, 1000 amostras de 400 espécies de diferentes espécies de cogumelos, mostrou que de forma geral, encontrou concentrações de minerais como: potássio, fósforo, enxofre, magnésio, cálcio e sódio. Sendo o potássio não uniformemente distribuído no corpo de frutificação dos cogumelos mais concentrado no píleo, estipe, parte formadora de esporos e os esporos (KALAC; SVOBODA, 2009).

O metabolismo secundário dos cogumelos e plantas gera compostos fenólicos, considerado grupo mais importante associado a antioxidantes. Intensa capacidade de “quelar” metais pesados tóxicos e não tóxicos além de e inibir a lipoxigenase e radicais livres. Os antioxidantes fenólicos mais comuns de fontes naturais destacam-se os ácidos fenólicos, taninos, flavonóides e tocoferóis (FURLANI; GODOY, 2007).

Nos benefícios para a saúde ao consumo humano, os cogumelos são ótimos alimentos para hipertensos já que mostram baixa razão sódio/potássio, além pelo elevado potássio, cálcio e magnésio, importante ação anti-hipertensiva, proteção ao sistema cardiovascular. (Furlani e Godoy, 2007)

As baixas concentrações de gordura, entre 1,1 ~ 8,3% em peso seco, e algumas espécies contêm os aminoácidos essenciais corpo humano. Quanto ao perfil mineral, são encontrados em concentrações aproximadas de 800 a 40000 mg/kg por elemento, como o fósforo, potássio, enxofre e magnésio, já o zinco, ferro, cobre, cálcio, sódio e manganês estão entre 5 a 500 mg/kg (KALAC; SVOBODA, 2009).

Outros benefícios de extrema relevância são: ação antimicrobiana, ação anti-inflamatória, capacidade de estímulo do sistema imunológico com consequente ação antimutagênica e antitumoral, a redução dos níveis de colesterol e melhoras do quadro de Alzheimer por estímulo de fatores de crescimento de tecido nervoso. Sabe-se, resumidamente, que os cogumelos da família *Agaricaceae*, com principal componente ativo a 1-3-D-Beta-Glucana, têm grande ação antineoplásica, com atividade imunomoduladora, inibindo crescimento tumoral, por estimulação de respostas celulares com produção de citocinas; Encontram-se, nos cogumelos, bioativos, como proteínas, vitaminas riboflavina (B2), niacina (B3), tiamina (B1), ácido fólico (B9) e ácido ascórbico (C), minerais cobre (Cu), fósforo (P), magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na) e zinco (Zn) além de ácidos graxos insaturados e muitas fibras. Reconhecidas importância farmacológica também podem ser encontradas: ergosterol, lecitina, terpenóides e aminoácidos imunomoduladores, a arginina e a glutamina (FURLANI; GODOY, 2007).

2.1.1.1 Shitake

O shitake (“shii”, de árvore; “take”, cogumelo em japonês) é um fungo decompositor de madeira aeróbico, seu nome científico é *Lentinula edodes*, da classe dos Basidiomicetos (PAULA; TARSITANO; GRACIOLLI, 2011).

A origem do cultivo de shitake foi na China, posteriormente introduzida no Japão através do contato com as culturas asiáticas e cultivadores. Muito tempo

depois que o cultivo chegou nas Américas, EUA, Europa (PAULA; TARSITANO; GRACIOLLI, 2011; FEDERICO et al., 2002; ANDRADE; MINHONI; ZIED, 2008)

O shitake é capaz de se desenvolver numa grande variedade de materiais compostos de celulose e lignina, seu cultivo pode ser feito em toras de madeira ou serragem, também em resíduos agrícolas de forma axênico (ANDRADE; MINHONI; ZIED, 2008). No Brasil o cultivo do shitake, majoritariamente, é feito em pequenas propriedades rudimentarmente, fazendo uso de instalações adaptadas pré-existentes (BONONI, 2003).

No estado de São Paulo, destaca-se como maior cultivador nacional. Descendentes de imigrantes orientais, através de sistema familiar produz cogumelos em pequenos locais, como propriedades, trabalhando mutuamente em mutirão (BONONI, 2003).

O interesse no consumo do shitake, além do sabor apreciável, também por ser atribuído suas ricas taxa nutricional e absorviva, além de medicinal relevância, torna o segundo cogumelo mais consumido em todo o globo. Grande parte dos descendentes asiáticos, e recentes divulgações na mídia comercialmente, vem sendo positivo para incorporar o maior consumo no hábito alimentar do povo brasileiro (Frederico et al., 2008).

2.1.1.2 Shimeji

Shimeji é a designação popular para o fungo *Pleurotus ostreatus*. (STURION; RANZANI; 2010), e é uma espécie com cultivo explorado pela sua significativa importância gastronômica (BONONI, 2003).

Considera-se uma espécie de extrema valor pelas suas substâncias consideradas antimicrobianas e antitumorais/anticancerígenas. O corpo de frutificação desse fungo pode ser cultivado nos mais diversos substratos, seja formulado com base em resíduos agroindustriais ou natural. Sabe-se que a produtividade varia em função do substrato usado (STURION; RANZANI; 2010).

Espécies deste gênero ocupam a terceira posição na produção comercial de cogumelos do mundo, contendo baixa caloria e alta umidade (SARTORI, 2011).

2.1.1.3 Champignon

O cogumelo do champignon (*Agaricus bitorquis* e *A. bisporus*) é um fungo comestível e largamente valorizado gastronomicamente. Nos últimos anos, a produtividade dos gêneros comestíveis vem crescendo consideravelmente, pois oferecem boa alternativa na produção de alimentos alternativos de sabor e qualidade distintos, de ótimo valor nutritivo e baixo teor calórico. (ARAUJO *et al*, 2016)

Ainda hoje, o champignon é líder no ranking mundial de produção e consumo de cogumelos comestíveis, de alto índice na produtividade (BONONI, 2003).

Sendo um cogumelo de clima preferencialmente temperado, requer baixas temperaturas para induzir a frutificação. Essa exigência é um fator limitante do cultivo no Brasil, exigindo investimento em ambientes controlados de temperatura e umidade, gerando valores financeiros acima para o consumidor (FIGUEIREDO; DIAS, 2014).

2.1.2 O consumo dos cogumelos comestíveis no Brasil

Inicialmente a produção de cogumelos era feita em substratos com esterco de ruminantes, onde se acreditava encontrar os esporos dos fungos desejados, e resíduos de alimentos. A produção comercial foi formalizada no século XVI, quando edifícios parisienses alagados e cavernas se tornaram ideais para o cultivo desses organismos. O desenvolvimento culinário europeu, associado às necessidades de produtividade e nutrição, impulsionou o cultivo comercial. Já no Brasil, esse quadro de produtividade é recente, iniciando na década de 50, na região de Mogi das Cruzes, no Estado de São Paulo (BONONI, 2003).

O cultivo nacional de cogumelos comestíveis vem crescendo, cerca de 15% ao ano. Espécies comestíveis e cultivadas mais comumente são: *Agaricus bitorquis* (Champignon), *A. bisporus* (Champignon de Paris), *Lentinus edodes* (Shiitake) e *Pleurotus spp* (Shimeji). Espécies, como shitake e shimeji, deixaram de

ser apenas presentes em culinária de alto nível para alimentos populares e de grande distribuição popular (ARAÚJO *et al.*, 2016)

A ingestão de cogumelos no Brasil ainda é considerada muito baixa, por volta de 70 a 160 gramas por habitante anualmente. Já em países como a China se aproximam de 10 quilogramas por habitante/ano (KALAC; SVABODA, 2000).

Em relação ao ainda baixo consumo, Araújo e colaboradores (2016) explicam que os valores elevados de cogumelos comestíveis no Brasil ainda é o maior responsável por este fato, associada à diversas crenças sobre não serem absolutamente seguros ao consumo humano. A baixa produtividade nacional também favorece a não escassa presença desse alimento no prato dos brasileiros.

Muitas espécies de cogumelos comestíveis são encontradas naturalmente em regiões brasileiras, como: *Lepista nuda*; *Auricularia fuscosiicciuea*; *Suillus edulis*; *Favolus brasiliensis*; *Macrolepiota procer*; *Oudemansiella canarri*; *Armiliana mellea*; *Auriculcuia delicata*; *Agaricus silvaticus*; *Agrocybe perfecta*; *Coprimis comatus*; *Laetiporus sulphureus*; e *Pleurotus ostreatoroseus* (BONONI, 2003).

O Shiitake (*Lentinula edodes*) e Shimeji (*Lyophyllum shimeji*) vêm tendo seu cultivo e consumo crescente nas últimas décadas no Brasil. A adesão de maior diversidade alimentar, com redução do consumo de carne vermelha, costumes alimentares enriquecidos pela cultura exterior, ciência sobre os valores nutricionais favoráveis dos cogumelos (EMBRAPA, 2003).

2.2 BIOACUMULAÇÃO

Em termos gerais, a bioacumulação descreve um grande processo pelo qual compostos químicos são absorvidas pelos organismos e para si. Esse processo ocorrer de forma direta, caso em que substâncias do meio ambiente (solo, sedimento, água, ar, substrato) já a assimilação indireta ocorre pela ingestão de alimentos que contém quantias dessas substâncias (MARCANTE *et al.*, 2014).

O fenômeno de bioacumulação de metais pelos cogumelos ainda não tem seu mecanismo plenamente elucidado, na formação de quelatos entre os metais com os grupos sulfidrilas das proteínas, metioninas dos cogumelos, assim como

ácidos orgânicos dos cogumelos como ácido cítrico, oxálico e ácido químico. Que têm grande afinidade a metais pesados, como Pb e Cd. (MARCANTE *et al.*, 2014).

O processo de bioacumulação pode ser dividido em duas fases: 1) a adsorção de íons metálicos em volta do envelope celular, a bioadsorção. Tal evento não é dependente do metabolismo e 2) a translocação ativa desses metalóides, sendo necessário energia de metabolismo (BALSISSEIRA, 2017).

Dentre os processos que ocorrem na bioadsorção estão a adsorção, a troca iônica e as ligações covalentes. Há grupos químicos principais que participam desse processo, são os de carga negativa, como: como hidroxila, sulfidril; grupos aniônicos como fosfatos e carboxila além de grupos nitrogenados, as aminas (BALSISSEIRA, 2017).

Diversos metais pesados potencialmente tóxicos e não tóxicos foram doseados em cogumelos: chumbo (Pb), cádmio (Cd), ferro (Fe), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), cobre (Cu), cobalto (Co) e zinco (Zn). Sabe-se que a relação existente entre as quantias metálicas existentes num cogumelo e o substrato depende de diversos fatores dentre os quais o tipo de íon metálico, o tipo e espécie de cogumelo, sua nutrição, metabolismo, o tipo de solo, também o local de crescimento do corpo de frutificação do fungo, entre diversos outros. E não são só íons de metais pesados que os cogumelos têm capacidade de captar. Já foram encontrados e descobertos íons radioativos marcados nos cogumelos colhidos em locais próximos de zonas de testes nucleares. Os corpos de frutificação dos cogumelos capturados em Chernobyl, mostraram a presença de isótopos radioativos, como radiocésio e iodo-131. (Figueiredo, 2007)

Dentre as mais diversas substâncias que os cogumelos conseguem bioacumular são pesticidas, ainda largamente utilizados na agricultura de monocultura. Diversas culturas de cogumelos, foram encontradas a existência de várias pesticidas com certa frequência com a desculpa de prevenir e evitar o aparecimento de doenças e as pragas. Dentre as substâncias encontradas: tiabendazole, carbandazina e procloraz-manganésio (MARCANTE *et al.*, 2014).

Certos cogumelos são bioacumuladores de muitos metais, mas também cita uma hipótese de que certas espécies de cogumelos são bioexclusoras de outros metais, por certas espécies apresentarem baixa capacidade de acumular outros. Os

comportamentos entre espécies distintas de cogumelos também são distintos e nem todas crescem no mesmo tipo de substrato (Dias, 2013).

Existe uma correlação espécie específica de cogumelos na bioacumulação de metais pesados, como haver apenas ácido dimertilarsênico numa espécie e arsenato acrescido na composição da outra, também há diferença entre a disposição desses elementos químicos xenobióticos no corpo de frutificação (DIAS, 2013).

Os fungos desempenham papel importante na remoção de metais por meio de sua capacidade de absorver e alocar esses elementos na parede celular, formando um complexo de metal e quitina. A parede celular fúngica é composta, principalmente, de polissacarídeos, alguns dos quais podem estar associados a proteínas, ou outros componentes, com lipídeos e melaninas. A bioacumulação por fungos tem atraído a atenção de pesquisadores, em vista de possíveis riscos à saúde para os consumidores de cogumelos comestíveis cultivados ou silvestres. Se os elementos tóxicos forem bioacumulados pelo organismo, vários sintomas podem ser observados nos sistemas gastrointestinal, neurológico e imunológico. Em contrapartida, tais fungos são considerados de grande potencial para aplicação na biorremediação de solos contaminados (SERRA, 2017).

Serra (2017) ainda cita que o cádmio e o mercúrio são integrados pelos cogumelos por um sistema semelhante ao dos metais essenciais (Cu e Zn). As concentrações de metais no solo parecem ser semelhantes às encontradas nos cogumelos onde estão, ressaltando que a acumulação é mais importante e eficiente quando há baixas concentrações no solo, pois altas concentrações desses elementos podem ser tóxicas às membranas dos cogumelos, comprometendo o desenvolvimento desses organismos em questão.

A elevada afinidade de alguns metais pesados pela matéria orgânica se justificam e se distinguem em 2 formas: 1 através da formação de complexos e compostos catiônicos e 2 através de quelatos formados por complexos dos metais com substâncias do substrato e compostos de alto peso molecular, em especial citação ao cobre (Cu), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (BALDISSERA, 2017)

Alguns metais, como Al, Cu, Ni e Mg influenciam no crescimento dos cogumelos e fungos, já que são potencialmente tóxicos em altas concentrações a

alguns fungos, refletindo em reduzido volume físico do organismo ao crescerem em regiões contaminadas. (FIGUEIREDO, 2007).

2.3 TOXICIDADE DOS METAIS DESSE ESTUDO

Os riscos que a ingestão de cogumelos pode trazer à saúde devem-se à presença de certos contaminantes presentes no meio ambiente, em virtude do grande potencial de acumulação de metais por cogumelos comestíveis e por esses elementos entrarem na cadeia alimentar, como resultado da absorção. Se, porventura, esses cogumelos comestíveis contaminados forem consumidos pelos humanos, essas espécies podem constituir uma via de exposição humana, levantando questões de saúde pública (DIAS, 2013).

A seguir uma explanação das toxidades separada por metais, que serão os procurados neste estudo:

2.3.1 Arsênico (As)

De ocorrência natural, o arsênico é um metaloide sólido e cristalino de cor cinza-prateada. Quando exposto ao ar, seu brilho torna-se de cor preta. É um metal muito utilizado como “agente de fusão” em metais pesados, também processos solda e na manufatura de cristais de silício germânio. O metal arsênico é menos usado na produção de munição bélica, como ligas e placas de chumbo para baterias eletroquímicas. (SILVA, 2001).

No corpo biológico do humano, o arsênico produz efeitos nos sistemas: respiratório, cardiovascular, nervoso central e periférico além do hematopoiético. No respiratório, gera irritação e danos por todas mucosas nasais, da laringe, dos brônquios e bronquíolos. A prolongada exposição pode levar a perfuração do septo nasal, rouquidão peculiar e característica e, longo prazo, a insuficiência pulmonar, tosse crônica e traqueobronquite. No cardiovascular, pode-se observar as lesões vasculares periféricas e importantes alterações em eletrocardiograma. No nervoso, as alterações esperadas são as sensoriais e polineuropatias, já no hematopoiético, observa-se a leucopenia, os efeitos cutâneos e hepáticos. Há observações de que

há relação de carcinomas de pele e brônquios frente a exposição a tal metal pesado tóxico. (CAMPOS, 2019)

A exposição ocupacional ao arsênico ocorre na fabricação de pesticidas, herbicidas e outros produtos agrícolas. Exposto a vapores de arsênico e poeiras podem ocorrer nas indústrias de fundição. Exposição ambiental ao arsênico principalmente ocorre a partir de água potável contaminada com arsênio, que pode ser muito alto dependendo da geologia do subsolo (ATSDR, 2019). A ingestão de grandes doses de inorgânicos o arsênico pode ser fatal. Os sintomas de intoxicação aguda por arsênio podem ser: febre, anorexia, hepatomegalia, arritmia cardíaca, melanose e, em casos fatais, insuficiência cardíaca letal. A ingestão aguda de arsênico pode danificar as membranas mucosas do trato gastrointestinal, causando irritação, formação de vesículas e até descamação. Anemia e leucopenia, particularmente granulocitopenia, ocorrem alguns dias após o uso de altas doses de arsênio exposição e são reversíveis. Infusão intravenosa de arsênio na clínica doses no tratamento da leucemia promielocítica aguda podem ser significativamente ou mesmo fatalmente tóxico em pacientes suscetíveis, e mortes súbitas foram relatadas Agudo exposição a uma dose única alta pode produzir encefalopatia, com sinais e sintomas de dor de cabeça, letargia, confusão mental, alucinação, convulsões e até coma (KLAASSEN, 2013).

2.3.2 Cádmio (Cd)

Logo após sua descoberta em 1817, rapidamente seu uso foi essencial na indústria, na produção de baterias eletroquímicas, tintas e diversos plásticos. O cádmio é presente na natureza quase sempre vinculado aos elementos zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) em proporções que variam de 1:100 ~ 1:1000. É um metaloide que pode ser dissolvido em soluções ácidas e em nitrato de amônia. Se queimado ou superaquecido, produz óxido de cádmio em forma de pó branco amorfo ou em cristais de cor avermelhada. No entanto, tanto o cádmio e quanto o óxido de cádmio não são solúveis em água (ROCHA, 2009).

A toxicidade aguda e alta dose de cádmio, em humanos, é um evento raro. Toxicidade aguda por cádmio causada pela ingestão de concentrações de cádmio

na forma de contaminação bebidas ou alimentos provoca irritação severa ao sistema gastrointestinal epitélio. Os sintomas incluem náusea, vômito e dor abdominal dor. Inalação de vapores de cádmio ou outros compostos de cádmio aquecidos materiais podem produzir pneumonite aguda com edema. Inalação de grandes doses de cádmio pode ser letal para humanos (ATSDR, 2019).

A toxicidade aguda do cádmio depende solubilidade de compostos de cádmio. O principal tóxico é a longo prazo. Os efeitos da exposição de baixo nível de cádmio são lesão renal, obstrutiva doença pulmonar, osteoporose e doença cardiovascular. O câncer é principalmente uma preocupação em grupos ocupacionalmente expostos. Os efeitos tóxicos crônicos do cádmio são claramente muito maiores preocupação do que as raras exposições tóxicas agudas (KLAASSEN, 2008).

A principal forma de exposição ao Cádmio na população em geral é comida. Envenenamento crônico com Cádmio induz distúrbios no metabolismo do Cálcio acompanhado de amolecimento dos ossos, fraturas e deformações esqueléticas. O fígado e os tecidos renais são os dois principais locais de armazenamento de Cd e estes órgãos acumulam quantidades consideráveis de Cd, cerca de 40-80% da carga corporal. Pontos de extremidade de saúde importantes incluem lesão renal e óssea e câncer (ROCHA, 2009).

2.3.3 Cobre (Cu)

O cobre foi, com grande probabilidade, o primeiro metal descoberto e usado, trabalhado e explorado pelo homem. Difícil estabelecer data exata do início de sua utilização pela história humana, mas acredita-se que por volta de mais de 7000 anos. O cobre possibilitou progresso e evolução em diversas civilizações antigas, por poderem ter evoluído da idade da pedra para a idade do bronze. Atualmente, é um elemento ainda muito importante em novas e atuais tecnologias. (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012)

O limite superior seguro para o consumo diário de cobre é estimado em 10 mg Cu por dia. Os efeitos adversos à saúde relatados mais comumente pelo excesso de ingestão oral de cobre são problemas gastrointestinais. Náusea, vômito e dor abdominal foram relatados logo após o consumo de soluções de sulfato de

cobre ou bebidas armazenadas em recipientes que liberam prontamente cobre (KLAASEN, 2013).

A ingestão contínua que exceda o recomendado de sais de cobre, mais frequente do sulfato de cobre, tem potencial de necrose hepática e consequente morte. Muitos estudos de epidemiologia (animais e humanos) não se pode encontraram relações indireta ou diretas da a exposição ao cobre e neoplasias (ATSDR, 2019).

2.3.4 Níquel (Ni)

O níquel (Ni) é um abundante metal na crosta terrestre, também considerado um metal pesado potencialmente tóxico. Em sua forma metálica, é branco/prateado, maleável e possui de grande resistência a corrosão e à oxidação pelo ar, água e por agentes básicos/alcalinos. Dentre vários compostos de níquel, salienta-se os principais como: óxido de níquel (NiO), sulfato de níquel (Ni₃S₂), hidróxido de níquel (NiOH), e cloreto de níquel (NiCl₂). Ácidos fortes e ácidos orgânicos de níquel são solúveis em água, já ácidos inorgânicos fracos e ácidos inorgânicos de níquel são insolúveis. No ambiente natural, predominantemente o níquel encontra na forma iônica Ni²⁺ sendo mais estável na ampla variação de pH e das condições de redox existentes nestes ambientes (BRASIL, 2019)

As exposições a este componente são geralmente muito baixas para serem de real preocupação toxicológica. O níquel tem vários estados de oxidação, mas o estado de oxidação 2+ é a forma mais prevalente em biosistemas. Os principais compostos solúveis de níquel são acetato de níquel, cloreto de níquel, sulfato de níquel e nitrato de níquel. O importante insolúvel em água compostos de níquel incluem níquel sulfito de níquel subsulfito de níquel carbonato de níquel, níquel e carbonato de níquel (ATSDR, 2019). A intoxicação começa com dor de cabeça náuseas, vômitos e dor epigástrica ou torácica, seguidos por tosse, hiperpneia, cianose, sintomas gastrointestinais e fraqueza. Os sintomas podem acompanhar febre e leucocitose. Os casos mais graves, pode progredir para pneumonia, e falhas, com eventual edema cerebral e morte. (ATSDR, 2019)

Há também a dermatite de contato induzida por níquel. É o efeito adverso mais comum à saúde pela exposição ao níquel e é encontrado em 10% a 20% da população geral. Pode resultar de exposição ao níquel transportado pelo ar, soluções líquidas de níquel ou contato da pele com itens de metal contendo níquel, como moedas e joalheria. A sensibilização ao níquel geralmente surge do contato prolongado com níquel ou exposição a uma grande dose de níquel. A dermatite resultante é uma reação inflamatória mediada por retardo do tipo IV hipersensibilidade (KLAASSEN, 2013).

2.3.5 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal pesado tóxico, de consistência macia e muito maleável, pobre condutor de elétrons. Seu tom de coloração branco-azulada muda para acinzentado ao ser exposto no ar. É um metal muito aplicado na construção civil, produção de baterias eletroquímicas ácidas, munições, muito importante em instrumentos de proteções contra radiações e agregado nas ligas metálicas e produtos de soldas, também fusíveis, metais de tipografia, revestimentos de cabos elétricos, entre diversos antiga/atualmente. Dos primeiros metais utilizados pela humanidade, acredita-se que seu manuseamento iniciou na Ásia Menor por volta de 4000 a.C. Por sua utilidade e aplicabilidade intensa, a história de suas vítimas e intoxicações são extensas (CAMPOS, 2019).

A toxicidade do chumbo pode induzir uma ampla gama de efeitos adversos humanos dependendo da dose e duração da exposição. Os efeitos tóxicos vão desde a inibição de enzimas até a produção de patologia grave ou morte. As crianças têm bem maior sensibilidade aos efeitos no sistema nervoso central e periférico, enquanto nos adultos, neuropatia periférica, nefropatia crônica e hipertensão são evidências preocupantes. Outros tecidos-alvo incluem o sistema gastrointestinal, imunológico, sistemas esquelético e reprodutivo (KLAASSEN, 2013; ATSDR, 2019).

2.3.6 Manganês (Mg)

O manganês é um metal pesado pertencente a classe dos metais de transição. Sua descoberta foi em 1774 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele e seu colaborador Johan Gottlieb Gahn, O termo manganês vem do latim “magnes” (magnético), já que se semelhança muito com o ferro e o cromo. (SANTANA, 2019)

De papel fundamental no processos de envolvendo com o aço, o manganês tem aplicação fundamental no desenvolvimento, sendo, em todo o globo, o quarto metal pesado mais utilizado, seguido do ferro, alumínio e do cobre, presente no aço utilizado nos carros e na construção civil. Cerca de ~ 90% de todo manganês consumido por ano é direcionado à siderúrgicas como elemento para ligas metálicas (SANTANA, 2019).

A neurotoxicidade crônica deste elemento, chamada de manganismo, é uma grande preocupação e o cérebro é considerado o órgão mais sensível ao manganês. O manganismo afeta a liberação de dopamina dos neurônios dopaminérgicos, os mesmos neurônios afetados pela doença de Parkinson. Embora ambas as condições levem a efeitos neurológicos semelhantes, os efeitos nos neurônios dopaminérgicos não são os mesmos, causando também efeitos comportamentais distintos (KLAASEN, 2013).

Klaasen (2013) disserta ainda que as primeiras manifestações da neurotoxicidade do manganês incluem dor de cabeça, insônia, perda de memória, câibras musculares e instabilidade emocional. Os sintomas externos iniciais progridem gradualmente e são principalmente psiquiátricos. À medida que a exposição continua e a doença progride, os pacientes podem desenvolver contrações musculares prolongadas (dystonia), diminuição dos movimentos musculares (hipocinesia), rigidez, tremor das mãos, distúrbios da fala e marcha festiva. Esses sinais estão associados a danos nos neurônios dopaminérgicos que controlam o movimento muscular. Quando o manganês é combinado com bilirrubina, produz colestase intra-hepática, agindo na síntese e degradação do colesterol e na inibição da bomba de transporte.

2.3.7 Mercúrio (Hg)

O Mercúrio (Hg), é o único metal no estado líquido a temperatura ambiente normal e pressão. Existe basicamente em três formas (metálico, orgânico, inorgânico) e encontrar-se em três diferentes estados de oxidação (0, +1, +2). Homens e animais estão expostos a todas as essas formas de mercúrio no meio ambiente (ROCHA, 2009).

O mercúrio elementar, considerado metálico, se encontra na forma líquida na temperatura ambiente, mas volátil e libera gás monoatômico valor de mercúrio, perigoso de extremo potencial tóxico (ATSDR, 2019).

Combina-se com elementos como o cloro, enxofre e, ou, oxigênio, gerando os compostos mercúricos inorgânico, designados de sais de mercúrio. Entretanto, se o átomo de mercúrio liga covalentemente a um átomo de carbono, compostos de mercúrio orgânicos tendem a se formar: metilmercúrio, etilmercúrio, fenilmercúrio. Interagindo muito bem com o organismo biológico humano (ROCHA, 2009).

Hg é considerado um metal altamente tóxico para viver organismos. Envenenamento humano com Hg é observado em várias partes do mundo. Mesmo em concentrações muito baixas, Hg e seus compostos apresentar riscos potenciais devido ao enriquecimento na cadeia alimentar. A exposição humana ao MeHg ocorre principalmente através da dieta, mais especificamente, o consumo de peixe. A importância Como um perigo para a saúde, também conhecido como "assassino lento", é agora bem reconhecido. Como é a causa mais comum de intoxicação aguda por metais pesados em humanos, e não deixa o corpo uma vez que se instalou. Não há medicamento disponível para toxicidade crônica. Ataca órgãos internos, notadamente os pulmões e rins, que podem resultar em doenças incluindo câncer. (ATSDR, 2019).

Em relação ao Metil-Mercúrio, o principal efeito na saúde humana da exposição a o é neurotoxicidade. Manifestações clínicas de neurotoxicidade incluem parestesia (dormência e sensação de formigamento em torno da boca, lábios) e ataxia, manifestando-se como um desajeitado, tropeçando marcha e dificuldade de engolir e articular palavras. Outros sinais incluem neurastenia (uma sensação generalizada de fraqueza), visão e perda auditiva e espasticidade e tremor. Estes

podem finalmente evoluir para coma e morte. Observações neuropatológicas mostraram que o córtex do cérebro e do cerebelo se envolvem seletivamente com necrose focal de neurônios, lise e fagocitose e substituição por células da glia. Estas alterações são mais proeminentes nas fissuras mais profundas (sulcos), como no córtex e ínsula. O efeito agudo geral é o edema cerebral, mas com destruição prolongada de substância cinzenta e posterior gliose, resultados de atrofia cerebral (KLAASSEN, 2013).

Já o mercúrio inorgânico, o rim é o seu principal órgão alvo. Embora uma dose alta de mercúrio é diretamente tóxica para as células tubulares renais, dose baixa crônica a exposição a sais de mercúrio pode induzir um quadro glomerular doença. Pessoas expostas podem desenvolver proteinúria isso é reversível depois que eles são removidos da exposição. Estudos experimentais mostraram que a patogênese tem dois fases incluindo uma fase inicial caracterizada por um anti-embasamento glomerulonefrite por membrana, seguida por uma sobreposição glomerulonefrite do complexo imune com concentrações elevadas de imunocomplexos circulantes. A patogênese da nefropatia em humanos parece semelhante, embora antígenos não tenham sido caracterizados. Nos seres humanos, o início nefrite glomerular pode evoluir para complexo imune intersticial nefrite (KLAASSEN, 2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinação quali/quantitativa de cinco metais pesados potencialmente tóxicos em cogumelos comestíveis de produção orgânicos e processados (industrializados), frente a possíveis riscos toxicológicos pela ingestão continuada na alimentação humana.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Possibilitar a avaliação potencial de riscos toxicológicos à saúde humana através de levantamentos literários junto as agências reguladoras como referenciais de permissão de consumo.
- Avaliar se as espécies de cogumelos analisadas têm a capacidade de bioacumulação dos metais pesados analisados.
- Expor à sociedade se há riscos de intoxicação por metais potencialmente tóxicos no consumo de cogumelos.

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAS UTILIZADAS

Foram realizadas análise com 50 amostras de cogumelos comestíveis, das espécies Shitake (*Lentinula edodes*), Shimeji (*Lyophyllum shimeji*) e Champignon (*Agaricus bisporus* e *A. bitorquis*).

Dessas amostras utilizadas, 30 são de procedência orgânica, adquiridas no período do primeiro semestre de 2019, junto à diferentes produtores regionais de Botucatu, interior do estado de São Paulo e diferentes empresas não específicas. As outras 20 amostras são de procedência industrializada, em conserva, adquiridas no mesmo período, em supermercados também da região de Botucatu/SP.

4.2 METAIS ANALISADOS

Sabe-se que os cogumelos podem acumular altas concentrações de metais pesados, elementos metálicos tóxicos, metalóides e radionuclídeos. O conteúdo dos elementos metálicos em muitas espécies de cogumelos é consideravelmente maior do que em frutas e vegetais (ŠIRIĆ *et al*, 2016).

Para o presente estudo foram analisados 7 elementos químicos: As, Cd, Cu, Ni, Pb, Mn, Hg, por seus potenciais danos que, ao serem ingeridos, podem causar ao ser humano.

4.3 MÉTODO UTILIZADO

Para a determinação dos elementos metálicos estudados, utilizou-se as técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica com chama, FAAS (do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) para As, Cd, Cu, Ni, Pb, Mg - e HG-AAS (do inglês, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry) para Hg.

A técnica da espectrometria de absorção atômica (EAA) é muito utilizada na determinação de metais pesados, como cádmio, chumbo, níquel, cobre e crômio. É um método instrumental de análise que efetua medidas de espécies metálicas presentes em diversas amostras mesmo que em frações vestigiais como parte por milhão (ppm) e parte por bilhão (ppb). Os valores obtidos da EAA têm por base a absorbância da radiação eletromagnética que é feita pelos átomos de um determinado elemento dentro de um conjunto limitado e definido de comprimentos de ondas (TAKASE, 2002).

Para a determinação de alguns elementos, tem-se a geração de hidretos (HG, do inglês, hydride generation) que pode ser acoplada ao aparelho da espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês, atomic absorption spectrometry) que é a mais indicada por detalhar parte por bilhão de do metal mercúrio nas amostras analisadas. Essa metodologia é uma alternativa de grande vantagem já que, em termos analíticos, possui estabilidade ótima e elevada sensibilidade (GALLAZI, 2013).

4.4 PROCEDIMENTOS

As amostras de cogumelos (chapéu e corpo de frutificação) foram desidratadas em estufa em fluxo de ar forçado a 50°C por 48 horas. Foi pesada, em média, 0,5 gramas de cada amostra e adicionou-se 5mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado (Merck).

Em tubos de ensaio, fez-se a mineralização do conteúdo (0,5 grama de amostra + 5mL de ácido nítrico concentrado) em bloco de digestão, processados em aquecimento a 140°C por 45 minutos.

O obtido foi analisado em Espectrometria de Absorção Atômica para obtenção do perfil dos metais de interesse ao estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras coletadas foram numeradas de 1 a 50. Após a análise dos resultados foram encontrados os seguintes resultados descritos na Tabela 1:

Tabela 1 – Concentração de metais em amostras de cogumelos (ppm)

Amostr							
a	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Mn	Hg
1	0	0,008	3,557	0,038	0	5,466	0,0397
2	0	0,003	17,39	0	0,106	6,426	0,0972
3	0	0	19,409	0	0	3,949	0,0958
4	0	0,049	28,293	0	0	4,676	0,0789
5	0	0,002	4,797	0	0	2,96	0,0025
6	0	0,008	5,473	0,77	0	10,761	0,0399
7	0	0	43,118	0	0	29,284	0,0629
8	0	0,033	5,925	0	0	5,17	0,0624
9	0	0,052	23,96	0	0	5,447	0,0392
10	0	0,055	10,711	0	0	7,127	0
11	0	0,048	14,854	0	0	8,689	0,0061
12	0	0,016	7,477	0	0	7,204	0,0503
13	0	0,026	25,072	0,121	0	15,466	0,0074
14	0	0,014	7,807	0,006	0	4,632	0,0130
15	0	0	16,516	0	0	10,391	0,0033
16	0	0,005	3,668	0	0	2,187	0,0411
17	0	0	15,651	0,027	0	10,928	0,0176
18	0	0,02	1,484	0	0	3,251	0,0237
19	0	0,128	9,37	0,035	0	8,23	0,0152
20	0	0	3,254	0	0	1,952	0,0058
21	0	0,012	14,842	0	0	9,758	0,0033
22	0	0,021	12,813	0	0	6,895	0
23	0	0,004	4,317	0	0	6,989	0,0099
24	0	0	19,946	0	0	11,279	0,0333
25	0	0,044	61,651	0	0	17,222	0,0073
26	0,865	0,099	20,754	0	0	12,519	0,0712
27	0	0,034	12,082	0	0	4,385	0,0303
28	0,062	0,011	3,242	0	0	2,687	0,0061
29	0	0,069	15,726	0	0	20,532	0,0250
30	0,055	0,031	8,426	0,016	0	4,789	0,0335
31	0	0	13,905	0,013	0	16,286	0,0406
32	0	0,64	18,534	0	0	39,121	0,0061

33	0,036	0,023	6,125	0,011	0	7,125	0,0029
34	0,16	0,022	13,769	0,013	0	16,188	0,0596
35	0	0,01	11,111	0,029	0	7,554	0,0487
36	0	0,01	2,865	0	0	4,807	0,0330
37	0	0,078	41,196	0	0	32,823	0,1724
38	0	0,065	31,304	0	0	23,924	0,1992
39	0	0	47,189	0	0	27,249	0
40	0	0	31,51	0	0	25,065	0,0112
41	0	0	23,092	0	0	10,791	0
42	0	0	26,429	0,059	0	19,387	0,0104
43	0	0	7,02	0	0	11,456	0,0111
44	0	0,003	15,394	0,036	0	12,315	0,0047
45	0	0,002	14,731	0	0	11,295	0,0296
46	0	0,036	15,257	0	0	23,889	0,0750
47	0	0,005	6,768	0	0	17,535	0,0329
48	0	0,021	13,464	0,064	0	13,036	0,1671
49	0	0,062	43,636	0,017	0	11,895	0,0102
50	0	0,021	19,177	0	0	10,79	0,0987

Fonte: Autor (2019)

Com os resultados da espectrometria de absorção atômica, encontramos alguma presença, de vestigial a considerável, de metais pesquisados no estudo em 50 de 50 amostras, independente das concentrações.

Resultados semelhantes foram encontrados por Baldisera (2007) em seus estudos, onde demonstrou acúmulo de metais pesados em basidiocarpos, assim, detectando contaminação em menor teor de proteínas.

Os estudos de Gonçalves (2014), confirmaram-se o potencial dos cogumelos em acumular metais pesados tóxicos e não tóxicos. Em seu estudo foram, determinando as concentrações de 25 elementos: Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, V e Zn, em três espécies diferentes de cogumelos comestíveis. Dentre esses elementos descritos por ele, estão os 7 pesquisados neste estudo, o que confirma a bioabsorção pelas amostras testadas.

Rocha (2009) corrobora com este estudo, citando que nas acumulações assumidas pelos cogumelos, há de se destacar que o cádmio, o chumbo e o mercúrio assumem os principais papéis de contaminantes, não só pelo número de intoxicações verificadas, bem como pelos seus efeitos perigosos à saúde. Ele explica que número

de intoxicações verificadas em seu estudo é facilmente explicável pela sua forte presença ambiental o que coloca o homem em exposição quase permanente a esses metais

Figueiredo (2007) concorda, concluindo em seu trabalho sobre a potencialidade de bioabsorção dos cogumelos, mas no caso de seu estudo, o Cd é o metal que mais aparece acumulado, diferente do presente estudo onde o Hg é o metal que mais frequente nas amostras.

Em relação aos limites para a presença destes elementos, A ANVISA (2013) determina os seguintes valores (Quadro 1):

Quadro 1 – Limites determinados pela ANVISA

As – 0,1 ppm* em cogumelos comestíveis não desidratados.

Cd – 0,2 ppm* em cogumelos comestíveis não desidratados.

Cu – 30 ppm* em cogumelos comestíveis não desidratados.

Ni – 5 ppm* em cogumelos comestíveis não desidratados.

Pb – 0,3 ppm* em cogumelos comestíveis não desidratados.

Mn – 60 ppm* em cogumelos comestíveis não desidratados.

Hg – 0,01 ppm* em cogumelos comestíveis não desidratados.

*ppm = parte por milhão

Fonte: ANVISA (2013)

Após análise comparativa entre os valores encontrados e os limites da Anvisa, chegou-se aos seguintes resultados, descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparação entre os valores encontrados e os limites da ANVISA

	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Mn	Hg	
Valor controle ANVISA (BRASIL, 2013)	0,1	0,2	30	5	0,3	60	0,01	Elemento fora do Limite Anvisa (BRASIL, 2013)
Amostra 1 *	0	0,008	3,557	0,038	0	5,466	0,0397	Hg
2 *	0	0,003	17,39	0	0,106	6,426	0,0972	Hg

3 *	0	0	19,409	0	0	3,949	0,0958	Hg
4 *	0	0,049	28,293	0	0	4,676	0,0789	Hg
5 *	0	0,002	4,797	0	0	2,96	0,0025	Hg
6 *	0	0,008	5,473	0,77	0	10,761	0,0399	Hg
7 *	0	0	43,118	0	0	29,284	0,0629	Cu, Hg
8 *	0	0,033	5,925	0	0	5,17	0,0624	Hg
9 *	0	0,052	23,96	0	0	5,447	0,0392	Hg
10 *	0	0,055	10,711	0	0	7,127	0	
11 *	0	0,048	14,854	0	0	8,689	0,0061	
12 *	0	0,016	7,477	0	0	7,204	0,0503	Hg
13 *	0	0,026	25,072	0,121	0	15,466	0,0074	
14 *	0	0,014	7,807	0,006	0	4,632	0,0130	Hg
15 *	0	0	16,516	0	0	10,391	0,0033	
16 *	0	0,005	3,668	0	0	2,187	0,0411	Hg
17 *	0	0	15,651	0,027	0	10,928	0,0176	Hg
18 *	0	0,02	1,484	0	0	3,251	0,0237	Hg
19 *	0	0,128	9,37	0,035	0	8,23	0,0152	Hg
20 *	0	0	3,254	0	0	1,952	0,0058	
21 **	0	0,012	14,842	0	0	9,758	0,0033	
22 **	0	0,021	12,813	0	0	6,895	0	
23 **	0	0,004	4,317	0	0	6,989	0,0099	
24 **	0	0	19,946	0	0	11,279	0,0333	Hg
25 **	0	0,044	61,651	0	0	17,222	0,0073	Cu
26 **	0,865	0,099	20,754	0	0	12,519	0,0712	Hg
27 **	0	0,034	12,082	0	0	4,385	0,0303	Hg
28 **	0,062	0,011	3,242	0	0	2,687	0,0061	
29 **	0	0,069	15,726	0	0	20,532	0,0250	Hg
30 **	0,055	0,031	8,426	0,016	0	4,789	0,0335	Hg
31 **	0	0	13,905	0,013	0	16,286	0,0406	Hg
32 **	0	0,64	18,534	0	0	39,121	0,0061	
33 **	0,036	0,023	6,125	0,011	0	7,125	0,0029	
34 **	0,16	0,022	13,769	0,013	0	16,188	0,0596	As, Hg
35 **	0	0,01	11,111	0,029	0	7,554	0,0487	Hg
36 **	0	0,01	2,865	0	0	4,807	0,0330	Hg
37 **	0	0,078	41,196	0	0	32,823	0,1724	Cu, Hg
38 **	0	0,065	31,304	0	0	23,924	0,1992	Hg
39 **	0	0	47,189	0	0	27,249	0	
40 *	0	0	31,51	0	0	25,065	0,0112	Hg
41 *	0	0	23,092	0	0	10,791	0	
42 *	0	0	26,429	0,059	0	19,387	0,0104	Hg
43 *	0	0	7,02	0	0	11,456	0,0111	Hg
44 *	0	0,003	15,394	0,036	0	12,315	0,0047	
45 *	0	0,002	14,731	0	0	11,295	0,0296	Hg
46 *	0	0,036	15,257	0	0	23,889	0,0750	Hg
47 *	0	0,005	6,768	0	0	17,535	0,0329	Hg

48 *	0	0,021	13,464	0,064	0	13,036	0,1671	Hg
49 *	0	0,062	43,636	0,017	0	11,895	0,0102	Hg
50 *	0	0,021	19,177	0	0	10,79	0,0987	Hg

Fonte: Autor (2019)

Com os resultados da espectrometria de absorção atômica, entendemos que dos 50 cogumelos secos/desidratados amostrados, 35 apresentaram - comparativamente - concentrações do elemento Mercúrio (Hg) acima dos limites máximos aceitos estipulados pela ANVISA quanto a cogumelos in-natura; 3 amostras mostraram níveis do elemento essencial Cobre (Cu) também acima; e 1 apresentou o elemento xenobiótico Arsênio (As) também acima dos limites da ANVISA.

Dias (2013) em sua pesquisa traz que o *A. bisporus* também acumulou elementos acima do limite, confirmando o potenciais de acumulação descrita nesta pesquisa. O pesquisador recomenda então um cuidado adequado no cultivo.

Gonçalves (2014) corrobora estes resultados demonstrando em sua pesquisa que cogumelos possuem mais de 30 % das quantidades recomendadas para ingestões diárias para estes nutrientes conforme a RDC nº 269 e a portaria nº 27.

As amostras utilizadas foram divididas em dois grupos. O grupo 1, com 30 amostras são de procedência orgânica, adquiridas no período do primeiro semestre de 2019, junto à produtores rurais da região de Botucatu, interior do estado de São Paulo. As outras 20 amostras são de procedência industrial, adquiridas no mesmo período, em supermercados também da região de Botucatu.

Os resultados foram avaliados através do teste de comparação – Mann-Whitney Sum. Quando se dispõe de uma amostra pequena e a variável numérica não apresenta sabidamente uma variação normal, ou ainda, quando não há homogeneidade das variâncias este teste é o mais apropriado. O teste de Mann-Whitney (Wilcoxon rank-sum test) é indicado para comparação de dois grupos não pareados.

A tabela 3 mostra as comparações entre os grupos e as medianas entre elas:

Tabela 3 – Comparações entre Grupo 1 (orgânico) e Grupo 2 (em conserva)

	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Mn	Hg
--	----	----	----	----	----	----	----

GRUPO 1	0,000*	0,00800	14,793	0,000	0,000	9,540	0,0207
GRUPO 2	0,000	0,0215	14,374	0,000	0,000	11,899	0,0317

Fonte: Autor (2019)

Nota: valores em mediana, e sendo * $P < 0,05$ comparado versus convencional

A diferença nos valores medianos entre os dois grupos nos elementos Cd, Cu, Ni, Pb, Mn, Hg não é grande o suficiente para excluir a possibilidade de que a diferença se deva à variabilidade da amostra aleatória; não houve diferença estatisticamente significativa.

Em relação ao As houve diferença estatística ($P = 0,005$) entre os grupos, sendo o grupo 2, de 20 cogumelos em conserva, com maior concentração do metal tóxico arsênio que em relação ao grupo 1, de 30 cogumelos orgânicos (Figura 1)

Figura 1 – Resultados do Mann-Whitney Rank Sum Test em relação ao As

Mann-Whitney Rank Sum Test						
Dependent Variable: As						
Normality Test: Failed ($P < 0,050$)						
Group	N	Missing	Median	25%	75%	
1,000	30	0	0,000	0,000	0,000	
2,000	20	0	0,000	0,000	0,0180	
Mann-Whitney U Statistic= 225,000						
T = 585,000 n(small)= 20 n(big)= 30 ($P = 0,005$)						

Fonte: Autor (2019)

A diferença nos valores medianos entre os dois grupos é maior do que seria esperado por acaso; existe uma diferença estatisticamente significativa ($P = 5\%$). O grupo de cogumelos em conserva, com $n=20$ indivíduos, mostrou-se com maior concentração estatística do elemento tóxico Arsênio que os cogumelos orgânicos, com $n=30$ indivíduos. Esses dados estatísticos têm significância relativa de 5% ($P=5\%$).

Andrade e Rocha (2016), em suas pesquisas, podem elucidar esta diferença encontrada. Citam que a contaminação se dá pelo contato direto com a substância toxica do arsênio, mas que o principal meio de contaminação é pela ingestão de água contaminada de poços não vistoriados, além de ser um elemento químico bastante usando nas indústrias pesticidas. Considerando que as amostras em conserva são de procedência industrial, o metal poderá ser de origem de pesticidas utilizadas no cultivo. Sakuma (2014) concorda com esta afirmação, concluindo em sua pesquisa que a contaminação pode se dar pelo uso de compostos à base de arsênio no cultivo

Sakuma (2014) complementa ainda dizendo que o arsênio pode ocorrer naturalmente em muitos tipos de rochas, especialmente naquelas que contém cobre, ouro, chumbo e ferro. Isto também poderia explicar a diferença deste elemento em amostras industrializadas, visto que as amostras orgânicas foram cultivadas na região de Botucatu – SP, que possui em sua maioria um solo basáltico (SILVA, 2012).

O estudo demonstra que a espectrometria de absorção atômica foi capaz de presenciar concentrações, descritas no Quadro 2.

Quadro 2 – Concentrações de metais nos cogumelos estudados x Limite ANVISA

Arsênio (As) = 5 cogumelos processados em conserva (0,036 ~ 0,865 ppm), Limite da ANVISA = 0,1 ppm (cogumelo in-natura); Cádmio (Cd) = 22 cogumelos orgânicos e 16 cogumelos processados em conserva (0,002 ~ 0,128 ppm), Limite da ANVISA = 0,2 ppm (cogumelo in-natura); Cobre (Cu) = Todos os cogumelos amostrados (1,484 ~ 61,651 ppm), Limite da ANVISA = 30 ppm (cogumelo in-natura); Níquel (Ni) = 10 cogumelos orgânicos e 5 cogumelos processados em conserva (0,001 ~ 0,74 ppm), Limite da ANVISA = 5,0 ppm (cogumelo in-natura); Chumbo (Pb) = 1 cogumelo orgânico (0,106 ppm), Limite da ANVISA = 0,3 ppm (cogumelo in-natura); Manganês (Mn) = Todos os cogumelos amostrados (1,952 ~ 39,121 ppm), limite da ANVISA = 60 ppm (cogumelo in-natura); Mercúrio (Hg) = 28 cogumelos orgânicos e 18 cogumelos processados em conserva (0,0025 ~ 0,1992 ppm), limite da ANVISA = 0,01 ppm (cogumelo in-natura);
--

Fonte: Autor (2019)

A comparação estatística entre os dois grupos nos mostra que dos cogumelos processados em conserva usados apresentam maior concentração de Arsênio (As) que o grupo dos cogumelos orgânicos.

Pouco se pode afirmar quanto aos valores limites aceitos e determinados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a ANVISA, pois as amostras de cogumelos foram desidratados e não in-natura, e os valores indicados dizem respeito ao in-natura.

Reafirmando e salientando que as 50 amostras de cogumelos (N orgânicos = 30 e N conserva = 20) foram desidratadas em estufa de fluxo forçado a 50°C por 48 horas seguidas, assim, as massas biológicas se concentraram e, conseqüentemente, a concentração de metais presentes também. Possivelmente as amostras in natura dariam valores tão vestigiais que qualquer afirmação quali/quantitativa seria questionável.

Concordando com a literatura, o corpo de frutificação de cogumelos não foi diferenciado/caracterizado, nesse estudo, as diferentes capacidades de bioacumulação de metais pesados por espécies específicas de cogumelos.

Dessa forma, expondo numericamente os valores encontrados pela técnica, espectrometria de absorção atômica, usada para determinação quali/quantitativa dos metais, descritas no Quadro 3.

Quadro 3 – Resultados numéricos das amostras

Hg - 35 amostras de cogumelos desidratados excederam numericamente o limite sugerido pela ANVISA quanto a cogumelos in-natura.

Cu - 1 cogumelo orgânico desidratado e 2 cogumelos orgânicos excederam numericamente o limite sugerido pela ANVISA quanto a cogumelos in-natura.

As - 1 cogumelo processado em conserva excedeu numericamente o limite sugerido pela ANVISA quanto a cogumelos in-natura.

Fonte: Autor (2019)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo demonstrou que a espectrometria de absorção atômica foi capaz de presenciar concentrações de metais em várias amostras coletadas

Pouco se pode afirmar quanto aos valores limites aceitos e determinados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a ANVISA, pois as amostras de cogumelos foram desidratadas e não in-natura, e os valores indicados dizem respeito ao in-natura.

O estudo pode sugerir que poderia haver uma fonte de contaminação ambiental natural (solo, ar, água) e, ou, por processos industriais; alguns traços de metais estão sendo bioacumulados pelos cogumelos comestíveis orgânicos e processados em conserva, mas não se sabe se há riscos a longo prazo no consumo.

Como orientação geral, a água de poço artesiano merece atenção importante quanto a vestígios de elementos metálicos, devido a quantia hídrica demandada no processo de cultivo dos cogumelos e pelo histórico de exploração de ouro, utilizando largamente mercúrio metálico pelos mineradores.

Considera-se de extrema importância novos estudos demonstrarem o motivo de haver traços de metais pesados. Esperemos termos sido úteis levando essa informação ao conhecimento da população, da comunidade científica, do consumidor e, muito importante, do produtor.

REFERENCIAS

- ANDRADE, M. C. N.; MINHONI, M. T. A.; ZIED, D. C. Avaliação nutricional do cogumelo shiitake [*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler] em função da linhagem e do tipo de eucalipto cultivado. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 916-921, Dez. 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612008000400024&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 20 ago. 2019
- ANDRADE, D. F.; ROCHA, M. S. A toxicidade do Arsênio e sua natureza. **Revista Oswaldo Cruz**, v. 3, n.10, abra./jun. 2016. Disponível em: http://revista.oswaldocruz.br/Content/pdf/Edicao_10_Andrade_Daiene_Flor.pdf. Acesso em: 20 ago. 2019.
- ARAUJO, W. J. et al. Análise do custo de produção de champignon: estudo em uma propriedade rural no município de Domingo Martins-ES. **Revista Científica Intellecto**, v.1, n.1, p.102 – 114, 2016. Disponível em: <https://biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/bitstream/item/2495/1/BRT-analisedecustodaproducaodechampignon-araujo.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2019.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxic Substances Portal**. Atlanta, 2019. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=34>. Acesso em: 20 ago. 2019
- AVILA-CAMPOS, M. J. **Arsênio**. São Paulo: USP. 2019. Disponível em: http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com_content&view=article&id=40&Itemid=47&lang=br. Acesso em: 20 ago. 2019
- CAMPOS, M. J. **Metais Pesados: Um Perigo Eminente**. São Paulo: USP. 2019. Disponível em: http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com_content&view=article&id=33&Itemid=56&lang=br. Acesso em: 20 ago. 2019.
- BALDISSERA, B. L. **Absorção/Adsorção de Cádmio, Cromo e Chumbo por *Agaricus blazei***. 94 f. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2017. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/94964/baldissera_bl_me_rcla.pdf;jsessionid=8CA1A60B6BC6176D2D89B6B11F16A223?sequence=1. Acesso em 10 jul. 2019.
- BONONI, V.L.R. O cultivo de *Agaricus bisporus* no Brasil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE COGUMELOS, ALIMENTAÇÃO, SAÚDE, TECNOLOGIA E MEIO AMBIENTE NO BRASIL, 1., 2003, Brasília. **Anais...** Brasília: Embrapa; 2003. p. 24-31.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução de diretoria Colegiada – RDC**, de 22 de setembro de 2005. Brasília: ANVISA. 2005. Disponível em:

http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_272_2005_.pdf/40ddb30-4939-403e-a9d1-fbab47ffc5bb. Acesso em: 20 ago. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução – RDC nº42, de 29 de agosto de 2013**. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html

DIAS, L. P. **Bioacumulação de elementos-traço em *Agaricus bisporus* e *Pleotorus spp.*** 2013. 53 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013. Disponível em: http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/1150/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Bioacumula%C3%A7%C3%A3o%20de%20elementos-tra%C3%A7o%20em%20Agaricus%20bisporus%20e%20Pleurotus%20spp..pdf Acesso em: 10 jul. 2019.

DURSUN, N. et al. Mineral contents of 34 species of edible mushrooms growing wild in Turkey. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1087-1094, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jsfa.2462>. Acesso em: 10 jul. 2019.

FIGUEIREDO, V. R.; DIAS, E. S. Cultivo do champignon em função da temperatura. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 2, p. 241-246, Fev. 2014. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782014000200008&lng=en&nrm=iso. Acesso em: Epub Dec 10, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782013005000155>

FURLANI, R.P.Z.; GODOY, H.T. Valor nutricional de cogumelos comestíveis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.1, p.154-157, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n1/26.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2019

GALAZZI, R. M. **Emprego da técnica MF-HG-AAS na determinação de metais: análise de parâmetros analíticos e morfológicos do atomizador metálico**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248591/1/Galazzi_RodrigoMoretto_M.pdf. Acesso em: 02 set. 2019.

GONÇALVES, J. M. **Espécies comestíveis de cogumelos: perfil mineral, bioacumulação de metais e preparo de material de referência certificado**. 2012. 99 f. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária) - Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/8320>. Acesso em: 10 jul. 2019.

KALAČ, P.; SVOBODA, L. A review of trace elements concentrations in edible mushrooms. **Food Chemistry**, v.69, p.273-281, 2000. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.465.2653&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 10 jul. 2019.

KLAASSEN, C. D. **Casarett and Doull's Toxicology**: the basic science of poisons. 8. ed. New York: McGraw Hill, 2013.

MARCANTE, R. C. et al. Bioacumulação de zinco em micélio de *Agaricus subrufescens*. **Arq. Ciênc. Vet. Zool. UNIPAR**, Umuarama, v. 17, n. 4, p. 249-252, out./dez. 2014. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/317256854_BIOACUMULACAO_DE_ZINCO_EM_MICELIO_DE_Agaricus_subrufescens. Acesso em: 10 jul. 2019.

PAULA, D. P.; TARSITANO, M. A. A.; GRACIOLLI, L. A. Viabilidade econômica do cultivo de shiitake em diferentes escalas de produção. **Sci. agric.**, Piracicaba, v. 58, n. 2, p. 431-436, Jun./2001. Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162001000200031&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 20 ago. 2019

RANZANI, M. R. T. C.; STURION, G. L. Avaliação da composição em aminoácidos de *Pleurotus* spp. cultivados em folha de bananeira. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v. 48, n. 4, p. 339-348, mar. 1998

ROCHA, A. F. **Cádmio, Chumbo, Mercúrio**: A problemática destes metais pesados na Saúde Pública. 2009. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Nutrição) – Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em:
https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/54676/4/127311_0925TCD25.pdf
 \\\Acesso em: 10 ago. 2019

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Cobre**. Química nova, v.34, n.3, p.161-162, agosto/2012. Disponível em:
http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_3/10-EQ-37-10.pdf. Acesso em: 20 ago. 2019.

SANTANA, A. L. **Manganês**. Brasília: Agencia Nacional de Mineração, 2019. Disponível em:
www.dnmp.gov.br/dnmp/3-2-manganes/file/3.2/Manganês.pdf. Acesso em: 20 ago. 2019.

SARTORI, S. B. **Atividade enzimática e valores nutricionais de Pleorotus spp. cultivados em vinhaça**. 108 p. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011. Disponível em:
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-21032012-100458/pt-br.php>. Acesso em: 20 ago. 2019.

SAKUMA, A. M. Avaliação da exposição humana ao arsênio no alto do Vale do Ribeira. 2004. 169f. Tese (Doutorado em Ciências Médicas) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. Disponível em:
http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/311322/1/Sakuma_AliceMomoyo_D.pdf. Aceso em: 10 ago. 2009.

SILVA, C. S. **Balanço Mineral Brasileiro**: Níquel. Brasília: DNPM, 2001 Disponível em

<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niquel/view>. Acesso em: 30 ago. 2019.

SILVA, Cristiano Cassiano. **Mapeamento digital de classes de solo**: aplicação de metodologia na folha Botucatu (SF-22-Z-B-IV-3) e validação de campo. Dissertação (Mestrado em Gestão em Recursos Agroambientais) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2012.

STAMETS, P.; CHILTON, J.S. **The Mushroom Cultivator**: A Practical Guide to Growing Mushrooms at Home. Ed. Sciences. New York. 1983

TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Quím. Nova [online]**. 2002, vol.25, n.6b, p.1132-1144. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em 30 ago. 2019, DOI:10.1590/S0100-40422002000700014