

Concentração de metais pesados em espécies hortícolas em agricultura urbana

João Miguel Asseiceiro Silva Pacheco

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia do Ambiente

Orientadores: Doutor Miguel Pedro de Freitas Barbosa Mourato
Doutora Teresa E. Leitão
Doutora Maria do Rosário Cameira

Júri:

Presidente: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte,
Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da
Universidade de Lisboa.

Vogais: - Doutor Miguel Pedro de Freitas Barbosa Mourato, Professor Auxiliar do
Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;
- Doutora Maria Luísa Louro Martins, Professora Auxiliar do Instituto Superior
de Agronomia da Universidade de Lisboa.

AGRADECIMENTOS

A todos os que contribuíram ao longo destes meses para a realização deste trabalho quero expressar o meu enorme agradecimento.

Em primeiro lugar, à Inês Moreira que me acompanhou de perto desde o primeiro dia deste trabalho, pela amizade, pelo apoio, dedicação e preocupação incansável, por ler e corrigir todo o meu trabalho, por me animar e por tudo o que me ensinou ao longo destes meses.

Ao Professor Doutor Miguel Mourato por tudo o que me ensinou, pelo apoio, orientação, incentivo e amizade. Agradeço a ajuda na revisão e correcção de todo o trabalho, nas traduções e nos resultados e discussão do meu trabalho.

Às meninas do Laboratório 17A, Joana Sales, Filipa Pinto, Inês Leitão, Ana Sofia Paulo e Filipa Bandeira que me receberam de braços abertos, e me fizeram sentir em casa, quero deixar o meu muito obrigado, principalmente pela amizade, mas também pela ajuda, apoio, preocupação, motivação, conselhos e pela revisão de todo o trabalho. Quero deixar um agradecimento extra à Joana Sales pela preocupação e pela ajuda sem limites que me deu na recta final deste trabalho.

À Doutora Teresa Leitão do LNEC e à Professora Maria do Rosário Cameira pela oportunidade que me deram para fazer este trabalho.

À Professora Doutora Luísa Louro Martins, que embora não seja minha orientadora, pela amizade, motivação e conselhos.

Aos meus pais, irmãos e avós, pelo apoio e motivação incondicional, pelo amor e carinho e por sempre acreditarem em mim e por nos momentos mais difíceis me animarem. É com grande orgulho que digo que melhor família não há e todos os obrigados serão sempre poucos por tudo o que fizeram por mim ao longo do meu percurso académico e que certamente continuarão a fazê-lo.

E por fim, a todos os meus colegas e amigos, em especial ao João Reis, Manuel Félix, Pedro Barroca, Ana Fonseca e Vítor Bettencourt, principalmente pela grande amizade, mas também pelo apoio, ajuda e motivação que me deram, e ainda pelas jantaradas, saídas e momentos de descontração que tanto contribuíram para a minha sanidade mental e também por me aturarem o que nem sempre é fácil.

A todos muito obrigado!

RESUMO

As hortas urbanas são um fenómeno crescente em todo o mundo, no entanto este tipo de agricultura praticado na cidade traz consigo novos problemas ao nível da contaminação. As fontes deste problema devem-se sobretudo às atividades antropogénicas características do meio urbano. Neste sentido, foi realizado um estudo para a Câmara Municipal de Lisboa, em conjunto com o LNEC e o Instituto Superior de Agronomia, para conhecer a situação das hortas urbanas da cidade, nomeadamente a nível de contaminação por alguns metais pesados (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn). Neste trabalho, analisa-se a contaminação por esses metais pesados de produtos hortícolas colhidos em 8 hortas urbanas.

Os resultados obtidos mostraram-nos que não existiu uma contaminação que possa ser considerada grave. Foram detectados teores de Cd, mas bastante abaixo dos valores limites fixados na legislação. Apenas em relação ao Pb, foram detectadas algumas amostras que ultrapassaram a concentração limite da legislação em vigor. Em relação ao Cu onde algumas amostras ultrapassaram o valor referência utilizado, sem nunca atingir níveis tóxicos. Verificou-se também que a acumulação de metais pesados é muito variável, não só entre as várias partes da planta mas também entre espécies. A estimativa da ingestão diária efetuada para o Cd em alfaces mostrou que problemas de toxicidade cumulativa não se colocam. As hortas estudadas que apresentaram na generalidade maiores concentrações de metais nas plantas foram as hortas de Chelas 1, CRIL e Granja 1 e 2, cenário que poderá dever-se ao facto de estas hortas se localizarem muito perto de estradas e estarem assim, sujeitas a uma maior poluição provocada pelo tráfego automóvel.

Conclui-se assim, que na nas hortas da cidade de Lisboa que foram estudadas não existe uma contaminação por metais pesados que seja preocupante.

Palavras-Chave: Hortas Urbanas, Metais Pesados, Agricultura Urbana, Contaminação, Hortícolas.

ABSTRACT

The use of urban gardens for vegetable production has been increasing over the last few years. Due to present and past anthropogenic activities there is cause for concern regarding contamination of the soils, water and plants in these locals. This work was performed within the broader scope of a project between the Lisbon city council, LNEC and Instituto Superior de Agronomia to analyze the contamination of some selected urban gardens in the Lisbon area. In the present thesis we report the results of the determination of heavy metals (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn) from different vegetables collected in 8 urban gardens.

The obtained results show there is no serious contamination problem with regard the studied heavy metals. All the Cd levels detected in the different plants were well below the limits imposed by law for edible fresh leaf vegetables. With regard to Pb, only a few samples exceeded the allowed limits, but usually in the non-edible parts (like roots in leaf vegetables). As for Cu, although a few samples exceeded the selected reference value, none of the samples had Cu levels that could be considered toxic.

This study confirmed that the uptake of heavy metals is highly dependent not only on the plant part under study but also on the plant species, among other factors. The determination of the average daily intake of Cd due to lettuce consumption also confirmed that there is no toxicity problem with regard to this heavy metal. Globally, the gardens with higher contents of heavy metals in the plants were Chelas 1, CRIL and Granja 1 and 2. This could be due to their location, near major roads with heavy urban traffic.

It can thus be concluded that, in the selected urban gardens in the Lisbon area, no significant heavy metal contamination exists.

Keywords: Urban Gardens, Heavy Metals, Urban Agriculture, Contamination, Vegetables.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
ÍNDICE GERAL.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	IX
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 AGRICULTURA URBANA.....	2
2.1 DEFINIÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO.....	2
2.2 TIPOS DE AGRICULTURA URBANA.....	3
2.3 HORTAS URBANAS.....	5
2.3.1 <i>Definições</i>	5
2.4 HORTAS URBANAS NA CIDADE DE LISBOA.....	5
2.4.1 <i>Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC)</i>	7
2.4.2 <i>Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa (CHPL)</i>	8
2.4.3 <i>Vale de Chelas</i>	8
2.4.4 <i>Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL)</i>	9
2.4.5 <i>Granja</i>	9
3 METAIS PESADOS.....	10
3.1 DEFINIÇÃO.....	10
3.2 FONTES DE CONTAMINAÇÃO.....	11
3.3 METAIS PESADOS EM ESTUDO.....	13
3.3.1 <i>Cádmio</i>	13
3.3.2 <i>Chumbo</i>	13
3.3.3 <i>Cobre</i>	14
3.3.4 <i>Crómio</i>	15
3.3.5 <i>Níquel</i>	16
3.3.6 <i>Zinco</i>	16
3.4 VALORES LIMITE.....	18
3.5 EFEITOS NOCIVOS PARA A SAÚDE HUMANA.....	19
4 HORTÍCOLAS.....	20
4.1 CAPACIDADE DE RETENÇÃO/ABSORÇÃO DE METAIS PESADOS.....	20

4.2	CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO	21
4.2.1	<i>Aliácias</i>	21
4.2.1.1	Alho-francês	21
4.2.1.2	Cebola	22
4.2.2	<i>Apiáceas</i>	22
4.2.2.1	Aipo	22
4.2.2.2	Cenoura	23
4.2.2.3	Coentros	23
4.2.3	<i>Asteráceas</i>	23
4.2.3.1	Alface	24
4.2.4	<i>Brassicáceas</i>	24
4.2.4.1	Couves de repolho	25
4.2.4.2	Couves de folha	25
4.2.4.3	Brócolos	25
4.2.4.4	Nabo e Nabiça	26
4.2.4.5	Rabanete	26
4.2.5	<i>Fabáceas</i>	26
4.2.5.1	Ervilha	27
5	MATERIAL E MÉTODOS	28
5.1	ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM	28
5.2	DIGESTÃO ÁCIDA	32
5.3	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA EM CÂMARA DE GRAFITE	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1	CÁDMIO	35
6.2	CHUMBO	38
6.3	COBRE	39
6.4	CRÓMIO	42
6.5	NÍQUEL	45
6.6	ZINCO	48
7	CONCLUSÕES	51
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
	ANEXOS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Parques Hortícolas da Cidade de Lisboa (Fonte: CML).	6
Figura 2 - Horta urbana do Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa.....	8
Figura 3 - Hortas Urbanas do Vale de Chelas	8
Figura 4 - Horta Urbana da Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL).....	9
Figura 5 - Hortas Urbanas da Granja: Parque Hortícola da Granja (à esquerda); Horta Antiga da Granja (à direita).	9
Figura 6 - Hortas urbanas selecionadas na cidade de Lisboa.	28
Figura 7 - Hortas Urbanas do Laboratório Nacional de Engenharia Civil e do Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa.....	29
Figura 8 - Hortas Urbanas do Vale de Chelas	29
Figura 9 - Horta Urbana da Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL).....	30
Figura 10 - Hortas Urbanas da Granja, Parque Hortícola da Granja e Granja Antigo.	30
Figura 11 - Bloco de aquecimento DigiPrep MS (SCP Science).	32
Figura 12 - Teor de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asteráceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	35
Figura 13 - Teor de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	36
Figura 14 - Teor de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.	37
Figura 15 - Teor de Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asteráceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	39
Figura 16 - Teor de Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	40
Figura 17 - Teor de Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.	41
Figura 18 - Teor de Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asteráceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	42
Figura 19 - Teor de Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	43
Figura 20 - Teor de Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.	44
Figura 21 - Teor de Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asteráceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	45

Figura 22 - Teor de Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	46
Figura 23 - Teor de Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.	47
Figura 24 - Teor de Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asteráceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	48
Figura 25 - Teor de Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.....	49
Figura 26 - Teor de Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores limites segundo a legislação em vigor e outros valores de referência.	18
Tabela 2 - Problemas clínicos provocados pelo excesso de metais pesados no organismo humano (Fonte: Prasad, 2008).	19
Tabela 3 - Hortícolas colhidos em cada horta urbana no Concelho de Lisboa	31
Tabela 4 - Curvas Padrão dos metais analisados.....	34
Tabela 5 - Concentração dos metais pesados em estudo nos hortícolas colhidos em apenas uma horta.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS

CML – Câmara Municipal de Lisboa

CRIL – Circular Regional Interior de Lisboa

EAA – Espectrofotometria de Absorção Atómica

EPAL - Empresa Portuguesa de Águas Livres

FAO – *Food And Agriculture Organization*

ISA - Instituto Superior de Agronomia

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil

PF – Peso fresco

PS – Peso seco

ROS – Espécies Reativas de Oxigénio

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O crescimento exponencial da população mundial que se tem vindo a verificar nos últimos anos tem como consequência um grande aumento da procura de alimentos. Um dos meios para a população satisfazer, pelo menos parcialmente, as suas necessidades alimentares, sobretudo a que tem um rendimento mais baixo, é o uso da Agricultura na cidade.

A agricultura urbana tem sofrido um grande desenvolvimento, sendo hoje em dia praticada em praticamente todo o mundo (Gonçalves, 2014). Sendo este tipo de agricultura realizado no meio urbano, existem fontes de poluição que não estão presentes quando a agricultura é praticada fora da cidade, como tráfego automóvel intenso ou indústrias. Uma das contaminações que tem vindo a ser estudada com alguma intensidade hoje em dia é a contaminação por metais pesados.

Esta contaminação pode ter efeitos nocivos para a saúde humana quando ingeridos em quantidades elevadas, contaminação essa que tem vindo a ser observada em várias cidades (Chen *et al.*, 2013; Akbar *et al.*, 2006), constituindo assim um problema grave de contaminação da cadeia alimentar se tivermos em conta que os alimentos produzidos são em grande parte para consumo humano.

Dada a importância da agricultura urbana, sendo muito praticada atualmente em Portugal (Gonçalves, 2014), nomeadamente na zona de Lisboa, a Câmara Municipal de Lisboa (CML), em conjunto com o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) e o Instituto Superior de Agronomia (ISA), estão a desenvolver um trabalho, no qual se insere esta dissertação de mestrado, que tem como intuito avaliar a concentração de metais pesados em espécies hortícolas cultivadas nas hortas urbanas da cidade de Lisboa verificando a existência, ou não, de contaminação por metais pesados.

2 AGRICULTURA URBANA

2.1 Definição e Contextualização

Em 1994, o relatório PNUD reportou que mais de 800 milhões de residentes urbanos praticavam a agricultura urbana no mundo. Uma estimativa semelhante foi fornecida pela FAO (1998) estimando também que cerca de 15% da produção mundial de alimentos tinha origem nas áreas urbanas pelo que esta prática agrícola não é particularmente recente.

A agricultura urbana é uma prática que está atualmente globalizada, sendo possível encontrá-la nos mais diversos locais. No entanto, os seus objetivos diferem dependendo do contexto social em que estão inseridas. Na Europa, é uma prática generalizada, podendo ser observada desde Inglaterra (Akbar *et al.*, 2006) à Croácia (Romic & Romic, 2002), passando por França (Douay *et al.*, 2007), Roménia (Harmanescu *et al.*, 2011), Portugal (Cruz *et al.*, 2013) ou mesmo na Dinamarca onde esta prática agrícola remonta ao século XVIII, sendo inclusive o país europeu com mais hortas urbanas *per capita* na Europa (Folgosa, 2007). Se em Lisboa, como é o caso das hortas em estudo neste trabalho, a agricultura urbana é usada maioritariamente para fins de lazer, em Nova Iorque (Estados Unidos), o movimento “*Green Guerillas*”, tem como principal objetivo produzir alimentos que suprimam as necessidades nutricionais da população (Green Guerillas, 2012). A Ásia, a China e a Indonésia destacam-se neste tipo de agricultura, tendo em conta que na Indonésia, a agricultura urbana tem-se estabelecido como uma atividade de peso capaz de atenuar o desemprego e aumentar a capacidade de compra (Gonçalves, 2014). Ao contrário do que acontece na Europa e na Ásia, a agricultura urbana no continente Africano não é muito produtiva, visto que praticamente toda a terra disponível é utilizada para a produção de sementes de baixa qualidade e rentabilidade (Smit *et al.*, 2001a).

O termo agricultura urbana é difícil de definir não havendo ainda um consenso geral em relação à sua definição. As definições de agricultura urbana mais comuns baseiam-se, nas seguintes características (Bakker *et al.*, 2000):

- Tipos de atividade económica;
- Categorias e subcategorias de produtos alimentares e não alimentares;
- Carácter intraurbano e periurbano da localização;
- Tipos de áreas onde a agricultura urbana é praticada;
- Destino dos produtos;
- Tipos de sistema de produção.

Brown & Carter (2003) referem que a Agricultura Urbana utiliza uma produção intensiva de cultivo de plantas e pecuária, processamento e distribuição de alimentos nas cidades e em torno delas. Para Zezza & Tasciotti (2010), a Agricultura Urbana é definida como a produção de bens/mercadorias agrícolas e pecuários nas vilas e cidades. Por outro lado, Addo (2010) afirma que a Agricultura Urbana poderá ser uma empresa agrícola no interior da cidade, que gera, processa e distribui uma variedade de produtos alimentares e não alimentares, recorrendo a recursos humanos e materiais, produtos e serviços encontrados dentro e na periferia das áreas urbanas.

No entanto, Smit *et al.* (2001b) definem a Agricultura Urbana como “Uma indústria que produz, processa e vende alimentos, combustível, e outros *outputs*, como resposta às procuras básicas diárias dos consumidores que residem em locais intraurbanos ou periurbanos”. Os mesmos autores, afirmam também que “a Agricultura Urbana implica produtos variados, assim como a (re)utilização de recursos naturais e de resíduos urbanos, contribuindo para a segurança alimentar, saúde da população, vida animal, ambiente e formação de uma comunidade coesa.”

A Agricultura Urbana não tem de se cingir ao interior da cidade, como referido pela FAO (2001), que afirma que este tipo de agricultura pode localizar-se nos limites da cidade, mas também na periferia da cidade, distinguindo agricultura intraurbana e agricultura periurbana.

2.2 Tipos de agricultura urbana

Nos dias de hoje, a Agricultura Urbana não tem um único objetivo, pois como já foi referido anteriormente, este depende do contexto social em que está inserido. Os diferentes tipos de agricultura urbana diferem entre si principalmente devido ao seu objetivo final, podendo este ser: a produção de alimento para consumo, o lazer dos seus utilizadores, sustento de famílias mais carenciadas que vêm nesta atividade um forma de obter alimentos mais baratos, para educação como meio de consciencialização ambiental da população, ou mesmo para estimular a economia local.

Brown & Carter (2003) distinguem três tipos de Agricultura Urbana: (a) hortas comerciais, que têm como objetivo o comércio dos alimentos e produtos produzidos nelas. São por isso hortas, que aumentam o rendimento dos agricultores; (b) hortas comunitárias que são grandes parcelas de terreno, divididos em lotes, em que cada lote é gerido por um hortelão. Estes terrenos podem ser privados, pertencer a municípios, comunidades ou instituições. Normalmente cada agricultor fica com produção para si, a sua família ou amigos. Por vezes, a produção serve como fonte de rendimento, e em raras exceções a produção pode ter

como objetivo a doação de alimento e (c) hortas de jardim/domésticas que são terrenos em redor das casas e que incluem, varandas, *decks* e telhados.

A FAO (2007) considera três tipos de hortas urbanas: (a) hortas urbanas privadas, que são constituintes de habitações privadas, como jardins e varandas; (b) hortas urbanas institucionais, pertencentes a instituições, estando também a sua gestão ao cargo destas e (c) hortas urbanas localizadas em terrenos que são propriedade pública.

Por outro lado, segundo Pinto *et al.* (2011), as hortas urbanas são distinguidas em quatro tipos: (a) espaços verdes que aliviam o ambiente citadino e proporcionam a melhoria do ambiente natural. Estes espaços podem também ser jardins agrícolas; (b) espaços de alimentação que são uma forma rápida e simples da população obter produtos alimentares para a sua dieta; (c) espaços de subsistência e (d) espaços de lazer e recreio para descontração e convívio, facilitando a integração social.

Lin *et al.* (2015) distinguem cinco tipos de agricultura urbana: (a) *allotment or community gardens* representam pequenas parcelas de terreno dentro das cidades, para produção de alimento. Nos *allotments gardens*, os terrenos são divididos em lotes e geridos individualmente enquanto nos *community gardens* todo o terreno é gerido por um grupo coletivo; (b) *private gardens* são hortas que estão localizados, principalmente, em zonas suburbanas sendo a forma mais recorrente de Agricultura Urbana nas cidades; (c) *easement gardens* estão localizados em propriedades privadas e comunitárias, mas, frequentemente, geridas por entidades governamentais locais; (d) *roof-top gardens* são qualquer horta que esteja localizada no telhado ou topo de um edifício, podendo ter um uso meramente decorativo ou ser usado para agricultura e (e) *community orchards* são espaços de produção de alimentos, utilizando como base árvores e podem ser privados ou comunitários, como por exemplo, escolas ou hospitais.

Gonçalves (2014) faz uma distinção entre o tipo de agricultura urbana nos países desenvolvidos e nos países em desenvolvimento: (a) nos países em desenvolvimento a Agricultura Urbana é maioritariamente efetuada pela população do sexo feminino, sendo realizada em pequenos terrenos e pertencente a proprietários privados. Para estas mulheres e suas respetivas famílias, a atividade agrícola é a sua principal fonte de sustento ao longo do ano. Existe ainda outro tipo de agricultura que é realizada por agricultores com maiores possibilidades financeiras nas suas próprias casas e em que a prática agrícola constitui uma atividade secundária; (b) nos países desenvolvidos distinguem-se quatro tipos de Agricultura Urbana: (i) hortas na própria habitação que é o local mais habitual para a prática de agricultura nas cidades. Este tipo de agricultura é realizado num espaço pequeno, como por exemplo, varandas, telhados ou jardins, e quem dispõe deste tipo de horta tem a vantagem

de não ter que se deslocar ao local agrícola, assim como não ter despesa no uso do espaço para agricultura; (ii) as hortas urbanas em espaços comunitários também são muito comuns, consistindo em espaços partilhados em que cada cidadão cultiva e cuida da sua própria parcela, sendo também responsável por vedações, água, abrigos, caminhos e segurança; (iii) hortas urbanas em espaços públicos e privados, como por exemplo, universidades, hospitais, igrejas, escolas, prisões, parques, entre outros. Ao disponibilizá-los para fins agrícolas permite-se que estes locais consigam obter rendimento e não sejam deixados ao abandono (Smit *et al.*, 2001c) e (iv) hortas urbanas ao longo de ruas e estradas, que são uma tendência que tem vindo a crescer e que abrange principalmente a população com menos capacidade financeira e sem espaço próprio para cultivar o seu alimento.

2.3 Hortas Urbanas

2.3.1 Definições

As hortas urbanas são assim parte integrante da agricultura urbana e por isso, ao referir-se uma, a outra é implicitamente mencionada. Uma horta urbana é definida por Pinto *et al.* (2011), como uma pequena parcela de terreno, onde se cultivam de forma intensiva diferentes hortícolas, árvores fruteiras e plantas ornamentais. Outras definições são:

“Uma pequena porção de terra urbana ou suburbana, arrendada a cada indivíduo” – Pawlikowska-Piechotka (2012).

“Uma iniciativa popular gerida de forma organizada, em que uma parcela de terra é utilizada para produzir alimentos e/ou flores, num ambiente urbano, servindo para uso pessoal ou coletivo” – Corrigan (2011).

2.4 Hortas Urbanas na cidade de Lisboa

O conceito de Agricultura Urbana em Portugal não é novo, sendo que apenas na última década começou a ser usado de forma mais intensiva, tendo-se verificado um enorme crescimento a partir do ano de 2011. A contribuição das Câmaras Municipais tem um papel muito importante, pois para além de muitas vezes disponibilizarem os meios para a prática desta atividade, também são um agente motivacional significativo.

De seguida, irá fazer-se uma pequena abordagem sobre cada horta que irá ser objeto de estudo neste trabalho, em colaboração com a CML e com o LNEC, com o intuito de se verificar se existe algum tipo de contaminação dos produtos hortícolas cultivados nas diferentes hortas do concelho de Lisboa. A seleção das hortas em estudo focou-se por serem representativas da situação atual na cidade de Lisboa e foram as que se teve autorização concebida por parte da CML e Junta de Freguesia de Alvalade.

2.4.1 Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC)

Localizada no interior das instalações do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (Figura 2), a horta do LNEC, está situada por baixo de uma das rotas do Aeroporto de Lisboa, o que poderá ser um fator de contaminação dos produtos hortícolas. É uma horta que tem um uso mais individual, pois é utilizada por alguns funcionários do LNEC e a água utilizada é a da Empresa Portuguesa de Águas Livres (EPAL).



Figura 2 - Horta urbana do Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

2.4.2 Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa (CHPL)

Esta horta localiza-se nos terrenos do Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa (Figura 3) e é utilizada por duas corporativas de reinserção social. Não são utilizados adubos e a água utilizada é a da EPAL. Estas hortas são utilizadas com um fim educativo e também para consumo. É também objetivo futuro, a venda de hortícolas à população, situação essa que ainda não tem início programado.



Figura 3 - Horta urbana do Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa.

2.4.3 Vale de Chelas

No Vale de Chelas, encontra-se um grande parque hortícola (Figura 4), inaugurado em 2013 e que está dividido por 56 lotes, sendo geridos por agricultores independentes. Foram selecionadas três hortas aleatoriamente para serem analisadas.

Os proprietários destas hortas utilizam a água da rede (EPAL) para rega e têm como objetivo não só o consumo próprio, mas também o lazer. Quanto a adubos, um dos proprietários usa adubo com nitrato, mas em quantidades muito reduzidas.



Figura 4 - Hortas Urbanas do Vale de Chelas.

2.4.4 Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL)

A horta da CRIL está localizada à beira da estrada (Figura 5), sendo por isso, de todas as hortas que vão ser analisadas, a que apresenta um maior risco de contaminação, dada a sua localização e o seu agente poluidor (poluição rodoviária, atmosférica, subterrânea). No entanto, devido às recentes barreiras de proteção contra o ruído, a contaminação dos hortícolas poderá ser menor que o esperado.



Figura 5 - Horta Urbana da Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL).

2.4.5 Granja

As hortas da Granja estão divididas em duas hortas distintas (Figura 6): (a) uma das hortas que irá ser analisada está inserida no Parque Hortícola da Granja inaugurado em 2011, e a outra, (b) a horta Antiga da Granja, localizada junto de uma antiga mina de água. Ambas estão localizadas ao lado de um Centro Comercial e junto à 2ª Circular, sendo sujeitas a alguma pressão externa, principalmente devido à poluição causada pelo intenso tráfego rodoviário na zona.



Figura 6 - Hortas Urbanas da Granja: Parque Hortícola da Granja (à esquerda); Horta Antiga da Granja (à direita).

3 METAIS PESADOS

Neste trabalho, o estudo da concentração de metais pesados em espécies hortícolas cultivadas nas hortas selecionadas, focou-se na possível presença de seis metais pesados: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Crómio (Cr), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

A escolha destes metais pesados é consequência de estudos já realizados, em que estes elementos foram encontrados em hortícolas, em quantidades fora dos limites aceitáveis tanto em Portugal como em diversas outras cidades do mundo (Fytianos *et al.*, 2001; Pruvot *et al.*, 2006; Douay *et al.*, 2007; Oliveira, 2008; Achakzai *et al.*, 2011; Harmanescu *et al.*, 2011; Pinto, 2011; Atkinson *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013).

3.1 Definição

Elementos vestigiais são elementos que se encontram no ambiente em quantidades reduzidas, como alguns metais pesados.

É importante também fazer a distinção entre poluente e contaminante. Um poluente é qualquer substância que se encontre fora do seu local habitual ou em concentração superior à normal, desde que tenha consequências negativas para algum organismo. Um contaminante é uma substância presente numa quantidade superior ao que seria de esperar sem que cause necessariamente danos ao ecossistema (Varenes, 2003).

Os metais pesados são normalmente definidos como o grupo de elementos químicos cuja densidade atómica é superior a 5 g cm^{-3} (di Toppi & Gabbrielli, 1999).

Por outro lado, Hawkes (1997) refere que o termo metais pesados aplica-se ao grupo de metais e metalóides com densidade atómica maior que 4 g cm^{-3} , ou cinco ou mais vezes, a densidade da água. Podem também ser referidos como qualquer elemento metálico que tenha uma densidade relativamente alta e que seja tóxico mesmo em baixas concentrações (Lenntech Water Treatment & Air Purification, 2004). Uma definição um pouco diferente é a sugerida por Cobbina *et al.* (2015), que define metais pesados como um grupo de químicos ambientais ubíquos e não-biodegradáveis.

Normalmente quando é referido o termo metal pesado, este tem usualmente um sentido negativo, sendo associado a contaminações (Pruvot *et al.*, 2006; Douay *et al.*, 2007; Bigdeli & Seilsepour, 2008) ou doenças (Varenes, 2003; Prasad, 2008).

Os metais são considerados não essenciais para as plantas quando não são necessários para o seu normal desenvolvimento. Este tipo de metal (Cd, Cr e Pb) apenas manifesta o seu efeito tóxico em concentrações que ultrapassam a tolerância da planta, por se encontrarem fora do seu local comum ou em quantidade superior ao permitido, sendo considerados poluentes. Estes metais não causam problemas por deficiência em baixas concentrações. Alguns dos metais pesados são nutrientes essenciais para o normal desenvolvimento das plantas, estando o Cu, Mn, Zn e Ni incluídos nos micronutrientes essenciais. Este tipo de metal é facilmente absorvido pelas plantas, logo caso estejam disponíveis em quantidades maiores que o normal, é provável a sua absorção em excesso, levando a sintomas de toxicidade (Mourato *et al*, 2012).

3.2 Fontes de contaminação

Existem inúmeras fontes de contaminação de metais pesados, que podem ir desde fontes naturais a fontes antropogénicas. A contaminação de solos urbanos por elementos potencialmente tóxicos está a ser observada em muitas cidades, consequência das actividades antropogénicas, incluindo o uso de combustíveis fósseis, emissões de gases nos automóveis e actividades industriais.

Segundo Nagajyoti *et al.* (2010), existem seis fontes de contaminação:

(a) Naturais: a fonte natural mais importante de metais pesados é o material de origem geológico ou afloramentos rochosos. Neste caso, a composição e a concentração de metais pesados depende do tipo de rocha e condições ambientais, ativando o processo de meteorização. As erupções vulcânicas, os aerossóis marinhos, os incêndios florestais e a própria vegetação natural são outras fontes naturais.

(b) Agrícolas: os fertilizantes orgânicos e inorgânicos são a fonte mais importante de metais pesados na Agricultura, o estrume de animais e aplicação de lamas são outras fontes de metais pesados (Yanqun *et al.*, 2005).

(c) Industriais: incluem mineração, refinaria, estações de fornecimento de energia, tais como centrais de carvão, combustão de petróleo, centrais nucleares e linhas de alta tensão.

(d) Efluentes domésticos: constituem provavelmente a maior fonte de concentrações elevadas de metais pesados em rios e lagos (Nagajyoti *et al.*, 2010). Estes efluentes domésticos podem consistir em: águas residuais não tratadas ou tratadas apenas

com tratamento mecânico; substâncias que tenham passado por filtros de tratamentos biológicos.

(e) Atmosféricas: muitos processos naturais e antropogénicos têm resultado na libertação de metais para a atmosfera (Varenes, 2003).

(f) Outras fontes: aterros, incineração e transporte (por exemplo, automóveis e aeronaves).

Existem autores que não vão tão longe na identificação de fontes de contaminação, ou melhor, a sua classificação contém categorias mais abrangentes. É o caso de Wei & Zhou (2008) que dividem as fontes de contaminação em: (a) *naturais*, onde as principais preocupações são locais perto de minas ou antigas minas; (b) *industriais*, resultantes de atividades antropogénicas em que nelas se incluem principalmente a mineração, fundição, processamento de minérios, produção de pesticidas e fertilizantes químicos, libertação de gases pelos escapes nos automóveis e acumulação de resíduos urbanos municipais e (c) *agrícolas*, normalmente uma fonte de contaminação por metais pesados, através da adição de fertilizantes aos solos.

Por vezes a concentração de Cd em fertilizantes de fosforo pode ser maior do que 50 ppm (Mortvedt & Beaton, 1995). Tanto os adubos, como os fertilizantes, podem conter concentrações de metais pesados maiores que os teores de fundo dos solos.

Os pesticidas, como herbicidas, fungicidas e inseticidas, são vastamente utilizados na agricultura para combater infestantes, pragas e doenças. No entanto, nestes pesticidas podem ser usadas altas concentrações de metais pesados como Cu, Zn, Mn, Hg, e Pb. Outra fonte de poluição são as lamas de depuração, que são aplicadas ao solo devido a conterem elevados nutrientes e materiais orgânicos. Embora sejam aplicadas depois de sofrerem alguns pré-tratamentos, algumas concentrações de metais pesados como Cd, Pb e Hg, podem ainda ser bastante elevadas (McBride, 1995), existindo legislação própria que regulamenta os teores máximos de metais pesados que podem conter (Regulamento (CE) nº 1881/2006).

3.3 Metais pesados em estudo

3.3.1 Cádmio

O cádmio é um metal de transição com número atômico 48, pertencente ao grupo 12 da tabela periódica. O Cd tem o número de oxidação (II), Cd^{2+} (Varenes, 2003). É considerado como sendo um dos metais mais ecotóxicos que exibe efeitos adversos em todos os processos biológicos de humanos, animais e plantas. A principal fonte de exposição de Cd no Homem são os produtos alimentares, embora o fumo do tabaco também seja uma fonte importante.

É obtido como um produto secundário da fundição do Zn e outros metais e é usado na produção de ligas metálicas, em pigmentos, baterias e pilhas de Ni-Cd e como estabilizante para plástico (Varenes, 2003; Godt *et al.*, 2006; Oliveira, 2008).

Nos solos, os teores médios de Cd são de 0,01 a 1 mg Cd kg^{-1} de solo. A sua principal via de entrada nos solos é por deposição a partir da atmosfera, no entanto os adubos fosfatados, a produção de ferro e aço e a combustão de combustíveis fósseis pelos tubos de escape dos automóveis também contribuem, para a entrada de Cd nos solos (Varenes, 2003; Oliveira, 2008). A sua grande biodisponibilidade no solo prejudica ecossistemas, sendo rapidamente absorvido pelas plantas, lixiviado para águas subterrâneas e facilmente introduzido na cadeia alimentar (Martins *et al.*, 2011).

Nas plantas, o Cd é fitotóxico, inibindo o seu crescimento. O Cd confere uma maior permeabilidade da membrana plasmática, interfere na absorção e transporte da água e de diversos nutrientes como o Ca, Mg, P, K e diminui o teor de clorofila, podendo provocar cloroses que, no limite, levam à morte da planta, podendo ainda induzir o stresse oxidativo (Sandalo *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2013; Armas *et al.*, 2015).

Os efeitos adversos do Cd nos animais verificam-se para níveis inferiores aos tóxicos para as plantas, podendo estas ser aparentemente sãs mas levar a intoxicações para os animais, onde se inclui o Homem (Varenes, 2003).

3.3.2 Chumbo

O chumbo (densidade 11,4 g cm^{-3}) é um metal com número atômico 82, pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. As formas mais estáveis de Pb são o Pb^{2+} e complexos de hidróxidos de chumbo. É conhecido como sendo tóxico desde os tempos antigos (WHO, 1995). É emitido através de diversas atividades humanas e entra no corpo humano através da ingestão de alimentos e de água.

Na crosta terrestre o Pb ocorre naturalmente em pequenas quantidades (Arshad *et al.*, 2008; Hassan *et al.*, 2008). As concentrações de Pb a nível mundial aumentaram devido às atividades antropogénicas (Saifullah *et al.*, 2009).

No solo, as principais fontes de Pb são as actividades industriais. Os elevados níveis de Pb no solo resultam de tintas à base de Pb, aplicação de pesticidas de arsenato de chumbo, queima de carvão, gasolina, explosivos, e da disposição de lamas de esgoto municipal enriquecido em Pb (Saifullah *et al.*, 2009; Tian *et al.*, 2010; Waranusantigul *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2011). O Pb é um dos contaminantes do solo mais persistente e tóxico (Jarup, 2003). Os seus teores normais no solo variam normalmente entre 10 e 200 mg Pb kg⁻¹ (Varenes, 2003).

A contaminação de solos com Pb é um processo cumulativo praticamente irreversível, o que leva ao aumento do seu teor no solo e, conseqüentemente, a uma maior disponibilidade de absorção deste metal por parte das plantas (Duarte *et al.*, 2000).

O Pb é um elemento com uma mobilidade para a parte aérea das plantas reduzida, pelo que a maioria do seu conteúdo fica retido nas raízes. No entanto, este pode depositar-se diretamente nas folhas por deposição atmosférica (Varenes, 2003).

Nas plantas, o Pb pode causar alterações na ultraestrutura do cloroplasto, inibição no crescimento da planta e da fotossíntese, e induzir danos na membrana celular (Liu *et al.*, 2008; Gupta *et al.*, 2011).

3.3.3 Cobre

O cobre (densidade 8,9 g cm⁻³) é um metal de transição com número atómico 29, pertencente ao grupo 11 da tabela periódica. O Cu é o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre.

As fontes naturais do Cu são tempestades de pó, decomposição da vegetação e incêndios florestais (Oliveira, 2008). Outras fontes conhecidas de Cu são de origem antropogénica como atividades urbanas e industriais, águas residuais e aplicação de lamas de depuração (Adrees *et al.*, 2015). O teor normal de Cu nos solos é de 1 a 60 mg Cu kg⁻¹ de solo (Varenes, 2003). O excessivo, indiscriminado e não regulamentado uso de fungicidas, bactericidas e pesticidas contendo Cu, para combater e controlar doenças e infestantes, resultou numa grande acumulação de Cu nos solos agrícolas (Zheng *et al.*, 2004; Michaud *et al.*, 2007; Mackie *et al.*, 2012).

As concentrações normais de Cu nas plantas variam entre 5 e 20 mg Cu kg⁻¹ de matéria seca (Varenes, 2003). A sua translocação para a parte aérea da planta é restrita. O excesso de Cu pode induzir a deficiência de Fe, pois o Cu substitui-o em várias proteínas, podendo causar também a destruição das membranas (Varenes, 2003). Os efeitos tóxicos do Cu nas plantas afetam a germinação das sementes, crescimento e morfologia, provocando a redução da biomassa e a produção de sementes e o decréscimo na absorção e acumulação de outros nutrientes minerais (Mourato *et al.*, 2009; Adrees, 2015). Pode ainda causar stresse oxidativo, podendo prejudicar a função fotossintética (Ducic & Polle, 2005; Martins & Mourato, 2006).

3.3.4 Crómio

O crómio (densidade 7,2 g cm⁻³) é um metal de transição com número atómico 24, pertencente ao grupo 6 da tabela periódica. Os dois estados de oxidação mais comuns presentes no ambiente são o Cr (III) e o Cr (VI), sendo muito diferentes em carga, propriedades físico-químicas e também na sua reatividade química e bioquímica (Kotas & Stasicka, 1999).

O Cr (III) é considerado um elemento vestigial essencial para um funcionamento adequado dos seres vivos, no entanto não desempenha qualquer função conhecida nas plantas (Varenes, 2003), já o Cr (VI) exerce nos sistemas biológicos efeitos tóxicos. A exposição ocupacional a este estado de oxidação leva a uma variedade de problemas clínicos (Kotas & Stasicka, 1999). O Cr (III) é a forma estável e que mais ocorre no ambiente, enquanto o Cr (VI) é principalmente de origem antropogénica (Pechova & Pavlata, 2007).

O Cr é o 21º mineral mais abundante na crosta terrestre. É obtido do minério cromita e é largamente utilizado em aço cromoplatinado e em aço inoxidável devido às suas propriedades químicas e físicas de dureza e resistência a fenómenos de corrosão e oxidação, bem como em refractários, acabamentos metálicos, produção de fungicida, pigmentos e produtos oxidantes e catalíticos (Oliveira, 2008).

O teor de crómio nos solos em geral situa-se entre 5 a 1000 mg kg⁻¹ com uma média de 65 mg kg⁻¹ em alguns tipos de solos. A maior parte de crómio total não é disponível, pois encontra-se presente em compostos insolúveis (óxidos combinados de ferro e alumínio) ou fortemente fixados pela argila e pela matéria orgânica (Oliveira, 2008). O Cr (III) apresenta uma baixa mobilidade no solo (Varenes, 2003).

As plantas retêm Cr ao nível das raízes, logo a intoxicação alimentar pelo consumo de alimentos vegetais é rara (Varenes, 2003).

3.3.5 Níquel

O níquel (densidade $8,7 \text{ g cm}^{-3}$) é um metal de transição com número atómico 28, pertencente ao grupo 10 da tabela periódica. O estado de oxidação mais comum do níquel é o (II).

O Ni é o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre. Este metal ocorre abundantemente em rochas magmáticas como um metal livre ou como um complexo com o ferro. Para além da sua origem natural, o Ni é libertado nos solos através de atividades antropogénicas como a queima de combustíveis fósseis, emissões de veículos, resíduos urbanos e industriais, mineração de metais, aplicação de adubos e fertilizantes orgânicos (Congeevaran *et al.*, 2007; Yusuf *et al.*, 2010).

No solo, a concentração de Ni na solução de solo é normalmente muito baixa, estando o Ni presente nas formas iónicas (Ni^{2+} , NiOH^+) e também quelatado a pequenas moléculas orgânicas (Varenes, 2003).

Nas plantas, o teor normal de Ni é da ordem de 1 a 10 mg kg^{-1} de matéria seca (Varenes, 2003). O nível crítico de Ni em plantas sensíveis é de 10 mg kg^{-1} de matéria seca (Kozlow, 2005). Os efeitos tóxicos de Ni nas plantas incluem a inibição de atividades mitóticas (Rao & Sresty, 2000), redução no crescimento da planta (Molas, 2002), inibição da actividade enzimática e também no metabolismo do azoto (Gajewska *et al.*, 2009), interferência na absorção de outros metais essenciais (Chen *et al.*, 2009) e indução de stresse oxidativo (Chen *et al.*, 2009). Gajewska *et al.* (2006) reporta que todas estas alterações tem impacto nos processos fisiológicos, o que em última análise diminui o rendimento e a qualidade de produção de frutos.

3.3.6 Zinco

O zinco (Zn) é um metal de transição com número atómico 30, pertencente ao grupo 12 da tabela periódica. O Zn é um micronutriente essencial envolvido numa grande variedade de processos fisiológicos (Tsonev & Lidon, 2012), no entanto pode apresentar fitotoxicidade em concentrações superiores a 200 mg kg^{-1} (Ali *et al.*, 2000; Bonnet *et al.*, 2000).

A maior parte do Zn, cerca de 90%, encontra-se na estrutura de minerais primários e secundários. O Zn substitui o Fe e Mg nos minerais ferromagnesianos, anfíbolos e biotite, formando também sais insolúveis e substitui o Mg nas esmectites. O restante Zn que está presente no solo encontra-se adsorvido quimicamente aos colóides minerais do solo, no complexo de troca, quelatado pela matéria orgânica ou em solução. Em solução o teor de

Zn é muito baixo, encontrando-se principalmente na sua forma iónica livre (Zn^{2+}), em solos ácidos (Varenes, 2003).

Nos solos o Zn encontra-se entre 50 e 300 mg kg⁻¹ de solo. O limite de toxicidade do Zn é excedido devido à poluição ambiental provocada por atividades industriais e agrícolas. Os solos perto de minas, ou onde foram aplicados compostos orgânicos muito ricos em Zn, apresentam níveis muito elevados deste elemento (Varenes, 2003; Pedler *et al.*, 2004; Giuffré *et al.*, 2012).

Nas plantas os teores normais de Zn são da ordem de 25 a 150 mg kg⁻¹ de matéria seca (Varenes, 2003). O Zn é necessário para manter a integridade do ribossoma. É importante para a síntese dos glúcidos e catalisa os processos de oxidação nas plantas (Nagajyoti *et al.*, 2010). O excesso de Zn nas plantas leva à interferência no uso do Fe por várias proteínas e substitui o Mg no fotossistema II (Varenes, 2003). Também interfere negativamente com a absorção de outros nutrientes (Kaya *et al.*, 2000) e na atividade enzimática (Khudsar *et al.*, 2004), provoca murchidão e necrose das folhas mais velhas (Soares *et al.*, 2001; Di Baccio *et al.*, 2005), declínio da biomassa e inibe o alongamento e a divisão celular (Cakmak, 2000; Khudsar *et al.*, 2004).

3.4 Valores Limite

Para evitar a contaminação por metais pesados e problemas de saúde, estão legislados alguns valores limite (Tabela 1), nomeadamente para o Cd e o Pb. Não existem valores para os outros metais pesados, sendo que são apresentados alguns valores de referência e valores recomendados, não fazendo estes parte de qualquer legislação.

Tabela 1 - Valores limites segundo a legislação em vigor e outros valores de referência.

Metais Pesados	Teores máximos		Bibliografia
Chumbo			
Brássicas e produtos hortícolas de folha	0,30 mg kg ⁻¹ PF	LM	Regulamento (CE) nº 1881/2006
Cádmio			
Produtos hortícolas de folha e aipo-rábano	0,20 mg kg ⁻¹ PF	LM	Regulamento (CE) Nº 1881/2006
Ingestão	70 µg d ⁻¹ Homem 60 µg d ⁻¹ Mulher	NR	Kuriakose & Prasad (2008)
Cobre			
Plantas	5 - 20 mg kg ⁻¹ PS	VR	Varenes (2003)
Níquel			
Plantas	1 – 10 mg kg ⁻¹ PS	VR	Varenes (2003)
Zinco			
Plantas	25 – 150 mg kg ⁻¹ PS	VR	Varenes (2003)

Legenda: LM – Limite máximo; NR – Normative requirement according to WHO; VR – Valor Referência.

3.5 Efeitos Nocivos para a Saúde Humana

É também importante perceber quais os efeitos nocivos que os metais pesados poderão causar na saúde humana (Tabela 2). É claro que o simples contacto com estes metais, não significa automaticamente que o consumidor tenha problemas de saúde, até porque estes dependem de alguns fatores como a exposição aguda ou crónica, quantidade do metal ingerido, as características do metal e as características da pessoa que o ingere.

Diferentes organismos tem necessidades nutricionais distintas, ou seja, alguns elementos podem ser essenciais para um organismo, mas tóxico para outro.

Tabela 2 - Problemas clínicos provocados pelo excesso de metais pesados no organismo humano (Fonte: Prasad, 2008).

Metal Pesado	Problemas clínicos provocados pelo excesso do metal
Cádmio	Acumulação crónica no córtex renal; Problemas de reprodução; Cancro; Doenças cardiovasculares; Hipertensão Doença <i>Itai-itai</i> (Japão)
Chumbo	Falhas na reprodução; Encefalopatia; Defeitos neuro físicos; Anemia; Danos renais; Hipertensão Envenenamento
Cobre	Problemas gastrointestinais
Crómio	Alterações no metabolismo e no armazenamento do Fe; Provoca falhas ao nível renal e do fígado (exposição crónica ao Cr (VI))
Níquel	Anemia; Diminuição de crescimento
Zinco	Intoxicação aguda: náuseas, vómitos, diarreia, letargia e febre; Exposição crónica: interfere com os teores de cobre e resposta imune relativa à reprodução.

Com tudo isto, podemos assim afirmar, que estes metais pesados poderão constituir uma ameaça à saúde pública caso sejam encontrados e ingeridos em quantidades elevadas ou levando a uma exposição prolongada, sendo por isso, da maior importância que se conheçam as concentrações destes elementos nos hortícolas para consumo das hortas urbanas em Portugal, nomeadamente em Lisboa, que é o objeto de estudo deste trabalho.

4 HORTÍCOLAS

4.1 Capacidade de retenção/absorção de metais pesados

A biodisponibilidade de um metal pesado refere-se à presença de formas capazes de serem utilizadas por plantas ou organismos do solo (Varenes, 2003). A fração biodisponível de um metal pesado para as plantas é a fração do metal total presente no solo que pode ser absorvida pelas plantas (Reichman, 2002).

Os metais podem encontrar-se no solo em diferentes formas químicas: solúvel na solução do solo, em formas precipitadas, em formas adsorvidas ou em formas existentes na matriz dos minerais do solo. As únicas formas diretamente disponíveis para absorção pelas plantas são as que se encontram solúveis na solução do solo (Reichman, 2002).

O stresse é um fator externo que tem uma influência indesejável nas plantas. O stresse oxidativo pode ser biótico (causado por outros seres vivos) ou abiótico (como é o caso dos metais pesados). É definido por Vangronsveld & Clijsters (1994), como o conjunto de alterações fisiológicas, devido à ação direta ou indireta das espécies reativas de oxigénio (ROS). O stresse oxidativo é assim uma consequência do aumento da produção intracelular de ROS, alterando assim o equilíbrio entre as espécies oxidantes e os elementos antioxidantes existentes nas plantas.

A resposta das plantas ao stresse oxidativo provocado pelo excesso de ROS é determinado por alterações fisiológicas e metabólicas, consistindo no desenvolvimento de um conjunto de estratégias de resposta ao stresse: (i) mecanismos externos, são aqueles que atuam no controlo do *uptake* dos metais pelas plantas; (ii) mecanismos internos, que atuam na restrição do transporte do metal na planta, resultando de alterações no metabolismo celular (Martins & Mourato, 2008; Mourato *et al.*, 2012).

Existem plantas que têm a capacidade de desenvolver mecanismos específicos para regular a biodisponibilidade dos metais pesados, por interferirem neste equilíbrio, através de mecanismos externos que atuam na restrição da absorção do metal a partir do solo. Os mecanismos externos atuam na restrição da absorção e do transporte dos metais para o interior da planta, consistindo num conjunto de fatores como o aumento da produção e excreção nas raízes de agentes de sequestração e acidificação da rizosfera, exclusão dos metais por absorção seletiva e retenção dos metais nas raízes, evitando a sua translocação para a parte aérea (Martins & Mourato, 2008).

Por outro lado, existem plantas que podem conter elevadas quantidades intracelulares de um metal específico, mesmo sendo esse metal tóxico para outros organismos em

quantidades inferiores (Clemens, Palmgren & Kramer, 2002), sendo neste caso designadas por plantas acumuladoras ou hiperacumuladoras.

4.2 Caracterização e Classificação

Neste sub capítulo, é feita uma breve caracterização de cada hortícola colhido nas hortas em estudo, assim como a sua classificação. Mais concretamente, em cada hortícola contempla o seu enquadramento taxonómico, as suas utilizações e a sua composição. São ainda referidos estudos feitos em diversos países, em que houve contaminação de hortícolas por alguns dos metais pesados que estão em estudo neste trabalho.

4.2.1 Aliácias

Na família das Aliácias existem 13 géneros e 645 espécies. *Allium* é o maior género da família, contendo cerca de 55 espécies herbáceas com órgãos subterrâneos de reserva, das quais 11 são utilizadas como hortaliças. Além das espécies hortícolas, a família contempla também algumas plantas ornamentais. Os *Allium* comestíveis são aproveitados pelos seus bolbos ou pelas folhas. As hortaliças Aliáceas têm efeitos benéficos para a saúde humana que vão para além do seu valor nutritivo (Almeida, 2006).

4.2.1.1 Alho-francês

A espécie *Allium ampeloprasum* inclui diversos grupos de cultivares ou variedades botânicas, entre as quais o alho-francês que pertence ao grupo *Porrum* (sin. *A. ampeloprasum* var. *porrum*).

O alho-francês é comercializado de duas maneiras, em fresco onde normalmente é consumido após cozedura ou após transformação industrial. O valor dietético do alho-francês deriva do seu baixo valor energético, teor apreciável de vitaminas A, C e complexo B e fibra (Almeida, 2006).

Estudos já realizados em hortas urbanas em países como França (Pruvot *et al.*, 2006; Douay *et al.*, 2007), Grécia (Fytianos *et al.*, 2001) ou Inglaterra (Atkinson *et al.*, 2012), revelaram concentrações de metais pesados no alho-francês que não são aceitáveis segundo a legislação em vigor.

4.2.1.2 Cebola

A cebola pertence à espécie *Allium cepa* da família *Alliaceae*. A espécie encontra-se dividida em diversas variedades botânicas ou grupos hortícolas e pertence ao grupo *Cepa* (sin. *A. cepa* var. *cepa*).

A cebola é cultivada para a alimentação humana, podendo ser consumida em fresco ou após transformação industrial. À semelhança do alho-francês, as cebolas são consumidas pelos seus bolbos. Quando consumidas em fresco consideram-se duas formas: cebolas de bolbo seco e as cebolas verdes (Almeida, 2006).

Fytianos *et al.* (2001) e Pruvot *et al.* (2006) encontraram nos seus estudos, quantidades de metais pesados (Cd e Pb) em cebolas que não estão de acordo com os limites impostos por lei. Atkinson *et al.* (2012) reportou concentrações acima das normais (Cd, Ni, Pb e Zn) verificadas no Reino Unido.

4.2.2 Apiáceas

A família *Apiaceae* (sin. *Umbelliferae*), inclui cerca de 250 géneros e 2800 espécies. Entre as espécies de interesse económico contam-se mais de 30 culturas hortícolas de interesse alimentar, condimentar e medicinal. As culturas desta família dividem-se em três categorias, em função do órgão que é aproveitado: (i) culturas de raiz (cenoura); (ii) culturas de folha (aipo); e (iii) culturas de semente (Almeida, 2006).

4.2.2.1 Aipo

Apium graveolens é a única espécie cultivada de um género que inclui cerca de 14 espécies.

O aipo é cultivado pelos seus pecíolos carnudos, que são normalmente consumidos frescos e apreciados pelos seus aroma e textura, e pelas suas sementes que podem ser utilizadas como condimento (Almeida, 2006).

Não sendo muito estudado, na Grécia, Fytianos *et al.* (2001) reportaram concentrações de Pb, acima do limite legislado neste hortícola, no entanto verificaram concentrações de Cd abaixo desse limite.

4.2.2.2 Cenoura

O género *Daucus*, com cerca de 25 espécies, é um dos maiores da família *Apiaceae*. A cenoura que é cultivada pertence à subespécie *Daucus carota* subsp. *sativus*.

A cenoura é uma das hortaliças de raiz comercializadas mais importantes, sendo comercializada fresca (com ou sem rama) ou após transformação. As cenouras frescas são consumidas cruas, sendo utilizadas em saladas ou *snacks*, ou cozinhadas. É um alimento rico em fibra e uma fonte apreciável de carotenóides (Almeida, 2006).

São exemplos de estudos em que existe contaminação por metais pesados (Cd, Ni e Pb) em cenoura, os realizados em França (Douay *et al.*, 2007), Grécia (Fytianos *et al.*, 2001), Roménia (Harmanescu *et al.*, 2011) e Inglaterra (Atkinson *et al.*, 2012).

4.2.2.3 Coentros

A espécie *Coriandrum sativum* é uma das 21 espécies pertencentes a 8 géneros que estão agrupados na tribo *Coriandreae*, sendo a única cultivada desta tribo. São consideradas duas variedades, que se distinguem pelo diâmetro do seu fruto: *C. sativum* var. *microcarpum*, de frutos pequenos (1-3 mm, peso de 1000 frutos < 10 g), é cultivado pelas folhas e *C. sativum* var. *vulgare*, com frutos maiores (3-6 mm e peso de 1000 frutos > 10 g), é cultivado pelos frutos.

Os coentros são cultivados pelas suas folhas, que são utilizadas como condimento, sendo comercializadas frescas, congeladas e desidratadas. Os frutos são também largamente utilizados como condimento e aromatizante (Almeida, 2006).

Na Índia, Ramesh & Murthy (2012) e Karamtothu (2015), reportaram a existência de contaminação em coentros com Cd, Cr, Pb e Zn.

4.2.3 Asteráceas

A família *Asteraceae* (sin. *Compositae*) é a maior família de dicotiledóneas, contendo cerca de 23000 espécies distribuídas por mais de 1500 géneros. Cerca de 40 espécies são utilizadas como produtos hortícolas em diversas regiões do Mundo, havendo ainda para além destas, diversas plantas aromáticas e medicinais nesta família. A maior parte das Asteráceas é cultivada pelas suas folhas comestíveis, embora se aproveitem outros órgãos em alguns casos. As principais culturas hortícolas da família são a alface, a chicória, a escarola e a alcachofra (Almeida, 2006).

4.2.3.1 Alface

A alface (*Lactuca sativa*) é uma das cerca de cem espécies do género *Lactuca*. Este género é relativamente próximo do género *Cichorium* ao qual pertencem a escarola e as diversas formas hortícolas de chicórias.

A alface é cultivada pelas suas folhas, que são normalmente consumidas cruas em saladas. As folhas de alface são essencialmente constituídas por água, mas fornecem vitaminas, minerais e fibra à dieta humana (Almeida, 2006).

A alface é uma hortícola muito estudada nas hortas urbanas, visto ser muito utilizada na alimentação da população. Estudos já realizados mostram a presença de metais pesados (Cd e Pb) em alfices, em concentrações que ultrapassam os da legislação em vigor. Alguns desses estudos foram realizados nos mais diversos locais como: Portugal (Pinto, 2011), França (Pruvot *et al.*, 2006; Douay *et al.*, 2007), Grécia (Fytianos, 2001), Roménia (Harmanescu *et al.*, 2011), Inglaterra (Atkinson *et al.*, 2012), China (Chen *et al.*, 2013) ou Paquistão (Achakzai *et al.*, 2011).

4.2.4 Brassicáceas

A família das *Brassicaceae*, também designada por *Cruciferae*, compreende mais de 300 géneros e 3000 espécies. As Brassicáceas são espécies cosmopolitas, particularmente abundantes nas regiões do Mediterrâneo, sudoeste da Ásia, Ásia Central e costa ocidental da América do Norte. Entre as espécies de interesse económico contam-se a colza e alguns géneros ornamentais. Esta família inclui ainda diversas espécies hortícolas de grande importância económica. Pela sua área e volume de produção e consumo, as brássicas encontram-se entre as principais culturas hortícolas a nível mundial. A maioria das Brassicáceas hortícolas são cultivadas para o aproveitamento das folhas, embora algumas espécies forneçam raízes comestíveis e outras sejam aproveitadas pelas suas sementes (Almeida, 2006).

Estudos realizados em Inglaterra (Atkinson *et al.*, 2012), Roménia (Harmanescu *et al.*, 2011), Grécia (Fytianos *et al.*, 2001) e China (Chen *et al.*, 2013), reportaram que existe contaminação das hortas urbanas com metais pesados (Cd, Cu, Pb e Zn), sendo nesta família as couves de repolho e couves de folha as mais estudadas.

4.2.4.1 Couves de repolho

O género *Brassica* encontra-se na tribo *Brassicaceae* da família *Brassicaceae*. Sob a designação genérica de couves de repolho, abrange todas as couves que formam um único repolho terminal. Estão neste caso inseridas todas as formas da variedade botânica *Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. – couve-repolho, couve-branca, couve-coração, couve-roxa e couve-lombarda. A classificação botânica das couves de repolho baseia-se na distinção entre as que formam folhas lisas e as que têm folhas frisadas (couve-lombarda).

Normalmente comercializadas em fresco e consumidas depois de cozinhadas, as couves de repolho são hortaliças que se consomem pelas suas folhas. São relativamente ricas em minerais, nomeadamente cálcio, ferro, magnésio, potássio e vitaminas, destacando-se nestas últimas a vitamina C e a provitamina A nas cultivares de folhas verdes, sendo hortaliças ricas em proteína de elevado valor biológico. As formas de folhas vermelhas são ricas em antocianinas, que possuem propriedades antioxidantes (Almeida, 2006).

4.2.4.2 Couves de folha

Sob a designação genérica de couves de folha, consideram-se duas variedades botânicas da espécie: *Brassica oleracea* var. *acephala* DC., onde se inclui a couve-galega, cultivares de couves ornamentais e de couves forrageiras; e *Brassica oleracea* var. *costata* DC (sin. *B. oleracea* var. *tranchuda* L.H. Bailey), a que pertencem as cultivares de couve-tronchuda, também designadas de couve-penca ou couve-portuguesa.

Em relação às couves de repolho descritas anteriormente, as couves de folhas tendem a ter maior teor de clorofila e carotenóides, sendo mais ricas em pró-vitamina A e em cálcio de elevada biodisponibilidade (Almeida, 2006).

A couve-galega é utilizada numa forma minimamente processada para confeccionar o caldo-verde no norte de Portugal (Almeida, 2006).

4.2.4.3 Brócolos

Os brócolos, ou couve-brócolos, tem a designação botânica de *Brassica oleracea* L. var. *italica* Plenck. ou, em alternativa, consideram-se as cultivares de brócolo como pertencentes ao grupo *Italica* da espécie. Também surge a designação *B. oleracea* var. *botrytis* f. *cymosa*.

São uma hortaliça cultivada principalmente pela sua inflorescência, que se comercializa em fresco ou congelada. Possuem um elevado teor de vitaminas A e C e são uma boa fonte de fibra. O facto de ser um reconhecido anticancerígeno, tem contribuído para o aumento do seu consumo na Europa e EUA (Almeida, 2006).

Num estudo no Reino Unido, Leak *et al.* (2009) reportou a existência de concentrações de Pb, que ultrapassavam os limites estabelecidos para consumo humano nos brócolos.

4.2.4.4 Nabo e Nabiça

O nabo e a nabiça são formas da variedade botânica *Brassica rapa* var. *rapa*. Para além do nabo, também inclui as couves chinesas.

Esta espécie é cultivada pelas suas raízes (nabo) e pela suas folhas (nabiças), existindo cultivares adaptadas à produção dos diferentes órgãos. São normalmente apresentados no mercado em fresco, mas só são consumidos depois de cozinhados. Ao nível nutritivo destaca-se no caso das nabiças o elevado teor de vitamina A e C e em cálcio (Almeida, 2006).

Ahmad *et al.* (2014) reportou concentrações dos metais Cd, Ni, Pb e Zn acima do limite em vigor, em nabiça.

4.2.4.5 Rabanete

O rabanete pertence à espécie *Raphanus sativus*. O género *Raphanus* contém seis espécies, em que apenas a *R. sativus* é cultivada. Almeida (2006), considera três grupos de cultivares: (i) grupo *Radicula*, que inclui o rabanete; (ii) grupo *Caudatus*, onde se encontram os rabanetes-serpente; e (iii) grupo *Dakion* que inclui as cultivares de rábano.

Em França, Pruvot *et al.* (2006) realizaram um estudo em que foram encontradas concentrações de Cd e Pb que ultrapassam o limite legal para consumo humano. Atkinson *et al.* (2012) também verificou valores acima dos estipulados na legislação mas apenas para o Pb.

4.2.5 Fabáceas

As *Fabaceae*, alternativamente designadas de *Leguminosae*, constituem uma vasta família de plantas dicotiledóneas com cerca de 630 géneros e 18000 espécies, sendo que apenas cerca de 300 dessas espécies são cultivadas. As Fabáceas são uma importante família de plantas agrícolas e florestais. As Fabáceas hortícolas são normalmente cultivadas pelas suas vagens, sementes imaturas e rebentos (Almeida, 2006).

4.2.5.1 Ervilha

O género *Pisum* pertence à tribo *Vicieae*, juntamente com os géneros *Vicia*, *Lens* e *Lathyrus*. Atualmente, o género contém apenas duas espécies: *Pisum sativum* e *P. fulvum*, sendo *P. sativum* diferenciada em variedades, a que são atribuídas o nível taxonómico de subespécie por alguns autores. As variedades de cultivares de ervilha que são cultivadas como hortaliças são: *P. sativum* var. *sativum*, que engloba as ervilhas para debulhar; e *P. sativum* var. *macrocarpon*, que engloba as ervilhas de vagens comestíveis.

A ervilha pode ser cultivada pelas suas sementes secas, pelas sementes imaturas ou pelas vagens imaturas. As plântulas da ervilha (rebolos) também são comestíveis. A ervilha é rica em proteína, cálcio, fósforo, ferro e potássio. As ervilhas que se consomem em verdes proporcionam quantidades apreciáveis de vitaminas A e C (Almeida, 2006).

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Área de estudo e amostragem

A colheita dos hortícolas, foi realizada em 8 hortas urbanas do concelho de Lisboa (Figura 7) em duas datas: 12 de Janeiro e 17 de Junho de 2015. As hortas foram selecionadas de maneira a serem representativas da cidade de Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Centro Hospital Psiquiátrico de Lisboa (CHPL), 3 hortas do Vale de Chelas (C1, C2, C3), Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL (junto à estrada)), Parque Hortícola da Granja (G1), e a horta urbana antiga da Granja (G2). Embora tenham sido feitas duas colheitas, no âmbito do projecto com o LNEC e a CML, nesta tese apenas se apresentam os resultados para a primeira colheita já que a segunda colheita ainda não foi analisada.



Figura 7 - Hortas urbanas selecionadas na cidade de Lisboa.

Legenda: A – Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC); B – Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa (CHPL); C – Vale de Chelas; D – Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL); E – Parque Hortícola da Granja e Horta urbana antiga da Granja.

A escolha dos hortícolas, em cada horta, foi sempre condicionada ao que os proprietários se disponibilizavam a oferecer, havendo por isso, hortas com uma grande variedade de hortícolas em comparação com outras. No entanto, tentou-se, dentro do possível, que houvesse pelo menos um hortícola comum a todas as hortas.

Nas figuras 8, 9, 10 e 11 encontram-se representadas as localizações de cada uma das hortas em estudo.



Figura 8 - Hortas Urbanas do Laboratório Nacional de Engenharia Civil e do Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa.



Figura 9 - Hortas Urbanas do Vale de Chelas.

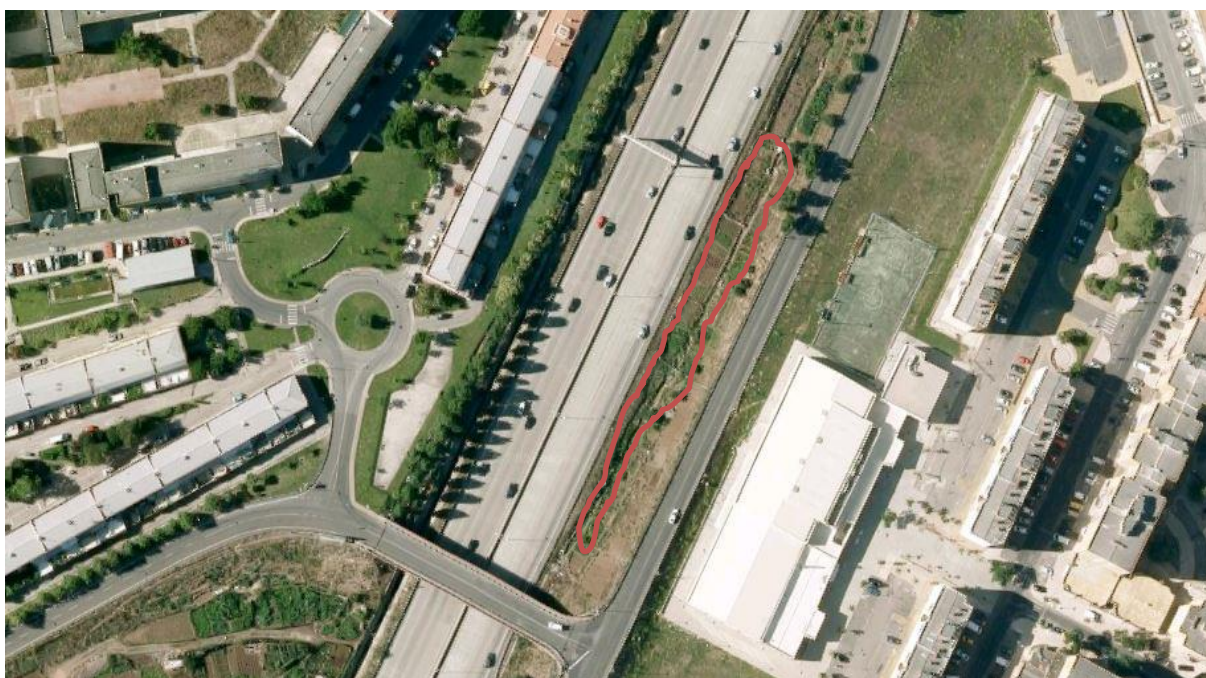


Figura 10 - Horta Urbana da Circular Regional Interior de Lisboa (CRIL).



Figura 11 - Hortas Urbanas da Granja, Parque Hortícola da Granja e Granja Antigo.

Na tabela 3, encontram-se os hortícolas que foram colhidos em cada uma das hortas.

Tabela 3 - Hortícolas colhidos em cada horta urbana no Concelho de Lisboa

Hortícola	Horta Urbana							
	LNEC	CHPL	C1	C2	C3	CRIL	G1	G2
Aipo								
Alface Verde Frisada								
Alface Verde Frisada (raiz)								
Alface Verde Lisa								
Alface Verde Lisa (raiz)								
Alface Vermelha Frisada								
Alface Vermelha Frisada (raiz)								
Alface Vermelha Muito Frisada								
Alho Francês								
Alho Francês (parte aérea)								
Alho Francês (raiz)								
Brócolos (caule)								
Brócolos (parte aérea)								
Brócolos (inflorescência)								
Cebola Roxa								
Cebola Roxa (parte aérea)								
Cebola Roxa (raiz)								
Cenoura								
Cenoura (parte aérea)								
Coentros								
Coentros (raiz)								
Couve Coração de Boi								
Couve Coração de Boi (raiz)								
Couve Galega								
Couve Lombarda								
Couve Lombarda (raiz)								
Couve Portuguesa								
Couve Roxa								
Couve Roxa Portuguesa								
Ervilha								
Nabiças								
Nabiças (raiz)								
Nabo								
Nabo (parte aérea)								
Rábano								
Rábano (raiz)								

Legenda: LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil; CHPL – Centro Hospitalar Psiquiátrico de Lisboa; C1 – Chelas 1; C2 – Chelas 2; C3 – Chelas 3; CRIL – Circular Regional Interior de Lisboa; G1 – Parque Hortícola da Granja; G2 – Horta urbana antiga da Granja.

Quando terminada a colheita, os hortícolas foram pesados em triplicado (peso fresco), sendo posteriormente, lavados e colocados a secar na estufa a 60 °C, até peso constante.

Após o peso ter estabilizado, todos os hortícolas foram retirados da estufa, sendo pesados (peso seco), triturados e posteriormente colocadas num frasco devidamente identificado.

5.2 Digestão ácida

Este método, permite efetuar a digestão da matéria orgânica das amostras, até à sua completa mineralização. Na digestão as amostras são sujeitas a elevadas temperaturas, sem aumento de pressão, o que torna o processo demorado (entre 90 a 120 minutos). A digestão ácida foi feita, com o intuito de se determinar o teor mineral presente em cada vegetal e as leituras realizadas em absorção atômica.

Neste ensaio realizaram-se 7 digestões ácidas em bloco de aquecimento (DigiPrep MS, SCP Science) (Figura 12). À exceção da segunda digestão que contempla duas hortas (LNEC e Vale de Chelas (C3)), todas as restantes digestões referem-se apenas a uma horta.



Figura 12 - Bloco de aquecimento DigiPrep MS (SCP Science).

Após a trituração das amostras, pesou-se entre 0,2 e 0,3 g para um frasco de plástico cilíndrico, previamente tarado. Todas as amostras foram realizadas em triplicado. Nas amostras com pouca massa pesou-se apenas o que foi possível. A cada frasco, foram adicionados 7,5 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 2,5 mL de ácido clorídrico (HCl). Em cada digestão realizou-se um ensaio em branco, seguindo a técnica descrita em acima, usando

os mesmos reagentes, mas com o dobro da quantidade, ou seja, 15 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 5 mL de ácido clorídico (HCl), não contendo qualquer amostra, e utilizou-se uma amostra certificada (IPE 776, Lettuce/*Lactuca sativa*, Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories). Os materiais de referência certificados (MRC) são substâncias usadas como controlo para verificar a qualidade e rastreabilidade dos procedimentos. Estes materiais são usados para calibração dos equipamentos, avaliação de procedimentos analíticos e controlo de qualidade (IPAC, 2007).

Colocaram-se as amostras no tabuleiro do digestor, substituíram-se as tampas de rosca por tampas transparentes côncavas em todos os frascos cilíndricos, exceto no que continha o ensaio em branco, onde se ligou o sensor de temperatura.

Depois de terminada a digestão, transferiu-se as amostras dos frascos cilíndricos para balões volumétricos de 25 mL (ou 10 mL no caso de amostras com pouca massa), e perfez-se o restante volume com água desionizada na *hotte*. Posteriormente, transferiu-se o volume dos balões volumétricos para frascos de vidro.

5.3 Espectrofotometria de Absorção Atômica em câmara de grafite

Com o objetivo de quantificar a concentração de metais pesados presentes nos hortícolas das hortas urbanas analisadas, procedeu-se à leitura das amostras utilizando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) tanto em câmara de grafite (para determinação de Cd, Pb, Ni e Cr) como em chama (Cu e Zn).

Para determinar o teor de cada metal nas amostras digeridas por EAA foi necessário realizar padrões com concentração conhecida a partir de uma solução-mãe. A solução padrão de metal em estudo com concentração 1000 mg L^{-1} serviu de referência para a preparação da curva de calibração.

Partiu-se dessa solução-mãe e obteve-se uma solução de 10 mg L^{-1} . Dessa solução, obteve-se assim uma solução de 1 mg L^{-1} e foi a partir desta que se obteve as concentrações finais dos padrões dos diversos metais utilizados e que se encontram descritas na tabela 4.

Tabela 4 - Curvas Padrão dos metais analisados.

Padrões de Cd				
$0,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$4,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$8,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$12,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
Padrões de Pb				
$2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Padrões de Cu				
$200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$400 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$2000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	
Padrões de Cr				
$2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$4,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$8,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
Padrões de Ni				
$3,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$6,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$9,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
Padrões de Zn				
$0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados para cada metal pesado e estão divididos por família de hortícolas: Asteráceas, Aliáceas e Brassicáceas. Esta divisão baseou-se na seleção dos hortícolas mais representativos de cada horta, ou seja, aqueles que se encontram repetidos em pelo menos duas das hortas urbanas em estudo.

Todos os hortícolas que se encontram apenas numa das hortas, não estão representados nos gráficos, pois as suas concentrações dos diferentes metais não são comparáveis nem representativas do todo, no entanto serão apresentados, com as respetivas concentrações numa tabela em anexo.

6.1 Cádmi

Nas figuras 13, 14 e 15 apresentam-se os valores das concentrações de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) para as diferentes hortas urbanas.

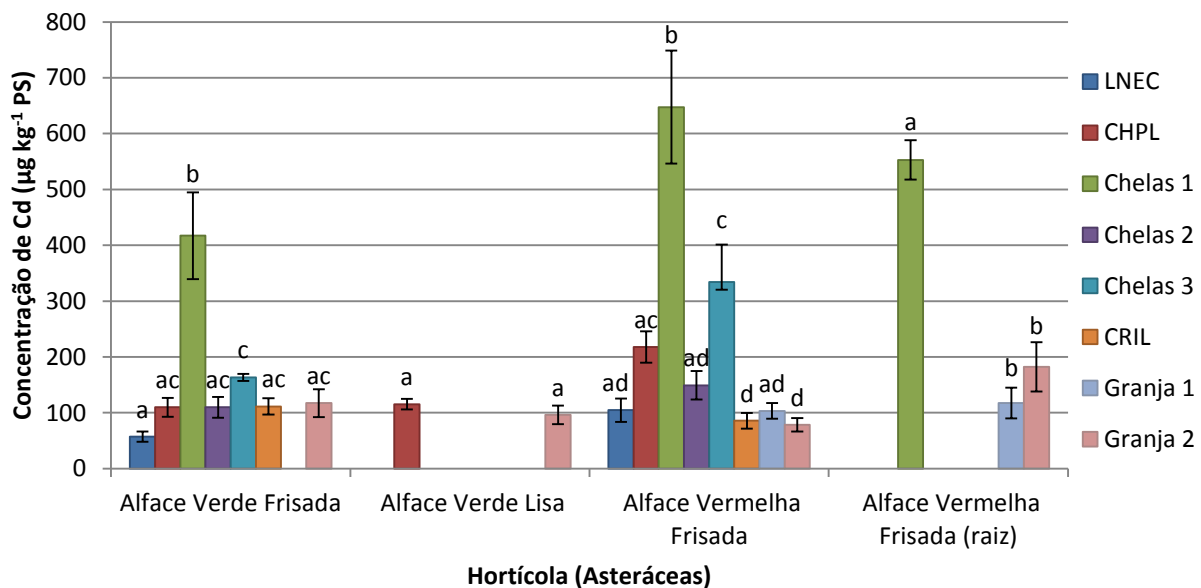


Figura 13 - Teor de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asteráceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cd, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Relativamente à família das Asteráceas, podemos observar uma tendência de maior absorção de Cd pelas alfaces colhidas na primeira horta do Parque Hortícola do Vale de Chelas (Chelas 1). Em todas as outras hortas, à exceção de uma amostra de alface

vermelha frisada na terceira horta do Parque Hortícola do Vale de Chelas (Chelas 3), apresentam uma concentração muito semelhante, na ordem de 100-150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PS.

Fytianos *et al.* (2001), Pruvot *et al.* (2006), Douay *et al.* (2007), Harmanescu *et al.* (2011), Atkinson *et al.* (2012) e Chen *et al.* (2013) observaram concentrações de Cd superiores nas suas amostras de alface relativamente às encontradas neste estudo. Provavelmente, porque os solos destes estudos encontram-se em zonas potencialmente mais contaminadas do que os solos urbanos em estudo.

Os resultados de Fytianos *et al.* (2001) foram obtidos no Norte da Grécia em solos industriais, com uma concentração média de Cd nas alfaces estudadas de cerca de 650 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PS, valor esse que se assemelha apenas ao valor máximo deste estudo.

Pruvot *et al.* (2006) e Douay *et al.* (2007) realizaram os seus estudos no norte de França, no entanto enquanto os primeiros fizeram o seu estudo em solos de uma antiga zona mineira e onde o valor máximo encontrado (1210 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PF) é cerca de 12 vezes superior ao nosso valor mais alto, os segundos fizeram a sua amostragem numa antiga zona industrial, onde a concentração observada de Cd mais elevada nas alfaces foi cerca de 3 vezes superior.

Harmanescu *et al.* (2011), realizaram o seu estudo em Banat County (Roménia) numa antiga zona mineira, sendo que a média dos seus valores (90 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PF) foi semelhante ao valor médio deste trabalho.

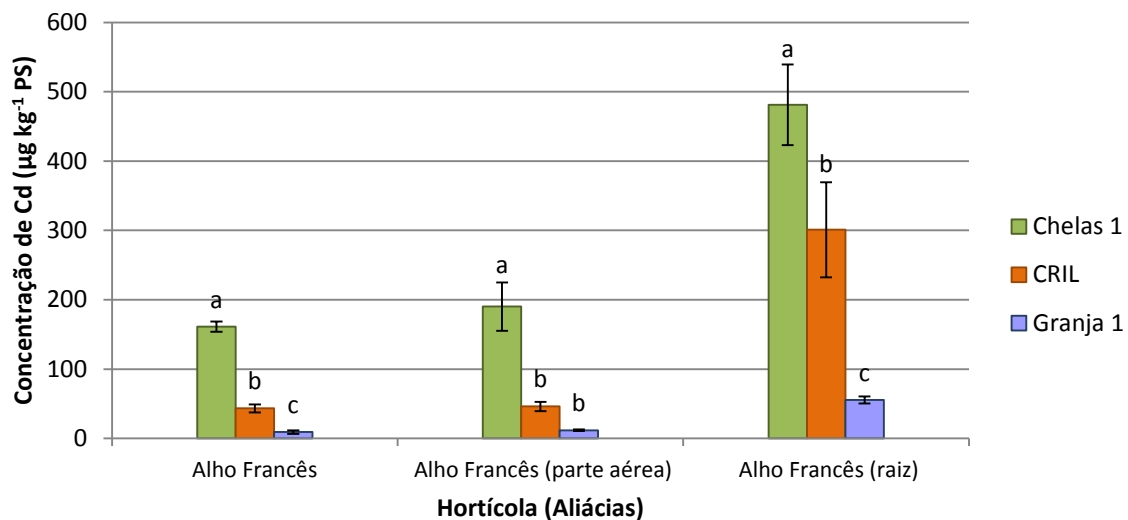


Figura 14 - Teor de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliácias, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cd, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Na família das Aliáceas, também é possível observar novamente a tendência de maiores concentrações de Cd na primeira horta do Parque Hortícola do Vale de Chelas (Chelas 1). É possível verificar que não existem diferenças significativas no teor de Cd acumulado na parte aérea, raiz e caule, havendo apenas uma tendência decrescente, respetivamente, o que neste caso é interessante porque o caule é a parte edível deste hortícola.

Pruvot *et al.* (2006), Douay *et al.* (2007) e Atkinson *et al.* (2012) observaram na sua generalidade concentrações de Cd em alho francês mais elevadas relativamente às encontradas neste estudo. Os solos destes estudos encontram-se em zonas potencialmente mais contaminadas do que os solos urbanos em estudo.

Em França, Pruvot *et al.* (2006) encontraram uma concentração média de $230 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF e Douay *et al.* (2007), observaram um valor médio de Cd de $120 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF, valores esses superiores ao mais elevado encontrado neste estudo ($92 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF).

Em Manchester (Inglaterra), em solos de aterros, Atkinson *et al.* (2012) observaram valores médios de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF, valor esse superior à maior parte dos encontrados neste trabalho.

Na figura 15, é possível verificar que na família das Brassicáceas, as cinco amostras com valores mais elevados voltam a ser encontradas no Parque Hortícola do Vale de Chelas. Estas amostras são referentes a brócolos (caule), couve galega, couve portuguesa e couve roxa, existindo diferenças significativas relativamente às outras hortas em análise.

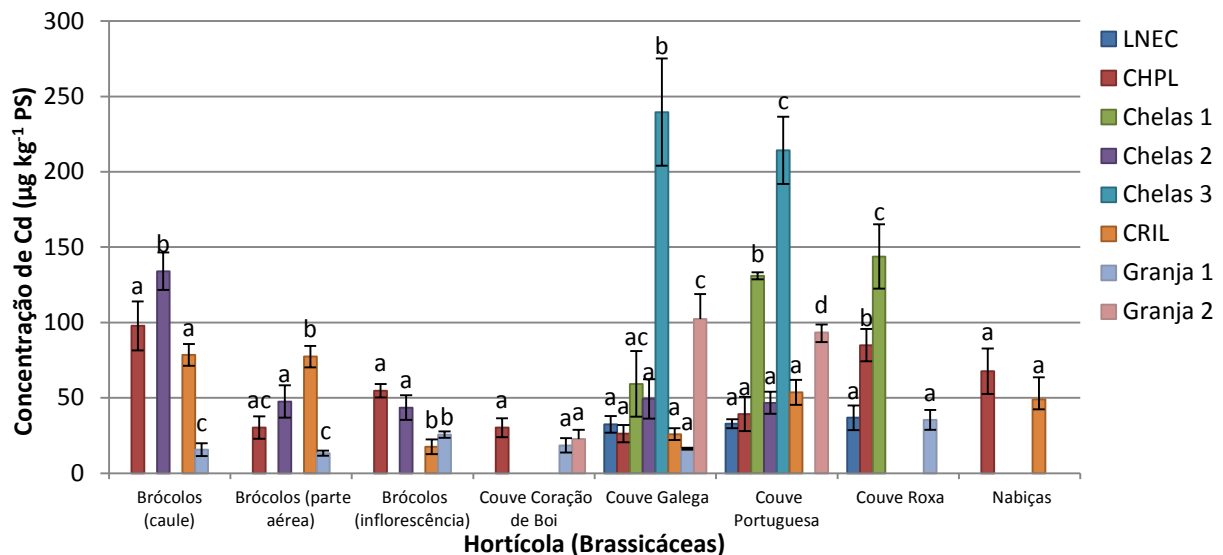


Figura 15 - Teor de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cd, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Nas couves galega e portuguesa também se observou uma tendência de maior acumulação deste metal nestes hortícolas colhidos na segunda horta da Granja, ocorrendo diferenças significativas relativamente às restantes hortas. Na Roménia (Harmanescu *et al.*, 2011), em Inglaterra (Atkinson *et al.*, 2012) e na China (Chen *et al.*, 2013) observaram concentrações de Cd semelhantes às encontradas neste trabalho. Por outro lado, Fytianos *et al.* (2001) encontrou na Grécia, valores médios de $600 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS, valor muito superior ao máximo de $240 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS verificado neste estudo.

O valor mais alto de Cd obtido em todo este trabalho (raiz de uma amostra de couve lombarda da Granja 2) foi convertido para peso fresco ($139,7 \mu\text{g kg}^{-1}$) e observou-se que em nenhuma das hortas urbanas em estudo o limite de $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF (Regulamento (CE) n.º 1881/2006) foi ultrapassado, sendo que podemos afirmar que ao nível do Cd não se excedeu esse limite. No entanto, verifica-se a presença de teores de Cd nos diferentes hortícolas colhidos nas hortas urbanas da cidade de Lisboa, o que poderá originar um possível efeito cumulativo com exposição prolongada.

Para verificar se existe um possível problema de toxicidade crónica pela ingestão de alface, foi estimada a ingestão diária de Cd através das amostras de alface colhidas nas diferentes hortas. Esta estimativa foi feita para a alface, pois é um dos hortícolas mais consumidos na dieta humana (WHO, 2003). Um adulto consome em média 22,5 g de alface por dia (Pinto, 2013). Após a estimativa das amostras de alface de todas as hortas verificou-se que o valor mais alto calculado foi de $1,15 \mu\text{g d}^{-1}$, para a amostra de alface vermelha frisada da horta Chelas 1. Como referido anteriormente, o valor recomendado de ingestão de Cd é de $70 \mu\text{g d}^{-1}$, logo podemos afirmar que não há perigo de uma futura toxicidade por acumulação crónica deste metal.

6.2 Chumbo

Para o Pb não serão apresentados gráficos, pois a maior parte das leituras efetuadas para este metal, apresentaram um valor abaixo do limite de deteção ($50 \mu\text{g kg}^{-1}$). No entanto, e porque existem alguns valores acima do limite de deteção, foi efetuada uma conversão do valor mais alto para peso fresco, com o intuito de se verificar se este ultrapassava o limite da legislação em vigor de $300 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Regulamento (CE) n.º 1881/2006). O valor máximo que se obteve foi de $620,96 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF para a raiz da couve lombarda colhida na horta da Granja 2. Embora este valor ultrapasse o limite fixado para o Pb, ele apenas ocorre na raiz, que não é a parte edível da planta, pelo que o problema de contaminação alimentar é bastante atenuado. Dos restantes produtos hortícolas analisados, foram identificadas outras três amostras contaminadas, para além da já referida, coentros (raiz) e couve roxa no Vale de

Chelas e o Nabijas (raiz) na Granja antiga. Destas três amostras, a couve roxa é a que apresenta uma maior preocupação, pois as concentrações acima do limite foram encontrados na sua parte edível.

Douay *et al.* (2007), Harmanescu *et al.* (2011), Atkinson *et al.* (2012) e Chen *et al.* (2013), encontraram concentrações de Pb semelhantes em alfaces nos seus estudos em hortas urbanas. No entanto, Chen *et al.* (2013) e Douay *et al.* (2007) também observaram concentrações superiores às verificadas neste estudo. Fytianos *et al.* (2001) e Pruvot *et al.* (2006) observaram concentrações mais baixas de Pb nas suas amostras. Nos alhos franceses, Atkinson *et al.* (2012) encontraram valores inferiores aos registados neste trabalho, por outro lado Fytianos *et al.* (2001), Pruvot *et al.* (2006) e Douay *et al.* (2007) observaram concentrações de Pb superiores. Na família das Brassicáceas, Fytianos *et al.* (2001), Harmanescu *et al.* (2011), Atkinson *et al.* (2012) e Chen *et al.* (2013) encontraram concentrações semelhantes nos seus estudos.

6.3 Cobre

Nas figuras 16, 17 e 18 apresentam-se os valores das concentrações de Cu nas hortas urbanas em estudo. Como não existe legislação para concentrações limite de Cu em espécies hortícolas, foi usado como valor de referência o referido por Varennes (2003), onde são considerados normais nas plantas valores entre 5 e 20 mg kg⁻¹ PS, e por isso, utilizou-se como valor limite de referência 20 mg kg⁻¹.

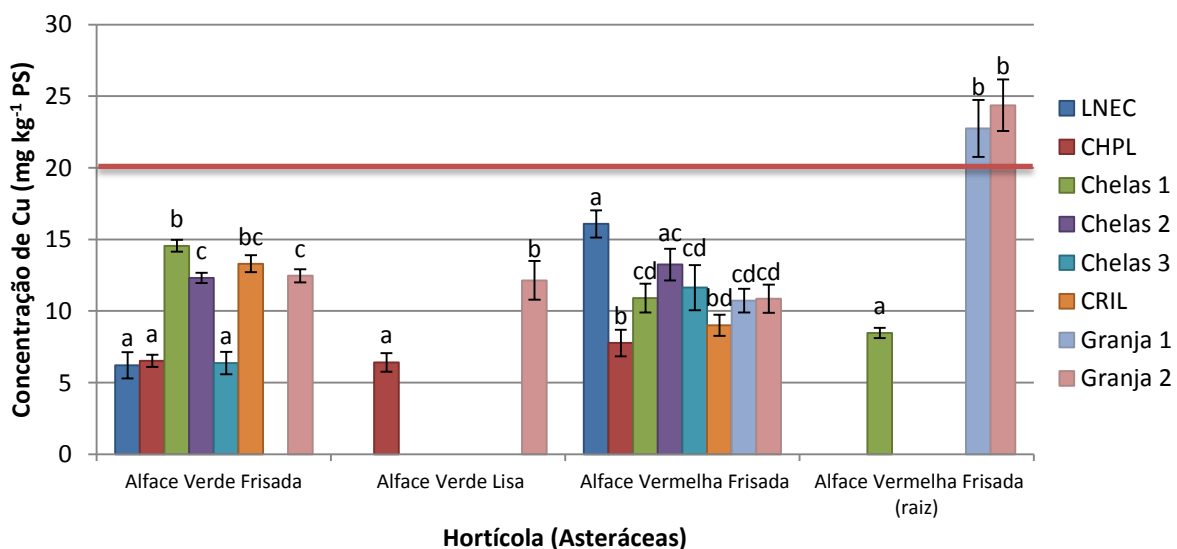


Figura 16 - Teor de Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asterácea, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cu, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Na figura 16 foi possível verificar que o teor de Cu nas raízes de alface vermelha frisada, colhidas nas duas hortas urbanas da Granja (Granja 1 e 2), ultrapassou o valor de referência descrito anteriormente. Salienta-se que este valor não apresenta obrigatoriamente um valor tóxico do elemento.

Relativamente às outras amostras, nenhuma ultrapassou o valor referência. Na alface verde frisada podemos observar diferenças significativas entre as hortas do Chelas 1 e 2, CRIL e Granja relativamente às outras hortas que apresentam valores mais baixos de concentração de Cu. Na alface vermelha frisada ocorreram valores mais elevados de Cu para as hortas do LNEC e Chelas 2 e na alface verde lisa um maior teor de Cu na Granja 2.

Fytianos *et al.* (2001) e Atkinson *et al.* (2012) encontraram concentrações de Cu semelhantes nas suas amostras de alface. No entanto, Atkinson *et al.* (2012) e Chen *et al.* (2013) também encontraram valores mais baixos em relação aos encontrados neste trabalho. Os resultados de Atkinson *et al.* (2001), com uma concentração média de Cu $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ PF são inferiores aos encontrados neste estudo, pois a grande maioria dos valores se encontram acima de $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ PF. Também na China (Chen *et al.*, 2013), os resultados encontrados foram de $0,5\text{-}1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ PS, concentrações muito inferiores ao resultado mais baixo encontrado de $6,4 \text{ mg kg}^{-1}$ PS.

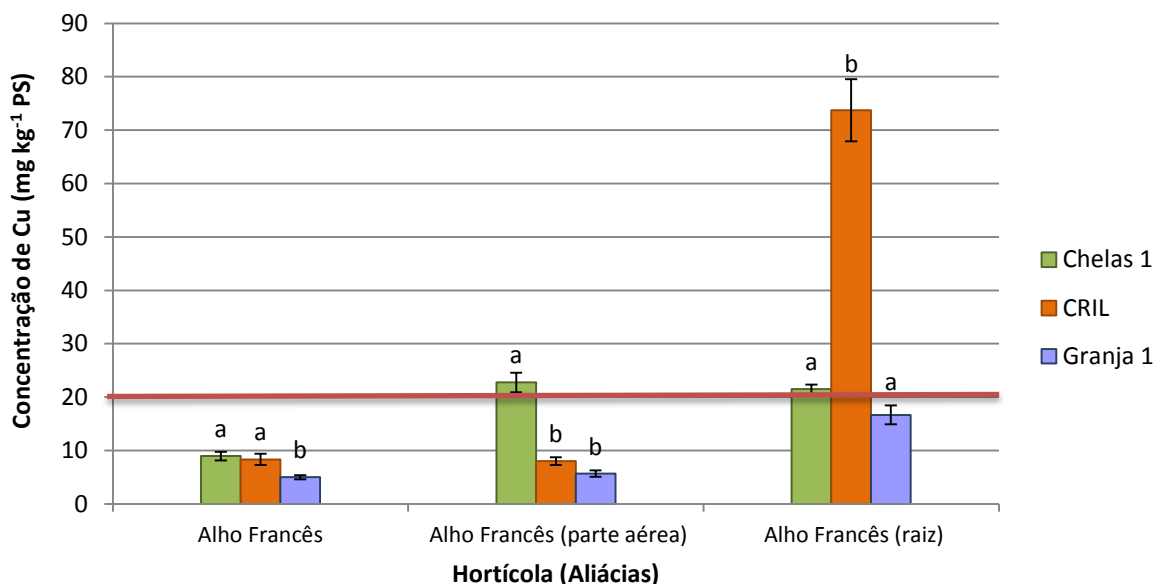


Figura 17 - Teor de Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliácias, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cu, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

No alho francês podemos verificar a existência de três amostras acima do valor referência, na parte aérea e raiz no Vale de Chelas e na raiz da CRIL. Na parte aérea do alho francês existiram diferenças significativas entre a primeira horta do Vale de Chelas e as da CRIL e Granja. Por outro lado, na raiz as diferenças mais significativas são entre a CRIL, com a concentração mais elevada, e o Vale de Chelas e a Granja. No entanto, a parte edível do alho francês é a que apresenta concentrações mais baixas, e abaixo do valor limite nas três hortas em que este hortícola foi colhido.

Fytianos *et al.* (2001) e Atkinson *et al.* (2012) observaram valores inferiores nas suas amostras de alho francês. Na Grécia, Fytianos *et al.* (2001) observaram concentrações médias de Cu de cerca de 4 mg kg⁻¹ PS, no entanto o valor mais baixo no presente trabalho é de 5 mg kg⁻¹ PS. Atkinson *et al.* (2012) encontraram valores médios de 0,6 mg kg⁻¹ PF, já neste estudo o valor mais baixo foi de 0,88 mg kg⁻¹ PF.

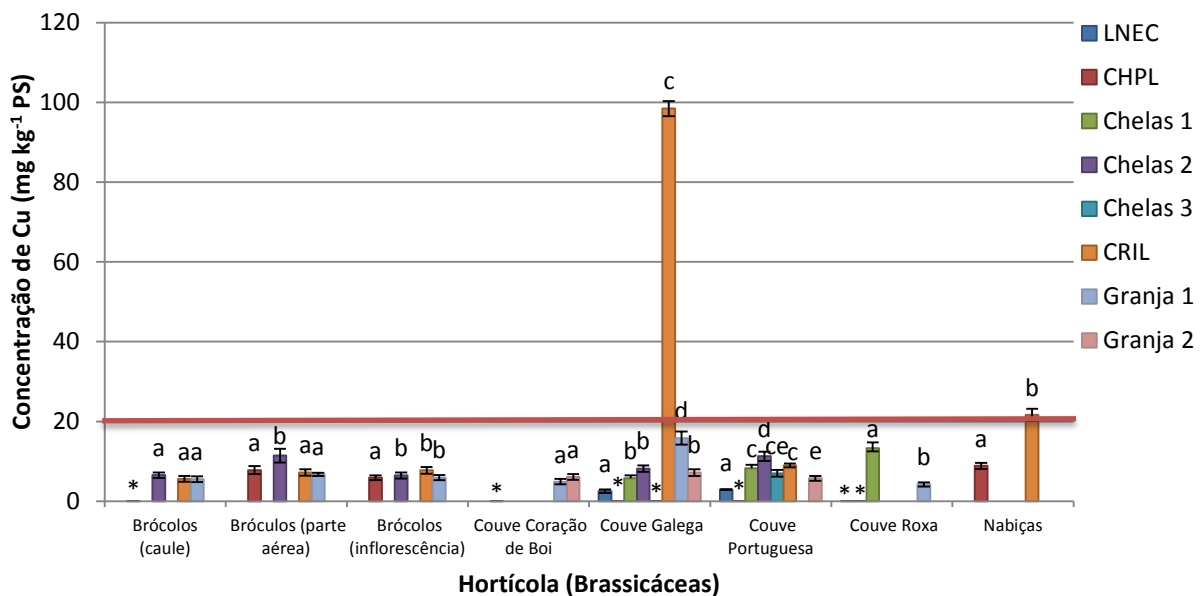


Figura 18 - Teor de Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cu, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Nas Brassicáceas podemos observar que na couve galega existiu uma concentração de Cu muito elevada para a horta urbana da CRIL, excedendo em aproximadamente quatro vezes o valor referência usado para o Cu. Devido à grande diferença no valor de cobre nesta hortícola, pode-se admitir a hipótese de ter havido alguma contaminação pontual desta amostra em particular. Apenas se verificou uma situação acima do limite para mais uma amostra desta família, observando-se isso para a nabiça também da horta urbana da CRIL.

Todas as outras amostras apresentam concentrações inferiores a 20 mg kg^{-1} , sendo que todas essas concentrações não diferem de forma muito significativa quer entre hortícola como entre horta.

Harmanescu *et al.* (2011), Atkinson *et al.* (2012) e Chen *et al.* (2013) encontraram concentrações de Cu semelhantes nos seus estudos, onde em Inglaterra o estudo foi feito para a alface, enquanto que na Roménia e na China os estudos foram feitos para vegetais de folha. Por outro lado, Fytianos *et al.* (2001) observaram valores médios de 1 mg kg^{-1} PS, valores esses mais baixos que o o valor mais baixo deste trabalho ($2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ PS) e Atkinson *et al.* (2012) também observaram valores ($0,025 \text{ mg kg}^{-1}$ PF) de Cu mais baixos dos encontrados neste estudo, onde a concentração mais baixa verificada foi de cerca de $0,35 \text{ mg kg}^{-1}$ PF.

6.4 Crómio

Nas figuras 19, 20 e 21 apresentam-se os valores das concentrações de Cr nas diferentes hortas urbanas. Como não existem valores legislados para o Cr a análise deste metal será feita apenas verificando as diferenças significativas que poderão existir entre hortas para determinado hortícola, e com dados reportados por outros autores, também em hortas urbanas.

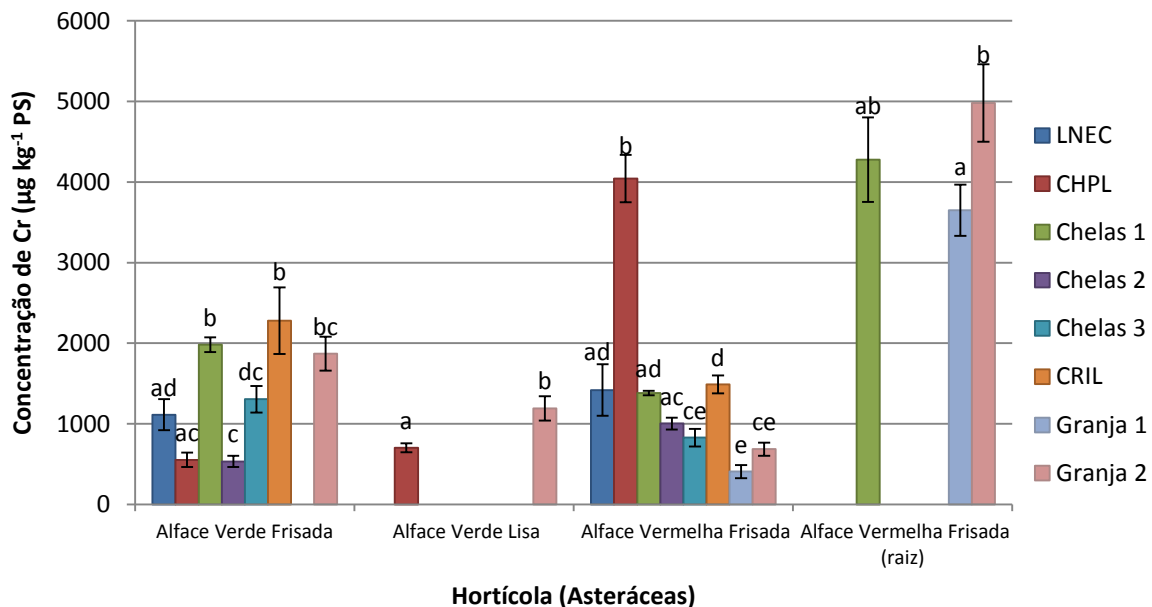


Figura 19 - Teor de Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asterácea, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cr, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Nas amostras de alface analisadas todos os valores da raiz de alface vermelha frisada apresentaram concentrações elevadas relativamente às outras amostras de alface analisadas, o que seria de esperar uma vez que a raiz está em contacto directo com o solo. Na alface vermelha frisada a amostra de alface do CHPL apresenta diferenças significativas relativamente às outras hortas urbanas. Na alface verde frisada verificaram-se três concentrações mais elevadas (Chelas 1, CRIL e Granja 2), e em Chelas 1 e CRIL ocorreram diferenças significativas em relação às outras hortas.

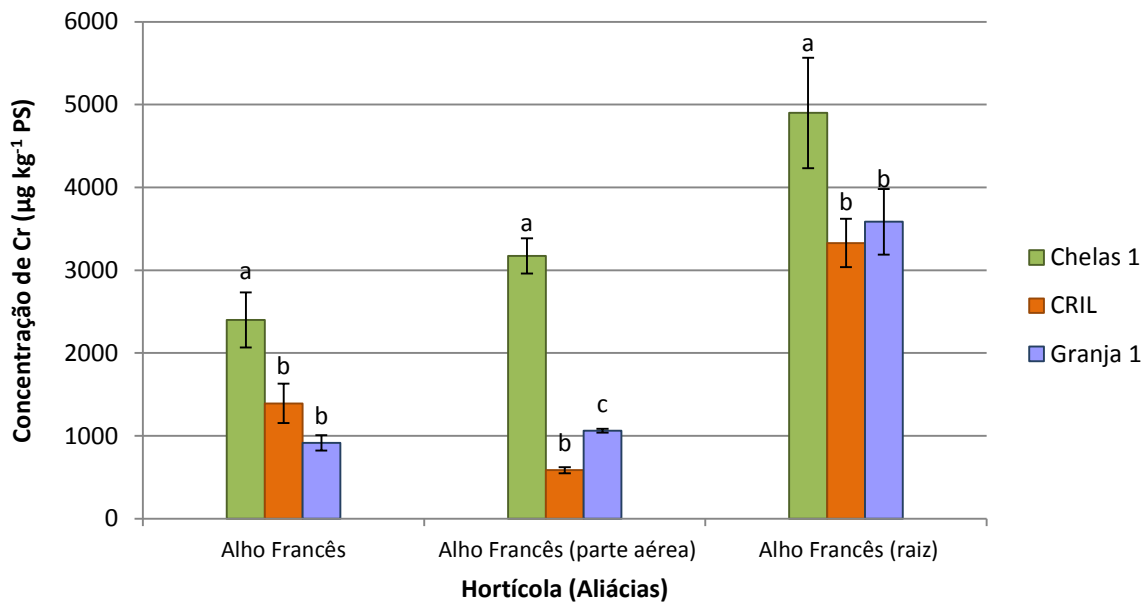


Figura 20 - Teor de Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliácias, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cr, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

No alho francês observou-se diferenças significativas entre Chelas 1 e as outras hortas. Na parte aérea do alho francês todas as hortas apresentaram diferenças significativas entre si. A raiz do alho francês, à semelhança da parte edível, as hortas da CRIL e Granja 1 diferem significativamente da de Chelas 1. É possível verificar que os teores mais elevados de Cr se encontram no Parque Hortícola do Vale de Chelas.

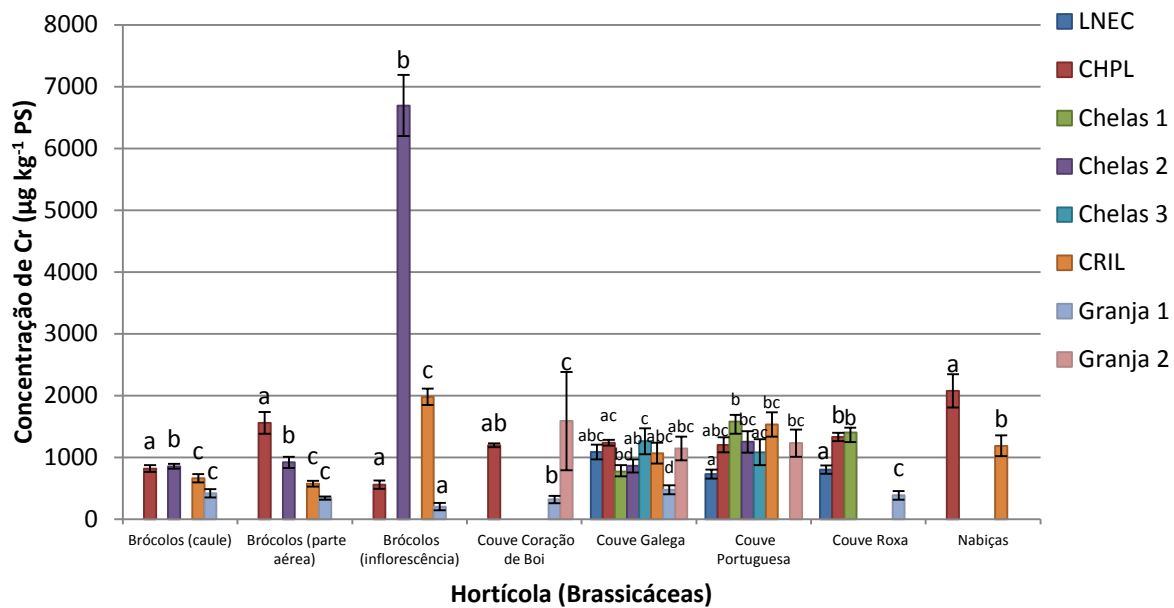


Figura 21 - Teor de Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Cr, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Na figura 21 observou-se um valor muito elevado na concentração de Cr na inflorescência do brócolo (parte edível) de uma das hortas do Vale de Chelas (Chelas 2), não sendo de novo de excluir uma contaminação pontual, antes, durante ou após a colheita da amostra. A maioria dos outros vegetais nas diferentes hortas apresentam concentrações próximas dos $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS.

Ali *et al.* (2003) encontraram concentrações semelhantes às deste trabalho. Ali *et al.* (2003) fizeram a sua amostragem em solos florestais e as concentrações encontradas em cevada foram na ordem de $3000\text{-}11000 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS valores que como se podem verificar pelos gráficos acima se encontram na sua maioria na mesma gama de concentração.

Chatterjee & Chatterjee (1999), no seu estudo sobre a couve-flor observaram concentrações médias de $10000\text{-}11000 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS valores que são superiores ao valor máximo encontrado neste trabalho ($6700 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS). Ding *et al.* (2014), na China, num estudo sobre a cenoura registaram concentrações médias de Cr de $0,1\text{-}0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ PF, valores que de um modo geral de enquadraram com a maioria dos resultados encontrados neste trabalho. No entanto o valor mais elevado encontrado na China foi de cerca de 7 mg kg^{-1} PF, concentração essa muito superior à encontrada neste estudo ($2,2 \text{ mg kg}^{-1}$ PF).

6.5 Níquel

Nas figuras 22, 23 e 24 apresentam-se os valores das concentrações de Ni nas hortas urbanas estudadas. Não existindo legislação para concentrações limite de Ni em espécies hortícolas, usou-se como valor de referência o referido por Varennes (2003), onde são considerados normais nas plantas valores entre 1-10 mg Ni kg⁻¹ PS, e por isso utilizou-se neste trabalho como valor limite de referência 10 mg kg⁻¹, ou seja 10 000 µg kg⁻¹.

Todas as amostras analisadas para este metal, revelaram concentrações abaixo do valor referência, logo considera-se que não existe contaminação, por Ni nas hortas urbanas.

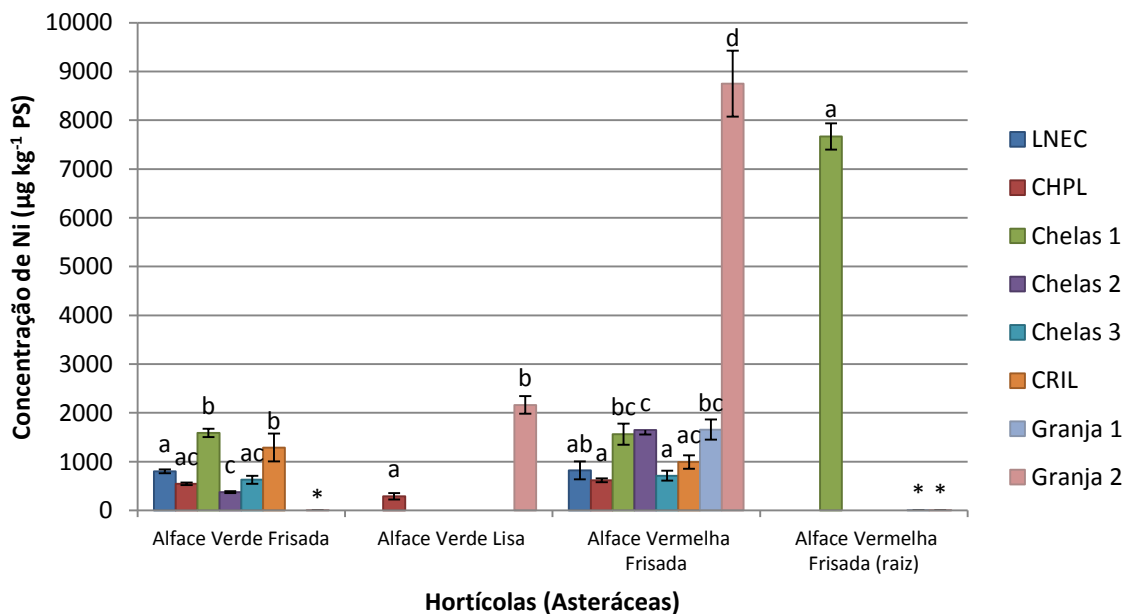


Figura 22 - Teor de Ni (µg kg⁻¹ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asterácea, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas (p<0,05) na concentração de Ni, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Na família das Asteráceas, à exceção de duas amostras (alface vermelha frisada da Granja 2 e alface vermelha frisada (raiz) de Chelas 1), todas os hortícolas apresentam concentrações abaixo ou próximo de 2000 µg kg⁻¹. De realçar que um dos hortícolas (alface vermelha frisada) em que se verificou uma concentração elevada de Ni, se encontra muito perto do valor referência que foi assumido, e por isso nessa horta à que ter especial atenção às concentrações de Ni presentes no solo e hortícolas.

Fytianos *et al.* (2001), Harmanescu *et al.* (2011) e Atkinson *et al.* (2012) encontraram concentrações de Ni nas suas amostras de alface inferiores às observadas neste trabalho. Na Grécia a concentração média encontrada foi de cerca de 0 µg kg⁻¹ PS. Por outro lado, na

Roménia e em Inglaterra os valores médios observados foram de $230 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF e $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF, respectivamente. Neste trabalho os valores mais baixos de PS observados foram de $290 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS e em PF a maioria dos valores foi inferior a $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF. No entanto, Harmanescu *et al.* (2011) e Atkinson *et al.* (2012) também observaram alguns valores semelhantes e até superiores aos encontrados neste estudo.

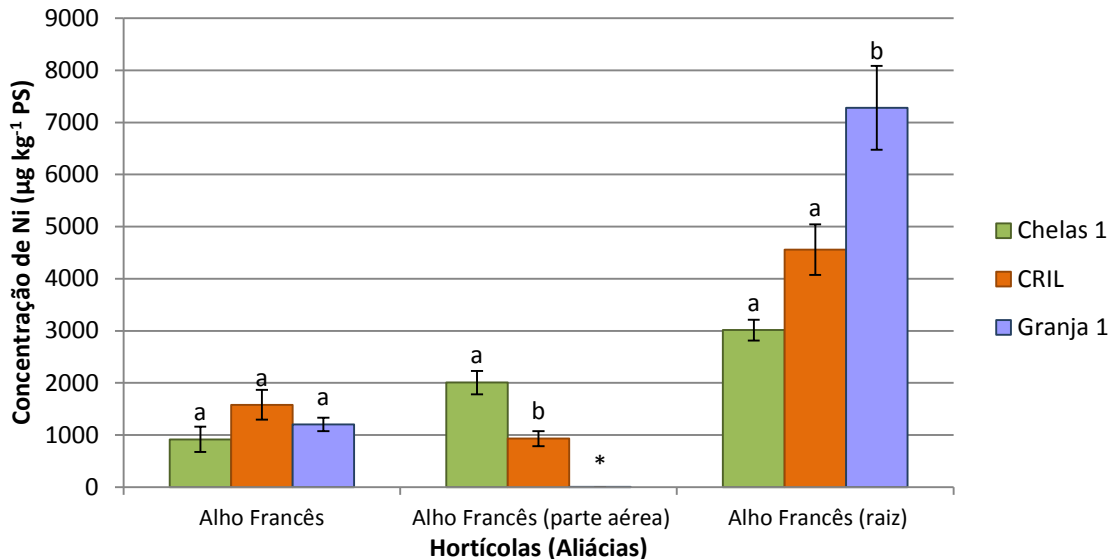


Figura 23 - Teor de Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Ni, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Os teores de Ni obtidos para a família das Aliáceas encontram-se também abaixo do valor referência referido para o Ni. É na Granja, à semelhança das amostras de alface, que se verificou novamente o valor mais alto (alho francês, raiz), não estando inclusive muito distante do valor de referência que estamos a considerar.

No alho francês não existem diferenças significativas entre as três hortas onde foram colhidos estes hortícolas, por outro lado na parte aérea do alho francês existem diferenças significativas entre as três hortas, e na raiz observou-se diferenças significativas entre a horta da Granja e as restantes. Este metal, aparentemente, parece acumular-se mais pela seguinte ordem raiz > alho francês > parte aérea.

Fytianos *et al.* (2001) observou valores mais elevados ($4000 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS) que os encontrados neste estudo (média de $2270 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS). Por outro lado, as concentrações de Ni deste trabalho (concentração mais baixa é $135 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF) foram mais elevadas que as verificadas por Atkinson *et al.* (2012) que observaram valores médios de $80 \mu\text{g kg}^{-1}$ PF.

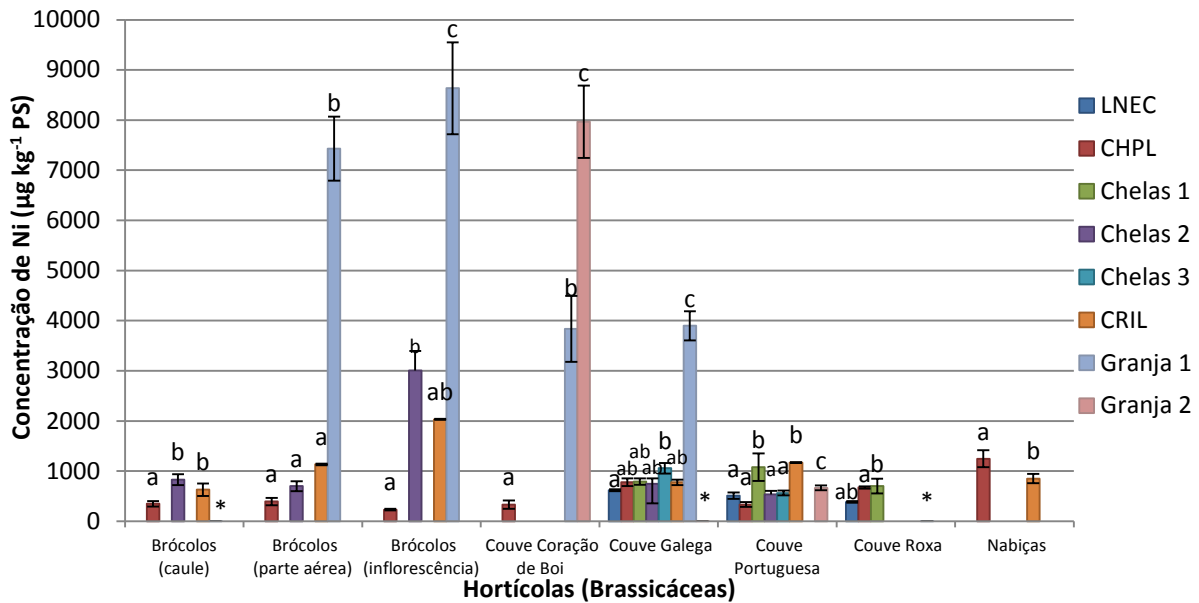


Figura 24 - Teor de Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Ni, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Na figura 24 é possível verificar que é na Granja (1 e 2) onde se encontraram as concentrações mais elevadas deste metal, sendo que na inflorescência do brócolo, que é a parte edível deste hortícola, os valores de Ni se aproximam muito perto do valor de referência, à semelhança do que já tínhamos verificado anteriormente com a alface vermelha frisada (Figura 22). A maior parte dos hortícolas analisados apresentam concentrações de Ni próximo de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS.

Harmanescu *et al.* (2011) e Atkinson *et al.* (2012) observaram concentrações de Ni semelhantes às que foram encontradas neste estudo. Por outro lado, ambos estes autores também encontraram também valores mais baixos. Fytianos *et al.* (2001) observou valores médios de Ni de $5000 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS, sendo estes mais elevados que os encontrados neste trabalho em que à exceção de uma amostra as concentrações verificaram-se abaixo deste valor.

6.6 Zinco

Nas figuras 25, 26 e 27 apresentam-se os valores das concentrações de Zn nas diferentes hortas. Os valores normais nas plantas são da ordem de 25-150 mg kg⁻¹ PS (Varenes, 2003). Sendo assim, assumiu-se como valor limite 150 mg kg⁻¹. Como se pode observar nas três figuras seguintes, não foi possível verificar qualquer concentração acima do limite de 150 mg kg⁻¹ PS para nenhuma das famílias em estudo.

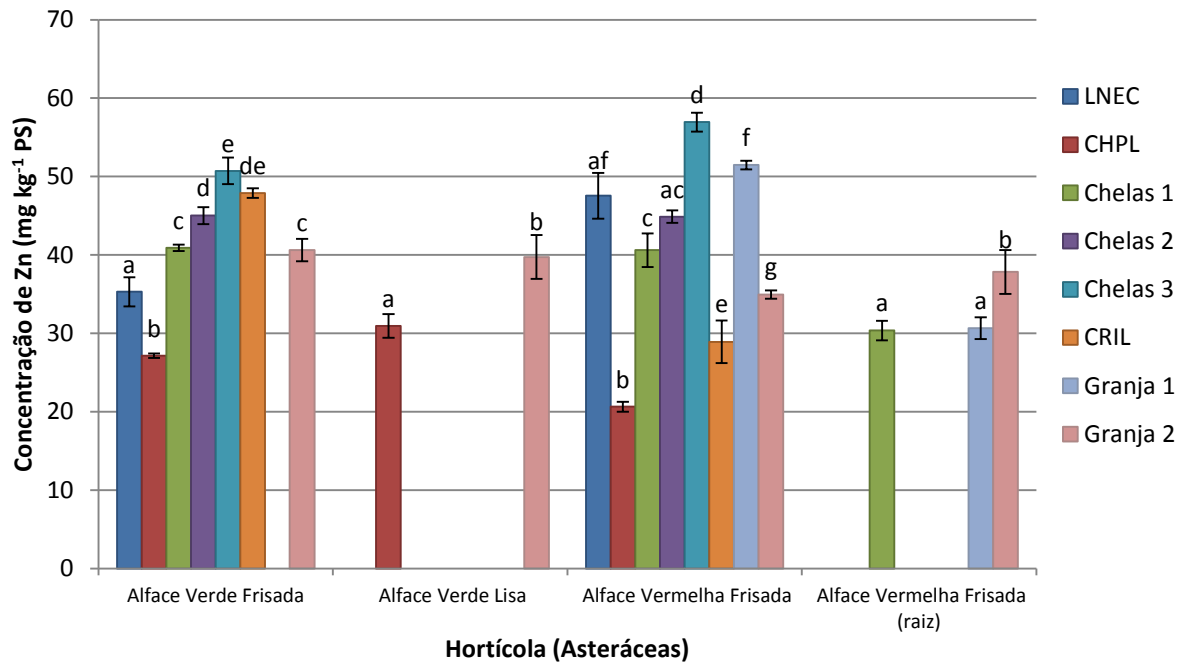


Figura 25 - Teor de Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Asterácea, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Zn, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Na figura 25, não foi possível verificar nenhum valor que se destaque dos outros como ocorreu para outros metais. O teor mais elevado de Zn e com diferenças significativas relativamente às outras hortas observou-se para a alface vermelha frisada no Parque Hortícola do Vale de Chelas (Chelas 3).

Fytianos *et al.* (2001) e Harmanescu *et al.* (2011) encontraram nas suas amostras de alface valores no geral mais baixos. No entanto, Pinto *et al.* (2011), Atkinson *et al.* (2012) e Chen *et al.* (2013) observaram concentrações de Zn mais elevadas às encontradas neste estudo.

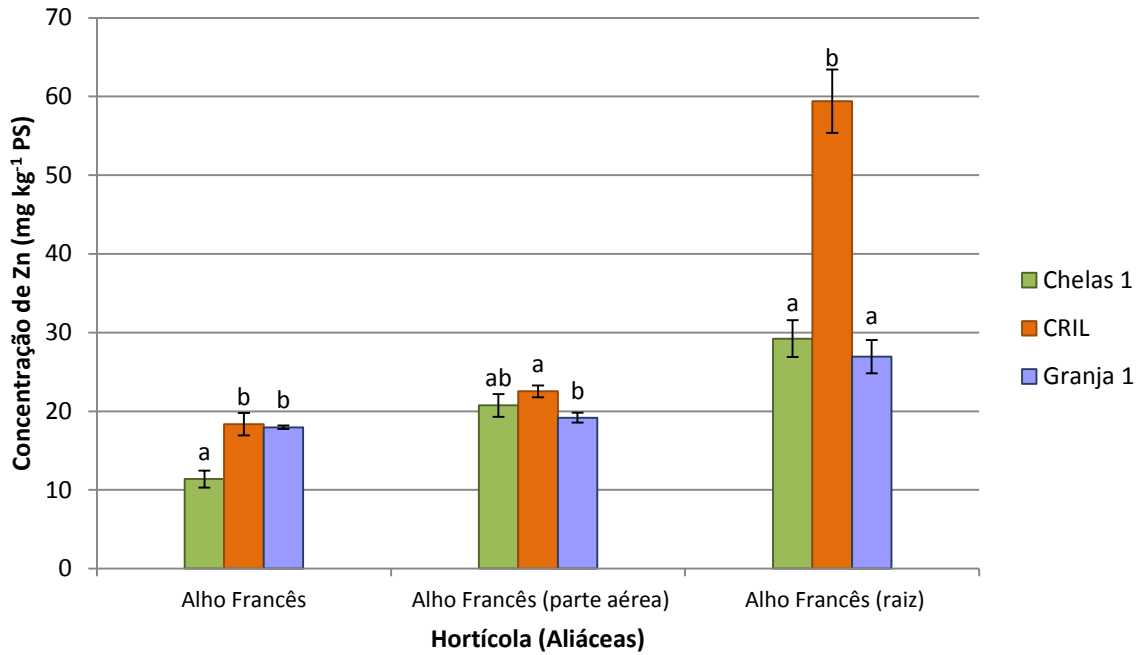


Figura 26 - Teor de Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Aliáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de Zn, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Na figura 26 verificou-se que para a parte edível do alho francês ocorreram diferenças significativas entre a horta do Vale de Chelas (Chelas 1) e as restantes. Na raiz entre a horta da CRIL (valor mais elevado) e as outras duas hortas onde este hortícola foi colhido. A concentração mais elevada de Zn foi observada na raiz do alho francês na CRIL.

Fytianos *et al.* (2001) e Atkinson *et al.* (2012) observaram concentrações de Zn semelhantes às que podemos observar neste estudo.

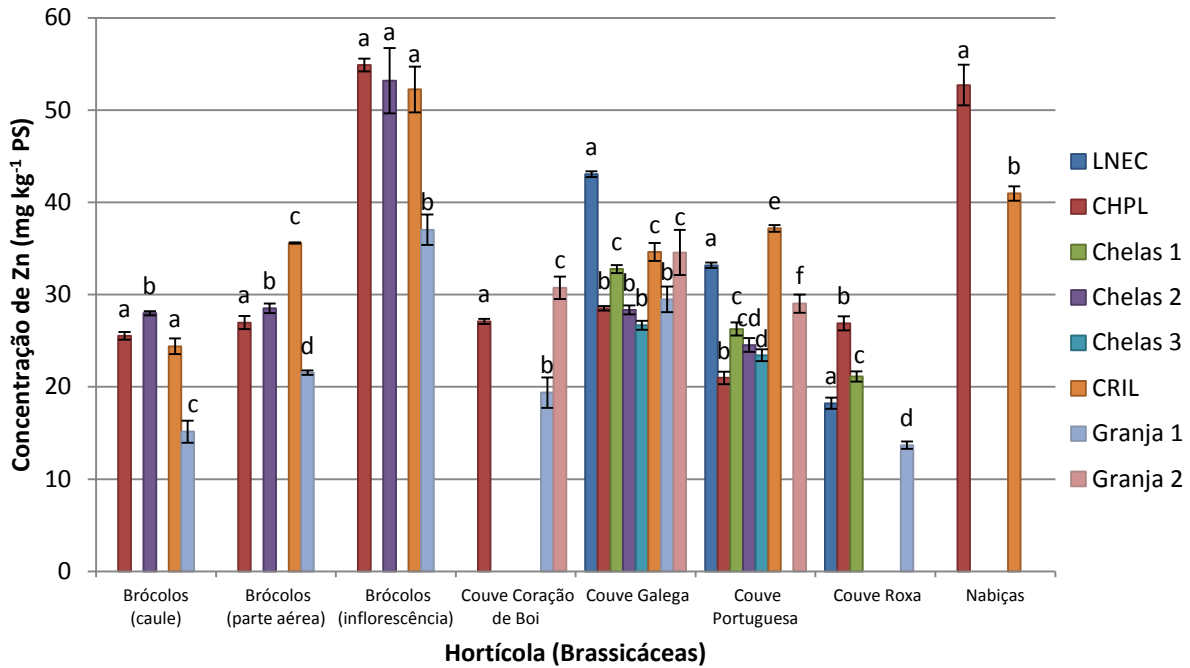


Figura 27 - Teor de Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de Peso Seco) nos hortícolas, da família Brassicáceas, colhidos nas diferentes hortas em estudo.

As letras minúsculas indicam diferenças significativas ($p < 0.05$) na concentração de Zn, para as diferentes hortas e para cada hortícola escolhido. O símbolo * representa as amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Nas Brassicáceas, os três maiores valores pertencem à horta do CHPL (inflorescência do brócolo e nabiças) e a uma das hortas do Vale de Chelas (inflorescência do brócolo). Em todos os hortícolas desta família existem diferenças significativas entre as hortas urbanas.

Fytianos *et al.* (2001) e Atkinson *et al.* (2012) encontraram concentrações de Zn semelhantes às observadas neste trabalho. No entanto, na Roménia, Harmanescu *et al.* (2011) observou valores mais elevados na sua generalidade, isto porque os seus valores mínimos correspondem ao valor máximo encontrado neste trabalho, cerca de 7 mg kg^{-1} PF.

7 CONCLUSÕES

Através da análise dos resultados é possível concluir que não existe uma contaminação grave dos hortícolas com nenhum dos metais pesados estudados neste trabalho. O Cd e o Pb encontram-se presentes nos hortícolas em baixas concentrações, sendo que no caso do Cd nenhuma concentração ultrapassou o limite da legislação em vigor. Por outro lado, em relação ao Pb foram encontradas algumas concentrações que ultrapassaram essa mesma legislação, no entanto, apenas numa dessas amostras (couve roxa) essa concentração foi registada na parte edível da planta. Os restantes metais, Cu, Cr, Ni e Zn, não possuem valores legislados, por isso foram usados, à exceção do Cr, valores referência. Sendo estes valores meramente informativos, um valor acima destes não significa automaticamente um perigo para a saúde humana. Destes metais, apenas para o Cu se verificaram concentrações superiores ao valor referência de 20 mg kg^{-1} PS, sendo que dos sete valores superiores a essa concentração apenas em duas (nabiça e couve galega) se verificou esses valores na parte edível da planta. Verificou-se também que a acumulação de metais pesados é muito variável, não só entre as várias partes da planta mas também entre espécies e entre cultivares e variedades da mesma espécie.

A estimativa da ingestão diária de Cd nas alfaces, realizada para se verificar se haveria problemas de toxicidade cumulativa, revelou que com as concentrações detetadas, em nenhuma das alfaces das hortas urbanas em estudo seria ultrapassado o valor limite de ingestão diária.

Podemos observar que de uma maneira geral se verificou uma maior tendência de acumulação de metais pesados nas hortas de Chelas 1, CRIL e Granja 1 e 2, o que poderá significar a existência de maiores concentrações dos metais nestes solos. Estas quatro hortas têm em comum o facto de se localizarem perto de estradas, logo há uma maior tendência para acumular metais provenientes do tráfego rodoviário. Por isso, existe necessidade em correlacionar estes resultados com resultados obtidos para os solos das mesmas hortas. Esse estudo irá ser efetuado para o relatório do projecto que será entregue à CML.

Sugere-se para trabalho futuro a continuação de estudos nestas áreas, nomeadamente a realização de outras colheitas, e até o alargamento das áreas em estudo, permitindo assim ter uma representatividade da cidade de Lisboa cada vez maior e mais precisa. Uma segunda colheita já foi realizada no âmbito deste projeto. Novas e repetidas colheitas permitirão verificar a evolução da concentração dos metais pesados nestas hortas urbanas, quer nos hortícolas, quer nos solos, podendo-se também estudar o fenómeno da sazonalidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achakzai, A.K.K., Bazai, Z.A. & Kayani, S.A. (2011). Accumulation of Heavy Metals by Lettuce (*Lactuca Savita* L.) Irrigated with Different Levels of Wastewater of Quetta City. Pak. J. Bot., 43(6): 2953-2960.
- Addo, K. (2010). Urban & Peri-Urban Agriculture in Developing Countries Studied using Remote Sensing and In Situ Methods. Department of Civil Engineering, School of Engineering, Accra Polytechnic, University of Ghana, Ghana.
- Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia-ur-Rehman, M., Irshad, M.K. & Bharwana S.A. (2015). The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. Environ Sci Pollut Res.
- Ahmad, K., Khan, Z.I., Yasmin, S., Ashraf, M. & Ishfaq A.A. (2014). Accumulation of Metals and Metalloids in Turnip (*Brassica rapa* L.) Irrigated with Domestic Wastewater in the Peri-Urban Areas of Khushab City, Pakintan. Pak. J. Bot., 46(2): 511-514.
- Akbar, K.F., Hale, W.H.G., Headley, A.D. & Athar M. (2006). Heavy Metal Contamination of Roadside Soils of Northern England. Soil & Water Res., 1(4): 158-163.
- Ali, G., Srivastava, P.S. & Iqbal, M. (2000). Influence of cadmium and zinc on growth and photosynthesis of *Bacopa monniera* cultivated *in vitro*. Biol. Plant. 43(4):599-601.
- Ali, N.A., Ater, M., Sunahara, G.I. & Robidoux, P.Y. (2003). Phytotoxicity and bioaccumulation of Copper and chromium using barley (*Hordeum vulgare* L.) in spiked artificial and natural forest soils. Ecotoxicology and Environmental Safety, 57: 363-374.
- Almeida, D. (2006). Manual de Culturas Hortícolas – Volume I e II. (1ª ed) Editorial Presença, Lisboa.
- Armas, T., Pinto, A.P., de Varennes, A., Mourato, M.P., Martins, L L., Gonçalves, M.L. & Mota A.M. (2015) "Comparison of cadmium-induced oxidative stress in *Brassica juncea* in soil and hydroponic cultures", Plant and Soil, 388(1): 297-305.
- Arshad, M., Silvestre, J., Pinelli, E., Kallerhoff, J., Kaemmerer, M., Tarigo, A., Shahid, A., Giresse, M., Pradere, P. & Dumat, C. (2008) A field study 2158 Environ Sci Pollut Res (2013) 20:2150–2161 of lead phytoextraction by various scented Pelargonium cultivars. Chemosphere 71:2187–2192.

- Atkinson, N.R., Young, S.D., Tye, A.M., Breward, N. & Bailey, E.H. (2012). Does returning sites of historic peri-urban waste disposal to vegetable production pose a risk to human health? – A case study near Manchester, UK. *Soil Use and Management*, 28, 559–570.
- Bakker, N., Dubbeling, M., Gündel, S., Sabel-Koschella, U. & de Zeeuw, H. (2000). Growing Cities, Growing Food - Urban Agriculture on the Policy Agenda. Deutsche Stiftung für internationale Entwicklung (DSE), Alemanha.
- Bigdeli, M. & Seilsepour, M. (2008). Investigation of Metals Accumulation in Some Vegetables Irrigated with Waste Water in Shahre Rey-Iran and Toxicological Implications. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sei.*, 4 (1): 86-92.
- Bonnet, M., Camares, O. & Veisseire, P. (2000). Effect of zinc and influence of *Acremonium lolii* on growth parameters, chlorophyll a fluorescence and antioxidant enzyme activities of ryegrass (*Lolium perenne* L. cv Apollo). *J. Exp. Bot.* 51(346):945-953.
- Brown, K.H. & Carter, A. (2003). Urban agriculture and community food security in the United States: farming from the city center to the urban fringe. North American Agriculture Committee. Community Food Security Coalition, Venice.
- Cakmak, I. (2000). Possible roles of zinc in protecting plant cells from damage by reactive oxygen species. *New Phytol.* 146:185–205.
- Chatterjee, J. & Chatterjee, C. (1999). Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution*, 109: 69-74.
- Chen, C., Huang, D. & Liu, J. (2009) Functions and toxicity of nickel in plants: recent advances and future prospects. *Clean* 37:304–313.
- Chen, Y., Hu W., Huang B., Weindorf D.C., Rajan N., Liu X. & Niedermann S. (2013). Accumulation and health risk of heavy metals in vegetables from harmless and organic vegetable production systems of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 98, 324–330.
- Clemens, S., Palmgren, M.G. & Krämer, U. (2002). A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science* 7: 309-315.
- Cobbina, S.J., Chen, Y., Zhou, Z., Wu, X., Zhao, T., Zhang, Z., Feng, W., Wang, W., Li, Q., Wu, X. & Yang, L. (2015). Toxicity assessment due to sub-chronic exposure to

- individual and mixtures of four toxic heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 294, 109-120.
- Congeevaram, S., Dhanarani, S., Park, J., Dexilin, M., & Thamaraiselvi, K. (2007). Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates. *Journal of Hazardous Materials* 146, p. 270-277.
- Corrigan, M.P. (2011). Growing what you eat: developing community gardens in Baltimore, Maryland. *Applied Geography*, 31, 1232–1241.
- Cruz, N., Rodrigues, S.M., Coelho, C., Carvalho, L., Duarte, A.C., Pereira, E. & Romkens, P.F.A.M. (2014). Urban Agriculture in Portugal: Availability of potentially toxic elements for plant uptake. *Applied Geochemistry* 44, 27-37.
- Di Baccio, D., Kopriva, S., Sebastiani, L. & Rennenberg, H. (2005). Does glutathione metabolism have a role in the defence of poplar against zinc excess? *New Phytol.* 167:73-80.
- di Toppi, S. & Gabrielli, R. (1999). Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany* 41: 105–130.
- Ding, C. Li, X., Zhang, T., Ma, Y. & Wang, X. (2014). Phytotoxicity and accumulation of chromium in carrot plants and the derivation of soil thresholds for Chinese soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 108: 179-186.
- Douay, F., Roussel, H., Fourier, H., Heyman, C. & Chateau, G. (2007). Investigation of Heavy Metal Concentrations on Urban Soils, Dust and Vegetables Nearby a Former Smelter Site in Mortagne du Nord, Northern France. *J Soils Sediments* 7 (3) 143-146.
- Duarte, R.P.S. & Pasqual, A. (2000) Avaliação do Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solo, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura* 15, nº1
- Ducic, T. & Polle, A. (2005). Transport and detoxification of manganese and copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17: 103-112.
- FAO (1998). Majority of people live in cities by 2005. Acedido a 15/09/15. Disponível em: <http://www.fao.org/NEWS/FACTFILE/FF9811-E.HTM>.
- FAO (2001). *Urban and Peri Urban Agriculture: A briefing guide for the successful implementation of Urban and Peri-urban Agriculture in Developing Countries and*

- Countries of Transition*. Acedido a 15/09/15. Disponível em: http://www.fao.org/fileadmin/templates/FCIT/PDF/briefing_guide.pdf.
- FAO (2007). *Profitability and Sustainability of urban and peri-urban agriculture*. Acedido a 17/09/15. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/a1471e/a1471e00.pdf>.
- Folgosa, R. (2007). Hortas Urbanas: Uma Alternativa de Espaço Verde na Cidade de Lisboa. Artigo desenvolvido no âmbito do Mestrado em Estudos Urbanos. Lisboa: Instituto Superior de Ciências do Trabalho e da Empresa.
- Fytianos, K., Katsianis, G., Triantafyllou, P. & Zachariadis, G. (2001). Accumulation of Heavy Metals in Vegetables Grown in an Industrial Area in Relation to Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67:423–430
- Gajewska, E., Skłodowska, M., Slaba, M. & Mazur, J. (2006) Effect of nickel on antioxidative enzyme activities, proline and chlorophyll content in wheat shoots. *Biol Plant* 50:653–659.
- Gajewska, E., Wielanek, M., Bergier, K. & Skłodowska, M. (2009) Nickelinduced depression of nitrogen assimilation in wheat roots. *Acta Physiol Plant* 31:1291–1300.
- Giuffré, L., Romaniuk, R.I., Marbán, L., Ríos, R.P. & García Torres, T.P. (2012). Public health and heavy metals in urban and periurban horticulture. *Emir. J. Food Agric.* 24(2):148-154.
- Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A. & Groneberg, D.A. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1:22.
- Gonçalves, R.G.G. (2014). Hortas Urbanas – Estudo do Caso de Lisboa. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Agronómica, UL-ISA.
- Green Guerillas (2012). Our History. Acedido em 20/09/15. Disponível em: <http://www.greenguerillas.org/history>.
- Gupta, D.K., Nicoloso, F.T., Schetinger, M.R.C., Rossato, L.V., Huang, H.G., Srivastava, S. & Yang, X.E. (2011) Lead induced responses of *Pfaffia glomerata*, an economically important Brazilian medicinal plant, under in vitro culture conditions. *Bull Environ Cont Toxicol* 86:272–277.
- Harmanescu, M., Alda, L.M., Bordean, D.M., Gogoasa, I. & Gergen, I. (2011). Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old

- mining area; a case study: Banat County, Romania. *Chemistry Central Journal*, 5:64.
- Hassan, M., Sighicelli, M., Lai, A., Colao, F., Ahmed, A.H.H., Fantoni, R. & Harith, M.A. (2008) Studying the enhanced phytoremediation of lead contaminated soils via laser induced breakdown spectroscopy. *Spectroch Acta Part B* 63:1225–1229.
- Hawkes, J.S. (1997) Heavy metals. *J Chem Edu* 74:1369–1374.
- IPAC (Instituto Português de Acreditação), 2007. Guia para quantificação da incerteza em ensaios químicos, Caparica: IPAC.
- Jarup, L. (2003) Hazards of heavy metal contamination. *Brit Med Bull* 68:167–182.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants*. 4^a ed, Taylor & Francis Group, United States.
- Karamtothu, G.N., Devi, M.A. & Naik, S.J.K. (2015). Heavy Metals in Soils and Vegetables Irrigated with Urban Sewage water – A Case Study of Grater Hyderabad. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci* 4(5): 1054-1060.
- Kaya, C., Higgs, D. & Burton, A. (2000). Plant growth, phosphorus nutrition and acid phosphatase enzyme activity in three tomato cultivars grown hydroponically at different zinc concentrations. *J. Plant Nutr.* 23:569-579.
- Khudsar, T., Mahmooduzzafar, M. Iqbal & Sairam, R.K. (2004). Zinc-induced changes in morpho-physiological and biochemical parameters in *Artemisia annua*. *Biol. Plant.* 48(2):255-260.
- Kotas, J. & Stasicka, Z. (1999). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution* 107 (2000) 263-283.
- Kozlow, M.V. (2005) Pollution resistance of mountain birch, *Betula pubescens* subsp. *czerepanovii*, near the copper-nickel smelter: natural selection or phenotypic acclimation? *Chemosphere* 59:189–197.
- Leake, J.R., Adam-Bradford, A. & Rigby, J.E. (2009). Health benefits of 'grow your own' food in urban areas: implications for contaminated land risk assessment and risk management? *Environmental Health* 2009, 8(Suppl 1):S6.

- Lenntech Water Treatment and Air Purification (2004) Water treatment. Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands (<http://www.excelwater.com/thp/filters/Water-Purification.htm>).
- Lin, R., Wang, X., Luo, Y., Du, W., Guo, H. & Yin, D. (2007). Effects of soil cadmium on growth, oxidative stress and antioxidant system in wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). *Chemosphere*.
- Lin, B.B., Philpott, S.M., Jha, S. (2015). The future of urban agriculture and biodiversity-ecosystem services: Challenges and next steps. *Basic and Applied Ecology* 16 (2015) 189-201.
- Liu, D., Islam, E., Li, T.Q., Yang, X., Jin, X.F. & Mahmood, Q. (2008). Comparison of synthetic chelators and low molecular weight organic acids in enhancing phytoextraction of heavy metals by two ecotypes of *Sedum alfredii* Hance. *J Hazard Mater* 153:114–122.
- Mackie, K.A., Müller, T. & Kandeler, E. (2012). Remediation of copper in vineyards—a mini review. *Environ Pollut* 167:16–26.
- Martins, L.L. & Mourato, M.P. (2006). "Effect of excess copper on tomato plants: growth parameters, enzyme activities, chlorophyll and mineral content." *Journal of Plant Nutrition* 29: 2179-2198.
- Martins, L. & Mourato, M. (2008). Alterações no metabolismo de plantas em meios contaminados por metais pesados: stresse oxidativo. *Revista Agros*.
- Martins, L.L., Mourato, M.P., Cardoso, A.I., Pinto, A.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S. & Varennes, A. (2011). Oxidative stress induced by cadmium in *Nicotiana tabacum* L.: effects on growth parameters, oxidative damage and antioxidant responses in different plant parts. *Acta Physiol Plant*.
- Martins, L.L., Reis, R., Moreira, I., Pinto, F., Sales, J., Mourato, M. (2013) "Antioxidative Response of plants to oxidative stress induced by cadmium" Chapter 3 in *Cadmium: Characteristics, Sources of Exposure, Health and Environmental Effects*. Ed. Mirza Hasanuzzaman & Masayuki Fujita, Nova Science Publishers, Inc, (ISBN 978-1-62808-722-2).
- McBride, M.B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? *J Environ Qual* 24:5-18.

- Michaud, A.M., Bravin, M.N., Galleguillos, M. & Hinsinger, P. (2007) Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu contaminated, former vineyard soils. *Plant Soil* 298:99–111.
- Molas, J. (2002) Changes of chloroplast ultrastructure and total chlorophyll concentration in cabbage leaves caused by excess of organic Ni II complexes. *Environ Exp Bot* 47:115–126.
- Mortvedt, J.J. & Beaton, J.D. (1995). Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers. In: Tiessen H, editor. *Phosphorus in the Global Environment: Transfer, Cycle and Management*. New York: John Wiley & Sons, pp. 93-106.
- Mourato, M.P., Martins, L.L. & Cuypers, A. (2009) “Effect of Copper on Antioxidant Enzyme Activities and Mineral Nutrition of White Lupin Plants Grown in Nutrient Solution”, *Journal of Plant Nutrition*, 32(11): 1882-1900.
- Mourato, M., Reis, R. & Martins, L.L. (2012) "Characterization of Plant Antioxidative System in Response to Abiotic Stresses: A Focus on Heavy Metal Toxicity" Chapter 2 in *Advances in Selected Plant Physiology Aspects*. Ed. Giuseppe Montanaro and Bartolomeo Dichio, InTech, 388 pp. (ISBN 978-953-51-0557-2).
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D. & Sreelanth, T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett* (2010) 8:199-216.
- Oliveira, S. (2008). Avaliação de poluentes em produtos vegetais cultivados próximos das vias de tráfego. Trabalho Final de Mestrado para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, ISEL.
- Pawlikowska-Piechotka, A. (2012). Urban Greens and Sustainable Land Policy Management: Case Study in Warsaw. *European Countryside*, 4, 251 – 268.
- Pechova, A. & Pavlata, L. (2007). Chromium as an essential nutrient: a review. *Veterinarni Medicina*, 52, 1:1-18.
- Pedler, J. F., Kinraide, T.B. & Parker, D.R. (2004). Zinc rhizotoxicity in wheat and radish is alleviated by micromolar levels of magnesium and potassium in solution culture. *Plant Soil* 259:191–199.

- Pinto, R., Ribeiro, C., Simões, P., Gonçalves, A.B. & Ramos, R.A.R. (2011). Viabilidade Ambiental das Hortas Urbanas. Revista nº106 da Associação Portuguesa de Horticultura.
- Prasad, M.N.V. (2008). Trace Elements as Contaminants and Nutrients. Ed. Wiley. ISBN 978-0-470-18095-2.
- PNUD (1994). Programme Des Nations Unies Pour Le Developpement, Rapport mondial sur le développement humain. Paris: Economica, 1994. 239 p.
- Pruvot, C., Douay, F., Hervé, F. & Waterlot, C. (2006). Heavy Metals in Soil, Crops and Grass as a Source of Human Exposure in the Former Mining Areas. *J Soils Sediments* 6 (4) 215 – 220.
- Ramesh, H.L. & Yogananda Murthy, V.N. (2012). Assessment of Heavy Metal Contamination in Green Leafy Vegetables Grown in Bangalore Urban District of Karnataka. *Advances in Life Science and Technology*, ISSN 2224-7181.
- Rao, K.V.M. & Sresty, T.V.S. (2000) Antioxidative parameters in the seedlings of pigeonpea (*Cajanus cajan* L.) Millspauga in response to Zn and Ni stress. *Plant Sci* 157:113–128.
- Regulamento (CE) nº 1881/2006 de 19 de Dezembro de 2006 que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. *Jornal Oficial da União Europeia*.
- Reichman, S.M. (2002). The Responses of Plants to Metal Toxicity: A review focusing on Copper, Manganese and Zinc, *ed. A. M. E. E. Foundation*, 54.
- Romic, M. & Romic, D. (2002). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology* 43:795–805.
- Saifullah, M.E., Qadir, M., de Caritat, P., Tack, F.M.G., Du Laing, G. & Zia, M.H. (2009). EDTA-assisted Pb phytoextraction. *Chemosphere* 74:1279–1291.
- Sandalio, L.M., Dalurzo, H.C., Gomez, M., Romero-Puertas, M.C. & Del Rio, L.A. (2001). Cadmium-induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. *Journal of Experimental Botany*. Elsevier
- Smit, J., Nasr, J. & Ratta, A. (2001a). Cities that feed themselves. In *Urban Agriculture: Food, Jobs and Sustainable Cities*. USA: The Urban Agriculture Network, Inc..

- Smit, J., Nasr, J. & Ratta, A. (2001b). Urban agriculture yesterday and today. In *Urban Agriculture: Food, Jobs and Sustainable Cities*. USA: The Urban Agriculture Network, Inc..
- Smit, J., Nasr, J. & Ratta, A. (2001c). Where is Farming Found in the City? In *Urban Agriculture: Food, Jobs and Sustainable Cities*. USA: The Urban Agriculture Network, Inc..
- Soares, C.R.F.S., Graziotti, P.H., Siqueira, J.O., De Carvalho, J.G. & Moreira, F.M.S. (2001). Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. *Pesq. Agropec. Bras.* 36(2):339-348.
- Tian, S.K., Lu, L.L., Yang, X.E., Webb, S.M., Du, Y.H. & Brown, P.H. (2010) Spatial imaging and speciation of lead in the accumulator plant *Sedum alfredii* by microscopically focused synchrotron X-ray investigation. *Environ Sci Technol* 44:5920–5926.
- Tsonev, T. & Lidon, F.J.C. (2012). Zinc in plants – An overview. *Emir. J. Food Agric.* 24 (4): 322-333.
- Vangronsveld, J., & Clijsters, H. (1994). Toxic effects of metals. In *Plants and the chemical elements. Biochemistry, uptake, tolerance and toxicity*, ed. M. E. Farago, 149-177. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- Varennes, Amarilis. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*: Escolar Editora.
- Waranusantigul, P., Lee, H., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P. & Auesukaree, C. (2011). Isolation and characterization of lead-tolerant *Ochrobactrum intermedium* and its role in enhancing lead accumulation by *Eucalyptus camaldulensis*. *Chemosphere* 85:584–590.
- Wei, S. & Zhou, Q. (2008). “Trace Elements in Agro-ecosystems” Chapter 3 in *Trace Elements as Contaminants and Nutrients*. Ed. Prasad, M.N.V., Wiley. ISBN 978-0-470-18095-2.
- World Health Organization. 1995. *Environmental Health Criteria 165—Inorganic Lead*. Geneva: WHO.
- World Health Organization. 2003. *GEMS/Food regional diets: regional per capita consumption of raw and semi-processed agricultural commodities*. Geneva: WHO.

- Yanqun, Z., Yuan, L., Jianjun, C., Haiyan, C., Li, Q. & Schratz, C. (2005). Hyper accumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead-zinc mining area in Yunnan, China. *Environ Int* 31:755–762.
- Yusuf, M., Fariduddin, Q. & Hayat, S. (2010). Nickel: An Overview of Uptake, Essentiality and Toxicity in Plants. *Bull Environ Toxicol* 86: 1-17.
- Zeza, A. & Tasciotti, L. (2010). Urban agriculture, poverty, and food security: Empirical evidence from a sample of developing countries. *Food Policy* 35, 265-273.
- Zheng, Y.B., Wang, L.P. & Dixon, M.A. (2004). Response to copper toxicity for three ornamental crops in solution culture. *Hortic Sci* 39:1116–1120.
- Zheng, L.J., Liu, X.M., Lutz-Meindl, U. & Peer, T. (2011) Effects of lead and EDTA-assisted lead on biomass, lead uptake and mineral nutrients in *Lespedeza chinensis* and *Lespedeza davidii*. *Water Air Soil Poll* 220:57–68.

ANEXOS

Tabela 5 - Concentração dos metais pesados em estudo nos hortícolas colhidos em apenas uma horta.

Hortícola	Horta	Concentração de Metais Pesados (em peso seco)					
		[Cd] $\mu\text{g kg}^{-1}$ PS	[Cu] mg kg^{-1}	[Cr] mg kg^{-1}	[Ni] mg kg^{-1}	[Pb] mg kg^{-1}	[Zn] mg kg^{-1}
Aipo	Chelas 1	408,94 \pm 99,65	23,50 \pm 2,73	2,45 \pm 0,24	4,30 \pm 0,66	ALD	42,01 \pm 2,91
Alface verde frisada (raiz)	CHPL	152,46 \pm 22,16	8,14 \pm 0,96	2,72 \pm 0,07	2,09 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	19,70 \pm 0,41
Alface verde lisa (raiz)	Granja 2	174,44 \pm 23,55	30,82 \pm 3,15	6,52 \pm 0,31	ALD	2,09 \pm 0,13	76,04 \pm 6,69
Alface vermelha muito frisada	CHPL	162,93 \pm 20,00	8,89 \pm 0,84	1,49 \pm 0,18	0,50 \pm 0,06	ALD	38,10 \pm 1,49
Cebola roxa	Chelas 2	50,32 \pm 6,49	7,83 \pm 0,85	0,69 \pm 0,06	0,57 \pm 0,01	ALD	32,46 \pm 0,48
Cebola roxa (parte aérea)	Chelas 2	34,80 \pm 9,47	5,42 \pm 0,53	0,79 \pm 0,06	0,34 \pm 0,05	ALD	17,25 \pm 0,60
Cebola roxa (raiz)	Chelas 2	422,49 \pm 64,52	23,32 \pm 2,08	0,52 \pm 0,08	6,08 \pm 0,27	0,42 \pm 0,07	56,35 \pm 5,35
Cenoura	Granja 2	ALD	7,33 \pm 0,30	1,43 \pm 0,15	2,68 \pm 0,35	0,05 \pm 0,01	21,23 \pm 1,31
Cenoura (parte aérea)	Granja 2	ALD	22,60 \pm 0,86	6,93 \pm 0,90	ALD	0,22 \pm 0,01	37,05 \pm 0,57
Coentros	Chelas 1	283,77 \pm 29,87	28,99 \pm 2,49	3,02 \pm 0,38	ALD	ALD	43,24 \pm 1,95
Coentros (raiz)	Chelas 1	867,50 \pm 42,92	52,52 \pm 0,75	13,66 \pm 1,59	7,00 \pm 0,96	1,92 \pm 0,22	37,62 \pm 1,01
Couve coração de boi (raiz)	Granja 2	38,56 \pm 4,44	20,14 \pm 1,74	4,65 \pm 0,36	9,61 \pm 1,19	0,32 \pm 0,08	68,41 \pm 3,33
Couve lombarda	Granja 2	224,69 \pm 42,14	4,87 \pm 0,21	0,62 \pm 0,10	7,94 \pm 2,45	ALD	22,14 \pm 1,59
Couve lombarda (raiz)	Granja 2	570,60 \pm 93,96	16,07 \pm 1,45	6,47 \pm 0,73	ALD	2,54 \pm 0,24	54,50 \pm 1,41
Couve roxa portuguesa	LNEC	78,21 \pm 4,12	ALD	0,97 \pm 0,11	0,37 \pm 0,06	ALD	16,13 \pm 0,52
Ervilha torta	Chelas 2	70,57 \pm 19,02	25,35 \pm 2,49	0,93 \pm 0,05	2,10 \pm 0,34	ALD	51,97 \pm 2,43
Nabiças (raiz)	CRIL	64,56 \pm 9,98	18,57 \pm 0,49	3,80 \pm 0,09	9,51 \pm 0,17	1,40 \pm 0,14	44,76 \pm 2,44
Nabo	Granja 2	56,86 \pm 10,00	4,77 \pm 0,58	0,74 \pm 0,08	8,43 \pm 0,66	ALD	23,15 \pm 1,26
Nabo (parte aérea)	Granja 2	274,74 \pm 41,92	11,25 \pm 0,13	0,80 \pm 0,06	ALD	ALD	35,39 \pm 0,34
Rábano	Chelas 2	99,04 \pm 2,92	7,87 \pm 0,73	0,55 \pm 0,01	0,27 \pm 0,02	0,21 \pm 0,03	30,96 \pm 1,10
Rábano (raiz)	Chelas 2	66,50 \pm 3,79	18,28 \pm 1,14	6,53 \pm 0,60	4,16 \pm 0,72	ALD	25,16 \pm 2,44

Legenda: ALD – Abaixo do Limite de Deteção.