

DETERMINAÇÃO DE As, Cd E Pb EM AMÊNDOAS E MESOCARPO DE BABAÇU, SAPUCAIA, XIXÁ E CASTANHA-DO-PARÁ POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Marielle Garcia Souza

Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 05508-900 São Paulo – SP, Brasil

Edivan Carvalho Vieira e Pedro Vitoriano Oliveira*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 14/6/08; aceito em 9/2/09; publicado na web em 14/7/09

DETERMINATION OF As, Cd AND Pb IN BABASSU NUT AND MESOCARP, SAPUCAIA, XIXA AND BRAZILIAN NUT BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY. This work describes methods for the simultaneous determination of Cd and Pb by graphite furnace atomic absorption spectrometry and As by hydride generation atomic absorption spectrometry in Brazilian nuts. The samples (~ 0.300 g) were digested to clear solutions in a closed vessel microwave oven. The pyrolysis and atomization temperatures for simultaneous determinations of Cd and Pb were 1100 and 2100 °C, respectively, using 0.5% (w v⁻¹) NH₄H₂PO₄ + 0.03% (w v⁻¹) Mg(NO₃)₂ as chemical modifier. The limits of detection (3δ) were 3.8 µg kg⁻¹ for As, 0.86 µg kg⁻¹ for Cd and 13 µg kg⁻¹ for Pb. The reliability of the entire procedures was confirmed by peach leaves (No. 1547 - NIST) certified reference material analysis and addition and recovery tests. The found concentrations presented no statistical differences at the 95% confidence level.

Keywords: atomic absorption; hydride generation; Brazilian nut.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, frutas e castanhas originárias da região norte e nordeste do Brasil têm despertado interesse da comunidade científica devido à alta concentração de elementos essenciais em suas composições.¹ Especial atenção vem sendo dada à castanha-do-pará em função da alta concentração de selênio.²⁻⁸ No entanto, outras frutas e sementes como é o caso das amêndoas de babaçu, xixá e sapucaia ainda são pouco conhecidas da comunidade científica, embora sejam consumidas nas comunidades do nordeste brasileiro.

O babaçu (*Orbignya sp.*) produz frutos contendo várias amêndoas que são comercializadas para fins industriais e também consumidas como alimento. O líquido branco extraído das amêndoas é usado na culinária e, em alguns casos, em substituição ao leite de origem animal. Além das amêndoas, a semente do babaçu produz também a farinha do mesocarpo que, segundo relatos populares, tem propriedades anti-inflamatórias e analgésicas. É também um alimento rico em amido, vitaminas e sais minerais. O governo federal tem incentivado o uso do mesocarpo de babaçu como um dos ingredientes a ser adicionado à merenda escolar em algumas comunidades do interior do Maranhão.⁹

O xixá (ou chichá) (*Sterculia chicha St. Hil. ex Turpin*) é uma árvore de ocorrência natural na América do Sul e sudeste da Ásia.¹⁰ As sementes do xixá são coletadas após caírem no chão ou quando ainda estão na árvore. Após a coleta, extraem-se as amêndoas que são consumidas *in natura*, cozidas ou torradas.

A sapucaia ou cabeça de macaco (*Lecythis ollaria* ou *L. pisonis*) é uma árvore da família das Lecitidáceas (*Lecythidaceae*), existente em diversas regiões do território brasileiro. Do fruto da sapucaia extrai-se uma amêndoa apetitosa, rica em nutrientes e ainda muito pouco conhecida da comunidade científica. Estudando a composição química da sapucaia, Vallilho *et al.*¹¹ observaram elevados teores de nutrientes e de alguns elementos, inclusive o Pb, que foi encontrado em níveis considerados tóxicos.

A preocupação com os efeitos causados por substâncias contendo elementos potencialmente tóxicos ao organismo humano data da

década de 1950, quando a ingestão de metil mercúrio, acumulado nos peixes e mariscos via contaminação industrial, culminou com o aparecimento de doenças na população. Na mesma época, outras pessoas foram contaminadas com o cádmio, presente na água e nos alimentos ingeridos.¹²

Apesar de todos os metais serem tóxicos, dependendo, dentre outros fatores, da quantidade absorvida, muitos deles são nutrientes essenciais para garantir diversos processos metabólicos.¹³ Os elementos arsênio, cádmio e chumbo são considerados tóxicos e não têm, até o momento, relatos que confirmem as essencialidades dos mesmos.¹⁴ No entanto, a determinação desses elementos em castanhas brasileiras, consumidas no Brasil e em outros países, não despertou o mesmo interesse que os elementos essenciais. Portanto, o objetivo deste trabalho é determinar as concentrações de arsênio, cádmio e chumbo em amêndoas e mesocarpo de babaçu, em amêndoas de sapucaia e em castanha-do-pará por espectrometria de absorção atômica.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica com atomização em forno de grafite, modelo SIMAA 6000 (PerkinElmer, Norwalk, CT, USA), com sistema de corretor de fundo longitudinal baseado no efeito Zeeman, tubo de grafite pirólítico com aquecimento transversal e sistema para detecção simultânea foi usado para as determinações de Cd e Pb. Lâmpada de descarga sem eletrodo foi utilizada como fonte de radiação para Cd (228,8 nm; 230 mA; resolução espectral 0,7 nm) e lâmpada de cátodo oco para Pb (283,3 nm; 8 mA; resolução espectral 0,7 nm). Alíquotas de 20 µL de amostras e 20 µL de modificador químico foram inseridas no tubo de grafite com o auto amostrador AS-72 (PerkinElmer). Argônio 99,9% (v v⁻¹) (Air Liquide Brasil S/A, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de purga e protetor. Para todas as medidas foram considerados os valores de absorbâncias integradas.

Nas determinações de As foi usado um espectrômetro de absorção atômica, modelo Vario 6 (Analytikjena, Jena, Alemanha) ao qual foi acoplado um gerador de hidretos, modelo HG 55/1 (Analytikjena).

*e-mail: pvolivei@iq.usp.br

Lâmpada de cátodo oco foi utilizada como fonte de radiação para As (193,7 nm; 4 mA; resolução espectral 0,7 nm). Neste caso, para todas as medidas foram consideradas as alturas dos sinais de absorbância.

Um processador de alimentos (Philips - Walita), com lâminas de aço inoxidável e cavidade de polipropileno foi utilizado para triturar e homogeneizar as amostras. As amostras foram digeridas em forno de micro-ondas com cavidade, modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Áustria), com sensores de temperatura e pressão.

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada de alta pureza (18 M Ω cm), obtida pelo sistema de ultrapurificação de água Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, USA). Foram utilizados reagentes de grau analítico como H₂O₂ (Merck, Darmstadt, Alemanha) e HNO₃ (Synth, Diadema, SP, Brasil), sendo esse último purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição, em destiladores de quartzo (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil). As soluções de referência para as determinações de Cd e Pb continham 0,25-1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd²⁺ e 5-30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb²⁺ em meio de HNO₃ 10% (v v⁻¹), obtidos através da diluição sucessiva de soluções estoque 1000 mg L⁻¹ Titrisol (Merck, Darmstadt, Germany). O modificador químico utilizado foi uma mistura contendo 0,5% m v⁻¹ de NH₄H₂PO₄ + 0,03% m v⁻¹ Mg(NO₃)₂.

Para a determinação de As foram preparadas soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹, HCl 6 mol L⁻¹ e soluções de referência de As em concentrações variando de 0,1-5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Soluções de boro-hidreto de sódio (NaBH₄) 2% (m v⁻¹) foram preparadas imediatamente antes do uso.¹⁵

Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno descontaminados (Nalge Company, Rochester, NY, USA).

Amostras

As amostras do coco e do mesocarpo de babaçu foram obtidas junto às comunidades de quebradeiras de coco, localizadas nos municípios de União/PI (n = 10) e Imperatriz/MA (n = 10). As amostras de castanha-do-pará (n = 10) foram obtidas no Mercado Ver o Peso em Belém/PA. As amostras de sapucaia foram coletadas no município de União/PI (n = 10), Belo Horizonte/MG (n = 10) e Pindamonhangaba/SP (n = 7). As amostras de xixá (n = 8) foram coletadas no município de União/PI.

O material certificado *Peach leaves 1547* do *National Institute of Standard Technology* (NIST, Gaithersburg, MD, USA) foi usado para avaliar a exatidão dos métodos.

Procedimento

Toda a vidraria e frascos de polipropileno utilizados para preparo e armazenamento das amostras e soluções analíticas de referência foram lavados com detergente, enxaguados com água destilada, preenchidos com solução de ácido nítrico 10% v v⁻¹ durante 24 h e, novamente, enxaguados com água ultrapura. Após a descontaminação, foram secos e armazenados em ambiente protegido de contaminação.

Um estudo visando encontrar as melhores temperaturas de pirólise e atomização foi realizado com solução de referência multielementar contendo 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb em meio de 10% v v⁻¹ de HNO₃, na ausência e presença do modificador químico 0,5% m v⁻¹ de NH₄H₂PO₄ + 0,03% m v⁻¹ Mg(NO₃)₂. O programa de aquecimento foi otimizado em meio aquoso e no meio de uma amostra digerida de castanha-do-pará para avaliar o efeito da matriz no comportamento térmico dos elementos.

Para a geração de hidretos, um volume de 1 mL das amostras foi misturado com 2 mL de HCl 6 mol L⁻¹ no frasco de reação. Em

seguida, com o sistema já fechado, foi adicionado um volume de, aproximadamente, 8 mL de NaBH₄ 2 mol L⁻¹. As condições operacionais do sistema de geração de hidretos estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais para determinação de As por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos

Condições operacionais	
Tempo de integração (s)	35
Vazão de borohidreto (mL min ⁻¹)	12,5
Temperatura da célula (°C)	980
Nível da bomba	2
Tempo de pré-lavagem (s)	30
Autozero (s)	10
Tempo de bombeamento (s)	40
Tempo de purga (s)	20
Volume de amostra (mL)	1
Volume de ácido (mL)	2
Fluxo do gás de arraste (L h ⁻¹)	6

Massas (c.a. 350 mg) das amostras trituradas foram pesadas diretamente nos frascos de digestão. Em seguida, foram adicionados 2 mL de HNO₃ concentrado, 1 mL de H₂O₂ e 3 mL de água ultrapura e submetidos ao seguinte programa de digestão (temperatura/°C; rampa/min; patamar /min): (140; 5; 1), (180; 4; 5), (200; 4; 5) e (0; 0; 20). O material de referência foi digerido seguindo o mesmo procedimento.

Depois de digeridas, as amostras foram mantidas no frasco de digestão por mais 2 h, para evitar a perda de espécies voláteis dos analitos. As soluções das amostras foram diluídas para 10 mL com água MilliQ e armazenadas em frascos de polipropileno descontaminados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Programa de aquecimento para o tubo de grafite

Baseado em trabalho prévio da literatura, as determinações simultâneas de Cd e Pb nas amostras foram feitas utilizando o modificador químico 0,5% v v⁻¹ de NH₄H₂PO₄ + 0,03% v v⁻¹ Mg(NO₃)₂.¹⁶ Porém, como as amostras eram diferentes daquelas originalmente analisadas no referido trabalho, foi feita otimização do programa de aquecimento para adaptá-lo às amostras de interesse desse trabalho. As curvas de pirólise e atomização de Cd e Pb estão apresentadas na Figura 1. Em meio aquoso (10% v v⁻¹ HNO₃), as temperaturas de pirólise para Cd e Pb foram 1200 °C, enquanto que na presença da amostra a temperatura do Cd diminuiu para 1100 °C. O comportamento térmico do Cd diferiu daquele previamente observado na literatura,¹⁶ usando o mesmo modificador químico. Porém, a concentração de HNO₃ utilizada foi 10 vezes menor que aquela que está sendo proposta nesse trabalho. A maior concentração de ácido nítrico provocou mudanças nos precursores atômicos, formados a partir da decomposição do nitrato de cádmio,¹⁷ gerando óxido de cádmio que inicia a decomposição térmica a partir de 900 °C. Considerando a necessidade de manter as condições de compromisso entre os elementos analisados, para a determinação simultânea, a melhor temperatura de pirólise foi 1100 °C. A temperatura de atomização escolhida foi 2100 °C. Na escolha dessa temperatura foram considerados os perfis dos sinais analíticos de absorbância e de fundo e os menores desvios padrões entre as medidas (n=3). Com essa temperatura o tempo de atomização foi

de 3 s. As determinações simultâneas de Cd e Pb por SIMAA 6000, após a digestão das amostras foram feitas segundo o programa de aquecimento apresentado na Tabela 2.

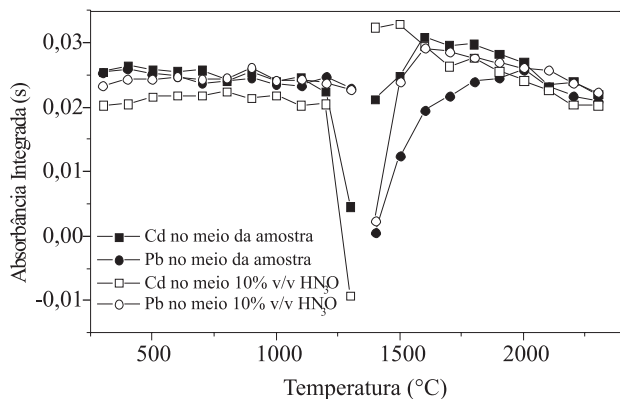


Figura 1. Curvas de pirólise e atomização obtidas para 50 pg Cd e 500 pg Pb em presença de 10 % v v⁻¹ de HNO₃ e em digerido de castanha-do-pará

Tabela 2. Programa de aquecimento para determinação simultânea de Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

Etapa	T (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Ar (mL min ⁻¹)
Secagem 1	110	5	10	250
Secagem 2	200	10	20	250
Pirólise	1100	15	20	250
Atomização	2100	0	3	0
Limpeza	2400	1	3	250

Características analíticas dos métodos

A comparação entre os coeficientes angulares (*b*) das curvas de calibração para Cd e Pb em meio de 10% v v⁻¹ de HNO₃ e com adição dos analitos nos diregidos das amostras de castanha-do-pará, xixá e mesocarpo foram utilizados para estimar os efeitos causados pelas matrizes. Na ausência do efeito de matriz, a razão entre os coeficientes angulares deverá ser o mais próximo de 1, condição que assegura a determinação dos elementos com a calibração do instrumento com soluções aquosas.¹⁸ Os dados das equações das retas, obtidas em meio de 10% v v⁻¹ de HNO₃ e em meio das amostras estão apresentadas na Tabela 3. Os valores das razões entre os coeficientes angulares para Cd, Pb e As, nos diferentes meios, atestam que, nas condições otimizadas, as determinações foram feitas na ausência de interferências da matriz. Para adições de 10 µg L⁻¹ de Pb, 0,5 µg L⁻¹ de Cd e 1,0

µg L⁻¹ de As aos digeridos das amostras de castanha-do-pará, xixá e mesocarpo foram obtidas recuperações que variaram de 97-109, 95-109 e 91-99%, respectivamente.

Um aspecto importante a ser considerado é garantir a conversão total das espécies de arsênio, tipicamente encontradas nas tecidos de plantas,¹⁹ na forma química mais adequada para a formação do hidreto de arsênio, no caso o As(III). A conversão quantitativa das espécies de arsênio em As(III) foi obtida em meio HCl (concentração final no frasco reacional = 4 mol L⁻¹).²⁰ A tentativa de diminuir o volume de ácido utilizado (1 mL HCl 6 mol L⁻¹ para 2 mL de amostra) não foi bem sucedida. A reação no frasco de amostra foi turbulenta, causando aumento do desvio padrão entre medidas (RSD=35%, n=5), a cinética da reação também foi afetada, gerando sinais analíticos com maior tempo de duração, necessitando maiores tempos de reação/limpeza, o que afetou a frequência analítica.

Os limites de detecção (LD) estimados (n=10, 3δ) foram 3,8 µg kg⁻¹ (1,3 pg) para As, 0,86 µg kg⁻¹ (0,30 pg) para Cd e 13 µg kg⁻¹ (4,5 pg) para Pb. Os limites de quantificação (LQ) foram estabelecidos como sendo 3 vezes os limites de detecção, ou seja, 11,4 µg kg⁻¹ para As, 2,58 µg kg⁻¹ para Cd e 39 µg kg⁻¹ para Pb.

Análise das amostras

Os resultados da análise do material certificado (*Peach leaves* 1547) estão apresentados na Tabela 4. As concentrações encontradas não apresentaram nenhuma diferença com as concentrações recomendadas a um nível de confiança de 95%.

O teor de água determinado nas amostras foi de, no máximo, 0,5% m m⁻¹. Essas castanhas são conhecidas pelo seu alto teor de gordura.²¹ Mesmo com o alto teor de gorduras e matéria orgânica, as decomposições das amostras, usando reagente diluído (2 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ + 3 mL de H₂O), foram eficientes (carbono residual < 10% m m⁻¹).

Os resultados das determinações nas amostras de interesse estão apresentados na Tabela 5. Esses resultados correspondem às médias, com os respectivos erros expandidos, de três determinações de cada amostra. Os elevados desvios padrões para o As indicam que esse elemento não se encontra homogêneo distribuído nessas castanhas.

As concentrações de arsênio estão abaixo do valor permitido pela legislação brasileira, o qual estabelece como máximo permitido 1 µg g⁻¹ de produto seco.²² As concentrações de Cd e Pb também estão abaixo dos valores máximos recomendados pelo *Codex Alimentarius* em todas as castanhas.^{23,24} De acordo com as recomendações do *Codex*, a concentração máxima permitida de Cd e Pb em alimentos é de 7 e 50 µg kg⁻¹ de peso corpóreo para ingestão semanal, respectivamente.^{23,24}

As concentrações de As, Cd e Pb encontradas nesse trabalho discordam de outros valores previamente reportados na literatura, os quais foram obtidos por espectrometria de emissão óptica com

Tabela 3. Dados das curvas de calibração em meio aquoso e em meio das amostras

Meio	As			Cd			Pb		
	<i>b</i> [*]	R ^{2**}	<i>b</i> _a / <i>b</i> _s ^{***}	<i>b</i> [*]	R ^{2**}	<i>b</i> _a / <i>b</i> _s ^{***}	<i>b</i> [*]	R ^{2**}	<i>b</i> _a / <i>b</i> _s ^{***}
HNO ₃	0,00737	0,9960	-	0,0195	0,9956	-	0,0009	0,9955	-
castanha	-	-	-	0,0203	0,9901	0,96	0,0009	0,9924	1,00
xixá	0,00669	0,9975	1,10	0,0196	0,9991	0,99	0,0009	0,9996	1,00
mesocarpo	0,00753	0,9973	0,98	0,0208	0,9998	0,93	0,0010	0,9998	0,90

b* = coeficiente angular; **R² = coeficiente de correlação; **b*_a/*b*_s = coeficiente angular em meio aquoso / coeficiente angular em meio da amostra

Tabela 4. Resultados obtidos com a análise do material de referência *Peach leaves 1547*

Analito	Valor Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As \pm dp	0,060 \pm 0,018	0,061 \pm 0,004
Cd \pm dp	0,026 \pm 0,003	0,029 \pm 0,001
Pb \pm dp	0,87 \pm 0,03	1,0 \pm 0,3

dp = desvio padrão (n = 3)

plasma indutivamente acoplado. O emprego de técnicas de alta sensibilidade (SIMAA 6000 e HG AAS) associado ao uso de reagentes de alta pureza e de HNO_3 bidistilado para a preparação das amostras permitiram detectar concentrações tão baixas quanto aquelas estabelecidas pela legislação.

É importante ressaltar que as concentrações de As, Cd e Pb encontradas nas amostras são fortemente dependentes da fisiologia da planta, do tipo de cultivo e da disponibilidade no solo.²⁵ As amostras de sapucaia coletadas no município de Pindamonhangaba, estado de São Paulo, apresentaram um teor elevado de Pb quando comparadas às amostras coletadas nos estados do Piauí e Maranhão. Esta maior concentração de Pb encontrada na sapucaia pode estar associada a um histórico de contaminação daquela região, proveniente de uma indústria produtora de lingotes de chumbo, que provocou uma contaminação ambiental com chumbo e cádmio na região do Vale do Paraíba, onde fica localizada a cidade de Pindamonhangaba.²⁶ A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), em 1993, efetuou um programa de monitoramento ambiental na citada região e detectou a presença de

chumbo e cádmio em amostras de sedimentos, água e gramíneas. Nessas os teores de Cd ($1,5 \text{ mg kg}^{-1}$) estavam 1,5 vezes maior que o valor considerado normal, enquanto que os de Pb encontrados estavam até 300 vezes superiores aos considerados normais.²⁶ Os resultados obtidos para a sapucaia, aliados à informação de que houve contaminação no local de coleta, dão um indício da capacidade da planta de absorver metais pesados, como o chumbo, provenientes do solo.

CONCLUSÕES

Os métodos propostos apresentaram sensibilidades para as determinações de As, Cd e Pb nas amostras de amêndoas e mesocarpo de babaçu, em amêndoas de sapucaia e em castanha-do-pará, atendendo às recomendações estabelecidas pelo *Codex Alimentarius*. As análises das diferentes amostras revelaram que todas possuem concentrações dos elementos de interesse abaixo dos valores recomendados pela legislação. Mesmo a amostra de sapucaia, proveniente de Pindamonhangaba, região com histórico de contaminação, apresentou concentração de Pb menor que a permitida pelo *Codex Alimentarius*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro. E. C. Vieira agradece à FAPESP pela bolsa de pós-doutorado concedida. P. V. Oliveira e M. G. Souza também agradecem ao CNPq pelas bolsas de produtividade em pesquisa e bolsa de iniciação científica, respectivamente.

Tabela 5. Resultados obtidos com as análises das amostras

Amostra (locais de coleta)	As \pm dp($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Cd \pm dp($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb \pm dp($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Chichá (União/PI)	17 \pm 5	9,1 \pm 1,6	619 \pm 11
Babaçu (União/PI)	7,2 \pm 5,4	3,3 \pm 0,3	< 39
Babaçu (Imperatriz/MA)	27 \pm 12	5,7 \pm 0,03	< 39
Mesocarpo (Imperatriz/MA)	17 \pm 6	< 2,58	< 39
Mesocarpo (União/PI)	32 \pm 11	< 2,58	< 39
Castanha-do-pará (Belém/PA)	27 \pm 16	< 2,58	< 39
Sapucaia (União/PI)	27 \pm 7	< 2,58	< 39
Sapucaia (Belo Horizonte/MG)	19 \pm 8	2,8 \pm 0,4	< 39
Sapucaia (Pindamonhangaba/SP)	18 \pm 11	< 2,58	85,1 \pm 4,1

dp = desvio padrão entre amostras; Limites de Quantificação = $11,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ As, $2,58 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd e $39 \mu\text{g kg}^{-1}$ Pb

REFERÊNCIAS

1. Franco, G.; *Tabela da Composição Química dos Alimentos*, São Paulo: XX, 1992.
2. Vonderheide, A. P.; Wrobel, K.; Kannamkumarath, S. S.; B'Hymer, C.; Montes-Bayón, M.; Ponce de León, C.; Caruso, J. A.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 5722.
3. Kannamkumarath, S. S.; Wuilloud, R. G.; Caruso, J. A.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 5773.
4. Kannamkumarath, S. S.; Wróbel, K.; Wróbel K.; Caruso, J. A.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 1458.
5. Chang, J. C.; Gutenmann, W. H.; Charlotte, M. R.; Lisk, D. J.; *Chemosphere* **1995**, *30*, 801.
6. Chunhieng, T.; Pétritis, K.; Elfakir, C.; Brochier, J.; Goli, T.; Montet, D.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 4318.
7. Demovics, M.; Giusti, P.; Lobinski, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22*, 4.
8. Dumont, E.; Pauw, L.; Vanhaecke, F.; Cornelis, R.; *Food Chem.* **2006**, *95*, 684.
9. <http://www.planalto.gov.br/consea/exec/noticias.cfm?cod=12670>, acessada em Dezembro 2007.
10. Taroda, N.; Gibbs, P. E.; *New Phytologist* **1982**, *14*, 735.
11. Vallilho, M. I.; Tavares, M.; Campos, N. C.; Moita-Neto, J. M.; *Food Chem.* **1999**, *6*, 197.
12. Cozzolino, S. M. F.; *Biodisponibilidade de nutrientes*, Manole Ltda:São Paulo, 2007.
13. Williams, P. L.; James, R. C.; Roberts, S. M.; *Principles of toxicology – environmental and industrial applications*, John Wiley & Sons Inc: New York, 2000.
14. Hodgson, E.; *A textbook of modern toxicology*, Wiley-Interscience: Hoboken: New Jersey Wiley, 2004.

15. Menegário, A. A.; Giné, M. F.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2000**, *55*, 355.
16. Correia, P. R. M.; Oliveira, E.; Oliveira, P. V.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *405*, 205.
17. Hassell, D. C.; Majidit, V.; Holcombe, J. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 105.
18. Centineo, G.; Bayon, M. M.; Sanz-Medel, A.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2000**, *15*, 1357.
19. Leermakers, M.; Baeyens, W.; De Gieter, M.; Smedts, B.; Meert, C.; De Bisschop, H. C.; Morabito, R.; Quevauviller, P.; *Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 1.
20. Fernández-Costas, C.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *Spectrosc. Lett.* **2006**, *39*, 713.
21. Brufau, G.; Boatella, J.; Rafecas, M.; *Br. J. Nutr.* **2006**, *96*, S24.
22. Contaminantes orgânicos, Ministério da Saúde, Portaria nº 685/98 as SVS/MS (D.O.U. 28.08.98), republicado no (D.O.U. 29.09.98), e Tabela II Aditivos Acidentais do Decreto nº 55.871/65 de 26.03.65, referente a alimentos não contemplados na portaria 685/98.
23. FAO/WHO *Codex Alimentarius* Commission; *31 Session Codex Committee on Food Additives and Contaminants*, 1999.
24. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 41^a, Geneva, 1993.
25. Mullainathan, L.; Arulbalachandran, D.; Lakshmanan, G. M.; Alagu, V. S.; *Plant Archives* **2007**, *7*, 1.
26. Okada, I. A.; Sakuma, A. M.; Maio, F. D.; Dovidauskas, S.; Zenebon, O.; *Rev. Saúde Pública* **1997**, *31*, 140.