

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



Tese

**Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de minerais em
pêssegos e relação do conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade**

Ana Renata da Rosa Louzada

Pelotas, março de 2022

Ana Renata da Rosa Louzada

**Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de minerais em
pêssegos e relação do conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química (Área de concentração: Química Analítica).

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Pelotas, março de 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação
na Publicação

L886a Louzada, Ana Renata da Rosa

Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de minerais em pêssegos e relação do conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade / AnaRenata da Rosa Louzada ; Mariana Antunes Vieira, orientadora ; Anderson Schwingel Ribeiro, coorientador. — Pelotas, 2022.

113 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Pêssego - Polpa - Casca. 2. Simulação da digestão gastrointestinal. 3. Decomposição ácida . 4. MIP OES. I. Vieira, Mariana Antunes, orient. II. Ribeiro, Anderson Schwingel, coorient. III. Título.

CDD : 540

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Ana Renata da Rosa Louzada

**“Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de minerais em
pêssegos e relação do conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade”**

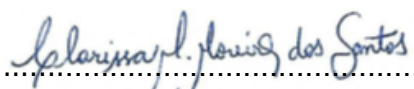
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

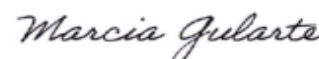
Data da Defesa: 09 de março de 2022.

Banca examinadora:


.....
Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira (Orientadora - UFPEL)
Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina


.....
Profa. Dra. Camila Côrrea Pereira (Rede Estadual de Ensino)
Doutora em Química pela Universidade Federal de Pelotas


.....
Profa. Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos (UFPEL)
Doutora em Química Analítica pela Universidade Federal de Santa Maria


.....
Profa. Dra. Márcia Arocha Gularte (UFPEL)
Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas

Dedico este trabalho aos meus filhos Vitor, Vitória e Vagner. Gratidão eterna por ter vocês em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de aprendizado e evolução nesta vida terrena.

Aos meus pais e minha irmã por todo o incentivo, amor incondicional e torcida para que mais um desafio fosse vencido.

Aos meus filhos pelo apoio e compreensão em todos os momentos que precisei estar ausente.

A todos os amigos, em especial à Renice que foi mais que uma funcionária, esteve presente dando todo o suporte para que eu pudesse me dedicar de forma integral ao trabalho. Gratidão eterna pelo carinho dedicado à minha família.

À Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira que sempre me orientou com dedicação, confiança e paciência, me proporcionando muitos aprendizados na área da pesquisa em química analítica.

Ao Prof. Dr. Anderson Ribeiro pela coorientação e oportunidade de aprendizado, especialmente na área de espectrometria de emissão óptica.

Aos colegas do Laboratório de Metrologia Química pela receptividade, em especial à Ane e Meibel pelo suporte na fase inicial e à Mônica pelo apoio na reta final.

À minha dupla Letícia, gratidão pela amizade e confiança, irei guardar com muito carinho as lembranças do período que trabalhamos juntas.

Aos colegas Charlie, Daisa e Sabrina, que estiveram comigo numa das fases mais difíceis de nossas vidas, onde a insegurança e o medo causados pela pandemia nos fortaleceram na amizade e parceria.

À Daisa, um agradecimento especial por todos os conhecimentos compartilhados, horas de trabalho e disponibilidade em ajudar com os experimentos, repetindo quantas vezes fossem necessários, até que os resultados fossem alcançados.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, instituição ao qual faço parte como Docente há dez anos, por me conceder a Licença para estudos de Pós-Graduação.

À Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo ensino público e de qualidade.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

LOUZADA, Ana Renata da Rosa. **Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de minerais em pêssegos e relação do conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade**. Orientadora: Mariana Antunes Vieira. 2022. 114 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico para avaliar a concentração total e fração bioacessível de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em pêssego incluindo a fruta com casca, a polpa e a casca. Como método de preparo de amostras, foi utilizada a decomposição ácida com sistema de refluxo, no qual parâmetros como a diluição do ácido, massa, temperatura e tempo de decomposição foram otimizados. Após escolhidas as condições mais adequadas de decomposição (500 mg de amostra seca, 5 mL de HNO_3 9 mol L^{-1} , 3h de decomposição a 135 °C, seguidos da adição de 2 mL de H_2O_2 35% (v/v), mais aquecimento por 1 h a 120°C), as concentrações de analitos foram determinadas por MIP OES. A exatidão foi avaliada através da análise do CRM de polpa de tomate em pó e ensaios de recuperação que variaram de 82 a 107% para o CRM, de 87 a 108% para a mistura entre CRM e amostra e, de 81 a 110% para os testes de adição do analito. As concentrações obtidas nas partes do pêssego variaram de 0,38 a 7,20 mg kg^{-1} para Al; 2,06 a 8,55 mg kg^{-1} para B; 0,49 a 1,98 mg kg^{-1} para Ba; 25 a 109 mg kg^{-1} para Ca; 0,23 a 1,72 mg kg^{-1} para Cu; 1,15 a 7,03 mg kg^{-1} para Fe; 1027 a 2558 mg kg^{-1} para K; 63 a 119 mg kg^{-1} para Mg; 0,59 a 2,75 mg kg^{-1} para Mn; 2,68 a 33 mg kg^{-1} para Na e de 0,44 a 2,68 mg kg^{-1} para Zn, com maiores concentrações encontradas para o K e as menores para Cu. Em relação às partes da fruta, a casca apresenta maiores concentrações totais de elementos, com exceção do K com maiores teores na polpa. A bioacessibilidade foi determinada por simulação do sistema gastrointestinal, com exatidão avaliada através do balanço de massa, obtendo recuperações na faixa 80 a 119%. Nos pêssegos com casca e sem casca, as maiores frações bioacessíveis (> 50 %) foram obtidas para K, Mg, Mn e B e; as menores para Fe e Cu. Os elementos não essenciais Al e Ba exibiram concentrações totais e bioacessíveis abaixo dos valores máximos permitidos. A análise de PCA revelou a presença de grupos distintos de elementos em relação à concentração total, o que foi atribuído à origem de cada cultivar. Para as frações bioacessíveis, a análise de PCA mostrou que as características que se destacam não estão mais tão ligadas à sua origem, mas sim a forma como cada elemento se liga aos compostos orgânicos do fruto. A análise de Pearson mostrou correlações negativas entre polifenóis e frações bioacessíveis para a maioria dos elementos, com destaque para Al, Ba e Mn na polpa sem casca. As concentrações totais e bioacessíveis dos minerais nas cultivares de pêssego não atendem às necessidades diárias recomendadas, sendo necessário o consumo de outras frutas e vegetais para complementar a dieta alimentar.

Palavras-chave: Fruta com casca, polpa e casca. Macroelementos e microelementos. Decomposição ácida. MIP OES. Simulação da digestão gastrointestinal.

Abstract

LOUZADA, Ana Renata da Rosa. **Evaluation of the total concentration and bioaccessible fraction of minerals in peaches and the relationship between total polyphenol content and bioaccessibility.** Advisor: Mariana Antunes Vieira. 2022. 114 f. Thesis (Doctorate in Chemistry) – Graduate Program in Chemistry, Center for Chemical, Pharmaceutical and Food Sciences, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

In this work, an analytical method was developed to evaluate the total concentration and bioaccessible fraction of Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na and Zn in peach, including peel, unpeeled pulp and peeled pulp. As a sample preparation method, acid decomposition with a reflux system was used, in which parameters such as acid dilution, mass, temperature and decomposition time were optimized. After choosing the most suitable decomposition conditions (500 mg of dry sample, 5 mL of HNO_3 9 mol L^{-1} , 3 hours of decomposition at 135 °C, followed by the addition of 2 mL of H_2O_2 35% (v/v), plus heating for 1 hour at 120 °C), analyte concentrations were determined by MIP OES. The accuracy was evaluated through the analysis of tomato pulp powder CRM and recovery tests that ranged from 82 to 107% for CRM, 87 to 108% for the mixture between CRM and sample, and from 81 to 110% for analyte addition tests. The concentrations obtained in the peach parts ranged from 0.38 to 7.20 mg kg^{-1} for Al; 2.06 to 8.55 mg kg^{-1} for B; 0.49 to 1.98 mg kg^{-1} for Ba; 25 to 109 mg kg^{-1} for Ca; 0.23 to 1.72 mg kg^{-1} for Cu; 1.15 to 7.03 mg kg^{-1} for Fe; 1027 to 2558 mg kg^{-1} for K; 63 to 119 mg kg^{-1} for Mg; 0.59 to 2.75 mg kg^{-1} for Mn; 2.68 to 33 mg kg^{-1} for Na and 0.44 to 2.68 mg kg^{-1} for Zn, with the highest concentrations found for K and the lowest for Cu. Regarding the parts of the fruit, the skin has higher total concentrations of elements, with the exception of K with higher contents in the pulp. Bioaccessibility was determined through the simulation of the gastrointestinal system, with accuracy evaluated through the mass balance, obtaining recoveries in the range 80 to 119%. In peeled and unpeeled peaches, the highest bioaccessible fractions (> 50%) were obtained for K, Mg, Mn and B; and the smallest for Fe and Cu. The non-essential elements Al and Ba exhibited total and bioaccessible concentrations below the maximum allowed values. The PCA analysis revealed the presence of distinct groups of elements in relation to the total concentration, which was attributed to the origin of each cultivar. For the bioaccessible fractions, the PCA analysis showed that the characteristics that stand out are no longer linked to its origin, but to the way in which each element binds to the organic compounds of the fruit. Pearson's analysis showed negative correlations between polyphenols and bioaccessible fractions for most elements, especially for Al, Ba and Mn in the pulp without skin. The total and bioaccessible concentrations of minerals in peach cultivars do not meet the recommended daily needs, requiring the consumption of other fruits and vegetables to complement the diet.

Keywords: Fruit with peel, pulp and skin. Macroelements and microelements. Acid decomposition. MIP OES. Simulation of gastrointestinal digestion.

Lista de Figuras

Figura 1	Área colhida (Hectares) de pêssego no Brasil, no período de 2010 a 2020.....	20
Figura 2	Participação dos estados brasileiros na produção de pêssegos (Toneladas) em 2020.....	20
Figura 3	Participação dos municípios gaúchos na produção de pêssegos (Toneladas) em 2020.....	21
Figura 4	Estrutura do fruto do pessegueiro.....	28
Figura 5	Diagrama esquemático do sistema de refluxo acoplado ao tubo de decomposição.....	32
Figura 6	Visão geral de uma digestão <i>in vitro</i> simulada.....	36
Figura 7	Imagem do MIP OES com seus principais componentes.....	38
Figura 8	Sistema de introdução de amostra para o modo convencional...	38
Figura 9	Diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão atômica com plasma de micro-ondas.....	39
Figura 10	Amostras de cultivares de pêssego.....	45
Figura 11	Efeito da diluição do HNO_3 (condições fixas: 500 mg (peso seco), 3 h de decomposição a 150 °C). Volume final: 50 mL.....	55
Figura 12	Efeito da variação da massa na decomposição ácida (condições fixas: 5 mL de HNO_3 9 mol L^{-1} ; 3 h de decomposição a 135 °C). Volume final: 50 mL.....	56
Figura 13	Efeito da temperatura de decomposição (condições fixas: 500 mg (peso seco); 5 mL de HNO_3 9 mol L^{-1} ; 3 h de decomposição). Volume final: 50 mL.....	57
Figura 14	Efeito do tempo de decomposição (condições fixas: 500 mg (peso seco); 5 mL de HNO_3 9 mol L^{-1} a 135 °C). Volume final: 50 mL. .	58

Figura 15	Matriz de correlação entre as concentrações de polifenóis totais (PTs) e frações bioacessíveis dos analitos. Painel (A) -Polpa com casca. Painel (B) - Polpa sem casca.....	83
Figura 16	Análise de componentes principais (PCA) para amostras de polpa com casca de oito cultivares de pêssego do sul do Brasil em um biplot: (A) cultivares Ametista, BRS Libra, BR-3, Dourado-1, Esmeralda, Jade, Maciel, Turmalina; (B) concentrações totais de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn.....	85
Figura 17	Análise de componentes principais (PCA) em um biplot entre as cultivares Ametista, BRS Libra, BR-3, Dourado-1, Esmeralda, Jade, Maciel, Turmalina e frações bioacessíveis: Painel A - Polpa com casca (Al, B, Ba, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Zn e PTs); Painel B – Polpa sem casca (Al, B, Ba, Cu, K, Mg, Mn, Zn e PTs).....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1	Composição química do pêssego <i>in natura</i> , para uma porção de 100g de parte comestível.....	25
Tabela 2	Métodos de preparo de amostras para análise elementar em diferentes tipos de frutas.....	30
Tabela 3	Métodos de determinação da bioacessibilidade para análise elementar em diferentes tipos de frutas e derivados.....	35
Tabela 4	Parâmetros operacionais para determinações multielementares utilizando MIP OES.....	42
Tabela 5	Valores encontrados para o teor de umidade e cinzas em amostras de pêssego de diferentes cultivares.....	54
Tabela 6	Parâmetros de mérito para determinação do teor total dos analitos nas amostras de pêssego por MIP OES.....	59
Tabela 7	Resultados analíticos das concentrações de B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn no material de referência certificado CRM-Agro C1004a.	60
Tabela 8	Resultados analíticos das concentrações de B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn na mistura de CRM-Agro C1004a + amostra de polpa de pêssego com casca	61
Tabela 9	Concentrações de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn na amostra de polpa de pêssego com casca (Dourado-1) por MIP OES após diferentes adições	62
Tabela 10	Concentrações totais de K, Mg, Ca e Na em amostras de polpa sem casca, polpa com casca e, somente casca de pêssego de diferentes cultivares obtidas por MIP OES.....	64
Tabela 11	Concentrações totais de Fe, Mn, Zn, Cu e B em amostras de polpa sem casca, polpa com casca e casca de pêssego de diferentes cultivares obtidas por MIP OES.....	68

Tabela 12	Comparação entre as concentrações médias de K, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn e Cu nas amostras de pêssego com casca das cultivares avaliadas e dados da literatura.....	71
Tabela 13	Concentrações totais de Al e Ba em amostras de polpa sem casca, polpa com casca e casca de pêssego de diferentes cultivares obtidas por MIP OES.....	72
Tabela 14	Resultados da concentração total (CT), fração bioacessível (FB), fração não bioacessível (FNB) e balanço de massa (BM) em amostras de polpa com e sem casca de pêssego (Dourado-1 e Esmeralda)	75
Tabela 15	Resultados da fração bioacessível (FB) e porcentagem da fração bioacessível (% FB) em amostras de pêssego das cultivares Ametista, BRS Libra, BR-3, Dourado-1, Esmeralda, Jade, Maciel e Turmalina	77
Tabela 16	Conteúdo total de polifenóis totais em amostras de casca, polpa e polpa com casca de pêssego de diferentes cultivares obtidas por UV-Vis	82
Tabela 17	Comparação entre as concentrações de compostos fenólicos totais obtidas para cascas e polpas com dados da literatura	82
Tabela 18	Contribuição do consumo de pêssegos para a IDR (%) dos elementos, considerando uma porção diária de 100 g de fruta.....	89

Lista de abreviaturas e siglas

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BEC	Concentração Equivalente de Fundo, do inglês <i>Background Equivalent Concentration</i>
BM	Balanço de massa
C ₁	Concentração do analito na amostra fortificada 1
C ₂	Concentração do analito na amostra não fortificada 2
C ₃	Concentração do analito adicionado à amostra fortificada 3
C _{padrão}	Concentração de um padrão da curva analítica
CCD	Dispositivo de carga acoplada, do inglês <i>Coupled charge device</i>
CCR	Conteúdo de carbono residual
CM	Concentração média das recuperações
CRM	Material de referência certificado, do inglês <i>Certified reference material</i>
CT	Concentração total
FB	Fração bioacessível
FNB	Fração não bioacessível
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
I	Intensidade do sinal
IAC	Instituto Agronômico de Campinas
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>

ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IDR	Ingestão diária recomendada
LD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit of detection</i>
LQ	Limite de quantificação, do inglês <i>Limit of quantification</i>
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde, do inglês <i>World Health Organization</i>
PCA	Análise de componentes principais, do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PCC	Polpa com casca
PSC	Polpa sem casca
PTs	Conteúdo de polifenóis totais
PTWI	Ingestão semanal aceitável provisória, do inglês <i>Provisional Tolerable Weekly Intake</i>
R ²	Coeficiente de correlação linear ao quadrado
Rec (%)	Recuperação em porcentagem
RSD	Desvio-padrão relativo, do inglês <i>Relative standard deviation</i>
S	Estimativa de desvio padrão das medidas
SBR	Razão entre o sinal de emissão e sinal de fundo, do inglês <i>Signal to Background Ratio</i>
SD	Desvio-padrão, do inglês <i>Standard deviation</i>
T	Concentração do elemento, obtido por decomposição total
TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
TB	Concentração elementar obtida pela fração bioacessível
TNB	Concentração elementar obtida pela fração não bioacessível
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, do inglês <i>United States Department of Agriculture</i>
UV	Ultravioleta
VD	Valor detectado

VR	Valor de referência
VIS	Visível
X	Média

Sumário

1 Introdução.....	17
2 Revisão da literatura.....	19
2.1 Origem e produção do pêssago.....	19
2.2 Cultivares de pessegueiro.....	22
2.3 Composição química do pêssago.....	24
2.4 Principais fontes de elementos tóxicos para a cultura do pessegueiro.....	26
2.5 Compostos fenólicos	27
2.6 Partes componentes do fruto do pessegueiro	28
2.7 Determinação elementar.....	29
2.7.1 Preparo da amostra	29
2.7.2 Simulação do trato gastrointestinal	33
2.7.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma induzido por Micro-ondas (MIP OES)	36
3 Objetivos.....	40
3.1 Objetivos Gerais.....	40
3.2 Objetivos Específicos.....	40
4 Experimental.....	41
4.1 Instrumentação.....	41
4.2 Reagentes.....	43
4.3 Amostras.....	44
4.4 Otimização do método de preparo de amostra.....	46
4.5 Procedimento de preparo de amostra.....	47
4.5.1 Concentração total do analito	47

4.5.2 Fração bioacessível	48
4.5.3 Conteúdo de polifenóis totais.....	49
4.6 Validação analítica	50
4.6.1 Faixa linear de trabalho e linearidade	50
4.6.2 Limites de detecção e quantificação.....	50
4.6.3 Precisão	51
4.6.4 Exatidão (Concentração total)	51
4.6.5 Exatidão (Bioacessibilidade)	52
4.7 Tratamento estatístico.....	53
5 Resultados e discussão.....	54
5.1 Conteúdo de umidade e cinzas.....	54
5.2 Efeito da diluição do HNO ₃	55
5.3 Efeito da massa da amostra	56
5.4 Efeito da temperatura de aquecimento e do tempo de decomposição.....	57
5.5 Parâmetros de mérito	59
5.6 Avaliação da exatidão	60
5.7 Concentração total dos analitos em amostras de pêssego.....	63
5.8 Bioacessibilidade dos elementos por digestão gastrointestinal <i>in vitro</i>	73
5.9 Conteúdo total de polifenóis totais	81
5.10 Análise de componentes principais (PCA).....	84
5.11 Contribuição para o valor nutricional e ingestão tolerável de elementos.....	88
6 Considerações finais	91
REFERÊNCIAS.....	93

APÊNDICES.....	105
-----------------------	------------

1 Introdução

O pêsego (*Prunus pérsica* L.) é uma fruta de origem asiática pertencente à família Rosaceae com um grande número de cultivares comerciais e muito apreciado pelos consumidores em todo o mundo (Bento et al., 2020). No Brasil, é uma das principais frutas de clima temperado contendo caroço, sendo uma das frutas comerciais de maior importância econômica na região Sul, especialmente no município de Pelotas, que se destaca como o principal produtor nacional (IBGE, 2020).

O cultivo do pêsego e o consumo de frutas frescas estão se expandindo em todo o mundo em resposta à crescente demanda dos consumidores que procuram produtos naturais com propriedades benéficas à saúde (Raseira et al., 2014). Estudos epidemiológicos sugerem que o aumento do consumo de frutas de caroço reduz consideravelmente o risco de doenças crônicas, como câncer, diabetes e doenças cardiovasculares (Noratto et al., 2014; Zhao et al., 2015).

As propriedades nutricionais do pêsego estão principalmente associadas à sua complexa composição química, devido à presença de antioxidantes, carotenóides, compostos fenólicos, minerais (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn) e vitaminas, destacando-se pelos elevados teores de K e vitamina C (Iordanescu et al., 2015; Mihaylova et al., 2021). A casca do pêsego acumula maiores concentrações de várias substâncias benéficas quando comparada com o tecido da polpa, incluindo compostos fenólicos e minerais, entretanto sua contribuição para o valor nutricional ainda não foi totalmente decifrada para essa fruta (Liu et al., 2015; Zhao et al., 2015; Saidani et al., 2017; Michailidis, 2021).

O teor de nutrientes e a presença de elementos potencialmente tóxicos no pêsego podem ser influenciados por vários fatores, incluindo o tipo de cultivar, maturação, clima, condições do solo, irrigação, aplicação de fertilizantes e pesticidas à base de metal, emissões industriais e atmosféricas, processo de colheita e condições inadequadas de armazenamento e distribuição (Rezaei et al., 2019). O monitoramento da concentração de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em frutas é uma questão importante devido ao seu grande impacto na saúde humana, uma vez que, quando em excesso, podem causar diversos distúrbios fisiológicos. No entanto, descobrir apenas a concentração total dos elementos nos alimentos é insuficiente para avaliar os riscos e benefícios para a saúde. Assim, é essencial determinar a fração do elemento que pode ser bioacessível ao corpo humano, ou seja,

o que está sendo liberado no trato gastrointestinal e ficando disponível para a absorção efetiva pelo intestino (Minekus et al., 2014; Pereira et al., 2018; Souza et al., 2019; Bonemann et al., 2021).

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) destaca-se pelo baixo custo operacional devido ao fato de o plasma ser mantido por meio de nitrogênio retirado do ar atmosférico, além de apresentar limites de detecção satisfatórios (Agilent Technologies, 2016; Rios et al., 2017; Müller et al., 2020). Nesse contexto, a etapa de preparo de amostra é fundamental, visto que é a etapa mais importante da análise química e, para seu sucesso, é imprescindível o desenvolvimento de métodos simples e baratos que proporcionem, em conjunto com as técnicas de análise, resultados rápidos, precisos e exatos.

O sistema de refluxo, utilizando ácido concentrado para a decomposição úmida, tem sido empregado de forma satisfatória para diversos tipos de matrizes alimentares. No entanto, o uso de ácidos diluídos na decomposição de amostras oferece como principais vantagens, a redução de interferências nas técnicas de espectrometria atômica e permite o desenvolvimento de métodos mais “verdes”, sem reduzir a eficiência (Santos et al. 2019; Pereira et al., 2020).

Dada a importância do consumo do pêssego como benefício à saúde humana, bem como a falta de informações relacionadas à bioacessibilidade de macro e micro elementos nessa fruta, o presente estudo tem como proposta desenvolver e validar um método para avaliar a concentração total e a fração bioacessível dos elementos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em amostras de pêssego (fruta com casca, polpa e casca) oriundas de oito cultivares de pomares da região Sul do Brasil, utilizando a decomposição com ácido nítrico em sistema de refluxo e a determinação multielementar por MIP OES, além de relacionar o conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade.

2 Revisão da literatura

2.1 Origem e produção do pêssego

O pêssego é a principal fruta regional brasileira de clima temperado contendo caroço, cujo centro de origem é a China, onde é considerado símbolo da longevidade. Embora durante muito tempo acreditou-se que o pêssego fosse nativo da Pérsia, atual Irã, o que deu origem à sua denominação, *Prunus pérsica*. No Brasil, foi introduzido em 1532, por Martim Afonso de Souza, por meio de mudas plantadas na Capitania de São Vicente, atual estado de São Paulo. No Rio Grande do Sul, o cultivo de pessegueiros iniciou na região do município de Pelotas, no final do século XIX, pelas famílias Capdebosq, Crochemore e Jouglert, todas de imigrantes franceses. Mas foi a partir da década de 1960 que o cultivo do pessegueiro passou a ter maior importância, com produção voltada para a industrialização na forma de fruto em calda (Raseira et al., 2014).

A produção mundial de pêssegos e nectarinas está em torno de 25 milhões de toneladas, distribuídas por uma superfície de 1,5 milhões de hectares, de acordo com os dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO). A China é o maior produtor, com 15,8 milhões de toneladas, seguida da Espanha e Itália, com 1,5 e 1,2 milhões de toneladas, respectivamente. O Brasil ocupa a posição de 15º lugar entre os produtores mundiais de pêssegos e nectarinas (FAOSTAT, 2019).

No Brasil, o cultivo de pessegueiros e a produção de frutos vêm reduzindo ao longo dos últimos anos. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no período entre 2010 e 2020, a área colhida diminuiu em 23% (IBGE, 2020). Isso pode ser atribuído à diversos fatores, incluindo o avanço de cultivo de outras culturas, problemas fitossanitários, manejo dos pomares e falta de mão de obra qualificada (Barreto et al. 2018). A Figura 1 apresenta os dados fornecidos pelo IBGE para este período.

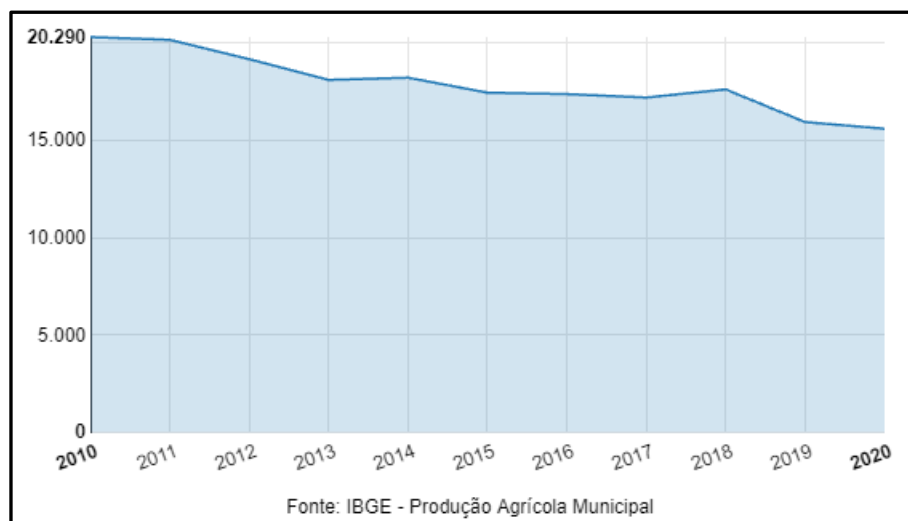


Figura 1 – Área colhida (Hectares) de pêssego no Brasil, no período de 2010 a 2020.

Fonte: Adaptado de IBGE (2020).

Em 2020, a quantidade de pêssego produzida no país foi de 201,9 mil toneladas e a área colhida correspondeu a 15,6 mil hectares, com a produção se concentrando nas regiões Sul e Sudeste. Estas regiões possuem clima mais ameno e favorável ao desenvolvimento do pessegueiro, sendo os estados do Rio Grande do Sul, São Paulo e Santa Catarina os maiores produtores nacionais, responsáveis por mais de 80% produção, como pode ser observado na Figura 2 (IBGE, 2020).

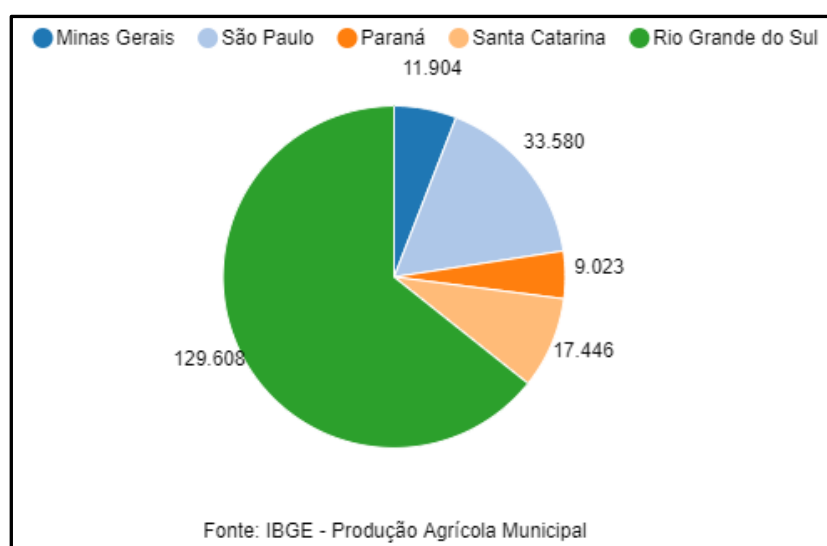


Figura 2 – Participação dos estados brasileiros na produção de pêssegos (Toneladas) em 2020.

Fonte: Adaptado de IBGE (2020).

No Rio Grande do Sul, a produção de pêssegos encontra-se numa área de 11.420 hectares, concentrada principalmente na região metropolitana de Porto Alegre, na Encosta Superior do Nordeste e na região Sul do Estado (IBGE, 2020). O polo da região Sul detém a posição de maior produtor de pêssego destinado principalmente à indústria conserveira. Nas demais regiões, a cultura do pessegueiro é voltada para o cultivo de variedades de mesa para o consumo *in natura*, com novas áreas sendo incorporadas à fruticultura, como alternativa econômica e social para municípios historicamente sem tradição no cultivo de pêssego (Madail, 2014). A Figura 3 apresenta dados referentes à quantidade produzida pelos principais municípios gaúchos produtores de pêssegos, no ano de 2020 (IBGE, 2020).

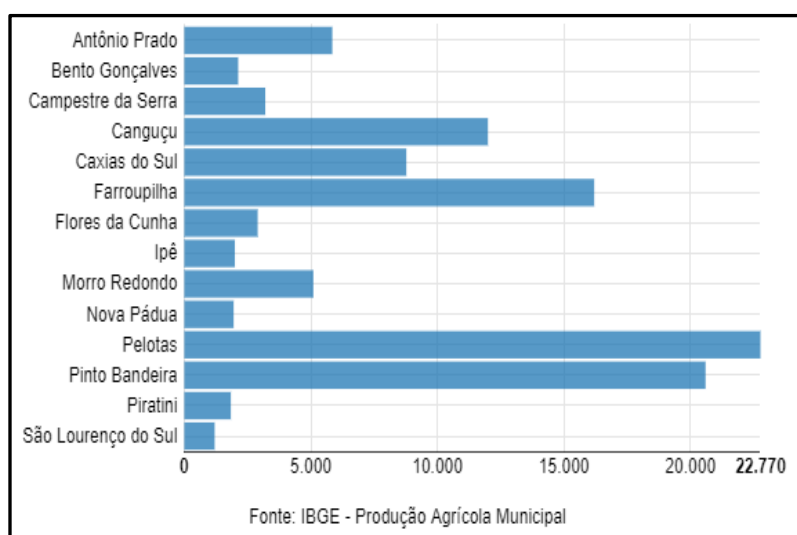


Figura 3 – Participação dos municípios gaúchos na produção de pêssegos (Toneladas) em 2020. Fonte: Adaptado de IBGE (2020).

O município de Pelotas se destaca como principal produtor no estado Gaúcho. Porém, a produção de pêssegos industrializados, na região de Pelotas, RS, vem enfrentando uma crise que iniciou na década de 1980 e agravou-se com a entrada de novos competidores no mercado nacional na década de 1990, através da implementação do Mercosul. Além disso, aparentemente, não foram evidenciados reflexos de avanços tecnológicos no cultivo do pessegueiro nesta região (Gonçalves et al., 2014; Raseira et al., 2014). No cenário atual, há uma tendência na estabilização da área cultivada, e diminuição do cultivo de pêssegos para indústria, dando lugar às frutas de dupla finalidade e, principalmente, frutas de mesa para outras regiões do país, confirmando as previsões realizadas no estudo de Fachinello et al. (2011).

2.2 Cultivares de pessegueiro

O pessegueiro pertence à família das Rosáceas, sendo que todas as cultivares comerciais são da espécie *Prunus pérsica* L., que compreende três variedades botânicas: *vulgaris*, classificação do pêsego comumente conhecido; *nucipersica*, que compreende as nectarinas; e *platicarpa*, na qual estão os pêsegos chatos (Raseira et al., 2014). Dentro desta família comercialmente importante, ele fica atrás apenas de maçãs e peras (Font i Forcada et al., 2014). Basicamente, o pessegueiro é uma frutífera de clima temperado, que necessita de uma quantidade mínima de horas de frio para se desenvolver. No entanto, nos últimos anos, devido às melhorias genéticas, o cultivo do pêsego passou a ocorrer também em locais com temperaturas mais elevadas, a exemplo do Sudeste brasileiro (Raseira et al., 2014).

O pêsego é uma das espécies de frutos mais variáveis, com maior número de cultivares comerciais, assumindo diferentes formas, tamanhos, polpas (polpa vermelha, branca ou amarela), tipos de casca, semente, dentre outros aspectos, representando um germoplasma internacional diverso (Bento et al., 2020; Font i Forcada et al., 2014). Para o sistema de produção, a cultivar é um dos componentes de maior relevância, visto que a maioria dos fatores de qualidade dos frutos está relacionada ao potencial genético da cultivar e ao processo de produção do pomar (Raseira et al., 2014).

As cultivares de pêsego Ametista, BRS Libra, BR-3, Esmeralda, Jade, Maciel e Turmalina são oriundas de programa de melhoramento genético da Embrapa Clima Temperado (Pelotas, RS, Brasil) e, a cultivar Dourado-1 pertence ao Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). A seguir é fornecida uma breve descrição sobre as principais características das dos frutos destas cultivares, adaptada de Raseira et al. (2014).

Ametista: os frutos desta cultivar são destinados à industrialização, possuem forma redonda a redondo-cônica e sabor doce-ácido. Sua película é amarelo alaranjado, com 5% a 10% de vermelho e, a polpa é amarelo alaranjado, firme, não fundente, com boa resistência à oxidação e aderente ao caroço. A colheita inicia-se no começo de dezembro, sua produtividade é média; contudo os frutos são grandes, firmes e com bom rendimento em polpa. A necessidade de frio está entre 300 e 400 horas.

BRS Libra: foi desenvolvida para atender à necessidade de antecipar o início da safra voltada à indústria de conservas de fruta, melhorando o escalonamento de produção, otimizando a mão de obra utilizada na colheita e diminuindo a ociosidade das plantas industriais. Os frutos apresentam película e polpa de cor amarela, não-fundente, são de tamanho médio e, com sabor doce-ácido. Seus diferenciais são o ciclo de maturação precoce, com colheita no início de outubro e a baixa necessidade de frio (100 a 200 horas).

BR-3: esta cultivar apresenta boa produtividade e seus frutos possuem características de pêssego de mesa, com tamanho médio a pequeno e sabor doce adstringente. Sua película é, em geral, de tom creme-esverdeado com 40% a 50% de vermelho e a polpa fundente, de cor branco-esverdeada com traços vermelhos. O amadurecimento dos frutos ocorre entre o final de novembro e o início de dezembro, sendo sua exigência de frio estimada em 250 horas.

Dourado-1: é uma cultivar com características de pêssego de mesa que se desenvolve em condições subtropicais. Os frutos são grandes, redondo-oblongo, possuem película amarela com 40% de vermelho. A polpa é amarela, fundente, de textura fina e macia, com sabor doce-acidulado suave. Os frutos amadurecem em meados de dezembro, desenvolvendo-se muito bem em climas de regiões frias ou quentes do interior paulista, com menos de 20 horas de frio.

Esmeralda: os frutos são redondos, com características de pêssego para a industrialização. Apresentam película amarelo-escura, e a polpa é amarelo alaranjada, firme, não fundente e aderente ao caroço. Seu sabor é doce-ácido, adequado ao processamento industrial. A colheita inicia na segunda ou terceira semana de dezembro, com 350 horas de frio.

Jade: os frutos são destinados à industrialização, de tamanho grande, com forma que varia de redonda a redondo-cônica. A película amarelo-ouro e, a polpa não fundente, aderente ao caroço e de firmeza média, apresenta sabor doce-ácido. A colheita inicia no final de novembro à início de dezembro. Sua exigência de frio é estimada entre 300 e 400 horas.

Maciel: é uma cultivar que apresenta dupla finalidade, destinando-se tanto ao consumo *in natura* quanto ao processamento industrial. Destaca-se pela produtividade, tamanho do fruto, aparência e pela resistência ao transporte. Seus frutos são de forma redondo-cônica, com película amarelo-ouro e polpa amarela, não-

fundente, firme e aderente ao caroço. Tem sabor doce-ácido, com leve adstringência. A colheita dos frutos é tardia, sendo realizada no fim de dezembro e início de janeiro. Adapta-se em regiões onde o acúmulo de frio está entre 200 e 300 horas.

Turmalina: os frutos desta cultivar possuem forma redondo-cônica, destinados à industrialização. A película e a polpa são amarelo-ouro e podem, ocasionalmente, apresentar 5% de vermelho. Possui polpa firme, não fundente e aderente ao caroço, com sabor doce-ácido. A colheita inicia-se em geral na segunda quinzena de novembro. É bem adaptada onde o acúmulo de frio está entre 300 e 400 horas.

2.3 Composição química do pêssego

Diversos estudos epidemiológicos têm demonstrado uma relação significativamente positiva entre o consumo de frutas e redução de riscos de certas doenças crônicas, como doenças cardiovasculares e neurodegenerativas, várias formas de câncer e muitas outras condições prejudiciais à saúde (Bento et al., 2020). Além disso, vegetais e frutas são conhecidos como alimentos funcionais, caracterizando-se como alimentos com baixo teor de energia e alto teor de fibras, água e compostos bioativos, como vitamina C, carotenóides e fitoquímicos (Del et al., 2012). Com base nessas informações, em 2003, uma iniciativa conjunta da FAO e da Organização Mundial da Saúde (OMS), recomendou uma ingestão mínima de 400 g de frutas e vegetais por dia (excluindo tubérculos com alto teor de amido) para prevenir doenças cardíacas, bem como aliviar as deficiências de micronutrientes (FAO, 2021).

O pêssego é uma fruta com elevado valor nutricional, rico em macro e micronutrientes, com baixo teor de gordura e elevado teor de água. Os macronutrientes incluem a água, carboidratos, gorduras, proteínas, ácidos orgânicos e fibras, tendo a função de fornecer energia. Os micronutrientes são essenciais para a saúde humana, se caracterizam pelas pequenas quantidades exigidas pelo corpo e incluem minerais e vitaminas (Sánchez-Moreno et al., 2006). A Tabela 1 apresenta dados sobre a composição nutricional do pêssego *in natura*, os quais podem variar em função da cultivar, condições climáticas, propriedades físico-químicas e microbiológicas do solo, estágio de maturação, tipo de cultivo, dentre outros (Bento et al., 2020).

Tabela 1 - Composição química do pêssego *in natura*, para uma porção de 100g de parte comestível

Componentes	Quantidade
Principais	
Água	88,87%
Valor energético	39 kcal
Carboidratos	9,54 g
Proteínas	0,91 g
Gorduras totais	0,25 g
Fibra alimentar	1,5 g
Monossacarídeos	8,39 g
Vitaminas	
Vitamina C	6,6 mg
Tiamina	0,024 mg
Riboflavina	0,031 mg
Niacina	0,806 mg
Vitamina B6	0,025 mg
Ácido fólico	4 µg
Vitamina A	16 µg
Vitamina E	0,73 mg
Vitamina K	2,6 mg
Minerais	
Cálcio	6 mg
Ferro	0,25 mg
Fósforo	20 mg
Magnésio	9 mg
Potássio	190 mg
Zinco	0,17 mg
*Cobre	20 µg

FONTES: USDA (2019) e *TACO (2011).

Os carboidratos são os macronutrientes mais abundantes no pêssego, representando 50 a 80% do seu peso seco e, são importante fonte de energia durante o amadurecimento dos frutos, além de representar a principal fonte de energia para a dieta humana (Ribeiro et al., 2004; Sánchez-Moreno et al., 2006). Pêssegos também são ricos em fibras, que possuem função regulatória nos sistemas gastrointestinal e circulatório, auxiliando no controle de peso e manutenção dos níveis baixos de colesterol (USDA, 2019; Sánchez-Moreno et al., 2006; Siddq, 2006). Esta fruta também é uma importante fonte de vitaminas, com destaque para a vitamina C, que

atua na prevenção de doenças cardiovasculares e como estimulante do sistema imunológico (Ozkanlar & Akcay, 2012; USDA, 2019).

Quanto aos micronutrientes, o pêssego é rico em macro e microminerais. K, P, Ca e Mg são os principais macro elementos essenciais. No metabolismo vegetal, eles desempenham um papel fundamental, participando da síntese dos aminoácidos e proteínas; suas funções básicas no organismo humano estão ligadas à estrutura, formação dos ossos, regulação dos fluídos corporais e secreções digestivas (Iordanescu et al., 2015). O Na não é considerado um mineral essencial para as plantas, entretanto pode ser benéfico, visto que ele é capaz de substituir o K em algumas funções metabólicas (Fernandes, 2006). Na quantidade adequada, o Na ajuda o organismo humano a manter o equilíbrio hídrico normal, tem papel importante nos impulsos nervosos e auxilia na contração muscular. Os microelementos essenciais Fe, Zn, Mn e Cu são necessários às plantas em pequenas quantidades para seu crescimento e desenvolvimento; também são fundamentais para a saúde humana, fazendo parte do sistema enzimático, dentre outras funções (Alina et al., 2015; Mehri, 2020).

2.4 Principais fontes de elementos tóxicos para a cultura do pessegueiro

O crescimento saudável das plantas exige não apenas macronutrientes (N, P, K, S, Ca e Mg), mas também micronutrientes essenciais (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), que devem ser absorvidos do solo (Marschner, 2012). O solo também pode ser fonte de elementos tóxicos, visto que, atualmente o uso extensivo de fertilizantes e a abordagem de manejo integrado de insetos e pragas estão sendo adotados para aumentar a produção de frutas. O uso desses recursos pode contribuir para o aumento do conteúdo de minerais no solo e nos tecidos vegetais, causando sérios danos à saúde de humanos e animais (Rezaei et al., 2019).

Durante o preparo do solo para o plantio do pessegueiro, são comuns os procedimentos de calagem e adubação. A calagem é realizada com calcário calcítico e dolomítico (com o Mg). A adubação se dá através do uso de fertilizantes e, em alguns casos com a aplicação de boro (B) (EMBRAPA, 2020; Freire & Magnani, 2014). No entanto, os compostos químicos utilizados para fornecer os nutrientes, podem

conter quantidades vestigiais de elementos tóxicos como impurezas. Pesticidas, herbicidas e fungicidas podem apresentar em sua composição compostos contendo Al, Cu, Hg, Pb e Zn, dentre outros. Além disso, o ambiente poluído, a queima de combustíveis e o uso de água contaminada ou residual para fins de irrigação também podem contribuir para o aumento de elementos tóxicos nas frutas em geral, incluindo os pêssegos (Radwan & Salama, 2006; Alshammary & Al-Horayess, 2013; Mitic et al., 2019).

2.5 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são a principal fonte de atividade antioxidante do pêssego e, oferecem proteção ao homem contra distúrbios patológicos, como aterosclerose, disfunções cerebrais e câncer. A estrutura básica desses compostos é um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila. Na literatura são descritos dois grupos principais de polifenóis com diferentes características estruturais; os não flavonoides, que incluem estilbenos e ácidos fenólicos; e flavonoides, que incluem antocianinas, flavonas, isoflavonas, flavanonas, flavonóis e flavan-3-óis (Ignat et al., 2011; Bento et al., 2020).

Diferentes compostos fenólicos já foram caracterizados em pêssegos e nectarinas, como hidroxicinamatos, flavan-3-óis, antocianinas e flavonoides (Saidani et al., 2017). Estes compostos podem atuar como fatores nutricionais ou antinutricionais sobre a bioacessibilidade mineral, visto que eles podem transportar, ou não, os elementos para a fração solúvel (Faller & Fialho, 2009). Assim, a determinação do teor de polifenóis totais pode representar uma ferramenta útil para a avaliação do conteúdo mineral bioacessível em pêssegos.

2.6 Partes componentes do fruto do pessegueiro

A estrutura do fruto do pessegueiro é apresentada na Figura 4, sendo composta por uma drupa carnosa, com epicarpo fino, comumente designado por pele ou casca; um mesocarpo carnudo e suculento, frequentemente designado por polpa; e um endocarpo duro e lenhoso, denominado caroço (Simões & Ferreira 2016).

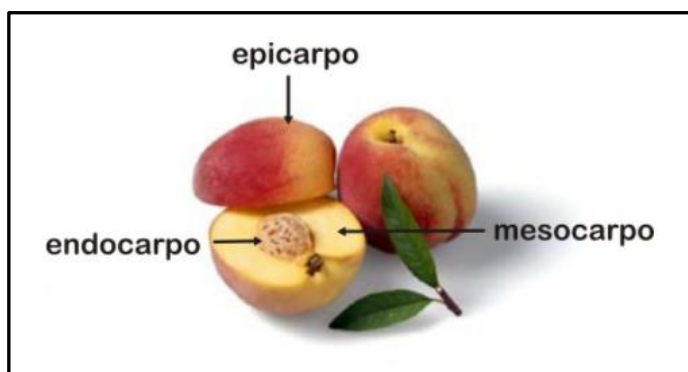


Figura 4 – Estrutura do fruto do pessegueiro.

Fonte: Adaptado de Simões & Ferreira (2016).

No tecido da casca de frutas podem se desenvolver bactérias e outros microrganismos prejudiciais à saúde humana, bem como podem ser detectadas altas concentrações de resíduos de pesticidas. Apesar disso, a casca desempenha o papel de uma barreira física entre o meio ambiente e as frutas, desenvolvendo mecanismos de resposta a diferentes estresses, como por exemplo o acúmulo de antocianinas. Possivelmente, a proteção natural exercida pela casca possa estar associada à concentração mais elevada de compostos fenólicos, quando comparado com a polpa (Michailidis, 2021).

Estudos relatam que as cascas de várias frutas apresentam teor de nutrientes maior do que os das suas respectivas partes comestíveis (Gondim et al., 2005; Córdova et al., 2005; Marques, et al., 2010; Bramont et al., 2018). Em relação ao pêssego, as cascas representam 7 a 9% de sua composição e são uma fonte concentrada de nutrientes e compostos fitoquímicos, acumulando maiores conteúdos de minerais, como Ca, Mg, Mn e Cu, quando comparada com as polpas (Basar, 2006; Manzoor et al, 2012; Saidani et al., 2017; Mitic et al., 2019).

Diante dos benefícios e riscos que os elementos químicos podem apresentar ao organismo humano, é fundamental conhecer não só as concentrações elementares

totais no pêssego *in natura*, incluindo suas respectivas partes (fruta com casca, polpa e casca), mas também o quanto desses elementos estão disponíveis para a posterior absorção no organismo, ou seja, sua bioacessibilidade. Sendo assim, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra, que possibilitem a quantificação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos, fornecendo resultados analíticos com precisão e exatidão.

2.7 Determinação elementar

2.7.1 Preparo da amostra

A determinação elementar em matrizes complexas, como, por exemplo, alimentos geralmente requer extensos procedimentos de preparo de amostras antes da análise instrumental. O preparo de amostras é a etapa mais crítica, dentre todas as etapas analíticas e, para o seu sucesso, é indispensável a escolha de métodos apropriados, considerando parâmetros específicos como a concentração dos elementos analisados, natureza da amostra e tipo de matriz (Oliveira, 2003).

Os principais métodos de determinação elementar em amostras de frutas apresentados na literatura utilizam os procedimentos tradicionais de decomposição por via seca (calcinação em forno mufla) e decomposição por via úmida (convencional ou assistida por micro-ondas) (Krug & Rocha, 2016).

A decomposição por via úmida em sistemas abertos vem mostrando-se muito eficiente e, consiste no uso de agentes oxidantes combinados com uma fonte de energia, para promover o rompimento das ligações químicas. Estes métodos permitem a combinação entre diferentes ácidos oxidantes (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 e HCl) e, entre ácidos com outros agentes oxidantes (H_2O_2), auxiliando na degradação total ou parcial da matéria orgânica presente nas amostras (Krug & Rocha, 2016).

Na Tabela 2, são apresentados alguns estudos que realizaram a determinação elementar em frutas juntamente com os principais métodos de preparo de amostra empregados.

Tabela 2 - Métodos de preparo de amostras para análise elementar em diferentes tipos de frutas

Método	Amostra	Analitos	Técnica de Quantificação	Referência
Decomposição por via seca	Casca e polpa de manga	Ca, Fe, K, Mg, Na, P e Zn	ICP-MS	Marques et al. (2010)
	Cerejas e uvas	Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn	ICP OES	Mitié et al. (2012)
	Pêssego	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn	F AAS	Iordanescu et al. (2015)
	Pêssego, maçã e pera	P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, e Cu	ICP OES	Michailidis et al., (2021)
Decomposição por via úmida convencional	Pêssego	Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn	AAS	Basar (2006)
	Cereais, frutas e vegetais	Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn	ICP-MS	Ekholm et al. (2007)
	Casca e polpa de Pêssego	Ca, Fe, Mg, Mn, Zn K	F AES	Manzoor et al. (2012)
Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas	Frutas nativas do Sul do Brasil	Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn	ICP OES	Pereira et al. (2014)
	Amora, framboesa e morango	Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Zn	ICP OES	Pereira et al. (2018)
	Farinha de banana verde	Ca, Mg, Mn, Cu, Zn e Fe	F AAS	Ferreira & Tarley (2020)

Os métodos de decomposição por via seca e via úmida convencionais aplicados nos trabalhos citados na Tabela 2, utilizam sistemas abertos com aquecimento em forno mufla, chapa de aquecimento e bloco digestor. A decomposição em sistema aberto, mesmo sendo um dos métodos de decomposição mais antigos, ainda é muito empregada atualmente, caracterizando-se pela eficiência e baixo custo, o que permite ser aplicada para diversos tipos de amostras. Porém, é um sistema lento, onde a temperatura utilizada na decomposição depende da temperatura de ebulição do ácido. Além disso, as soluções resultantes apresentam elevado teor de carbono residual, oferece riscos de perdas de analitos por volatilização e de contaminações, necessitando da reposição de reagentes (Korn et al., 2008; Krug & Rocha, 2016; Md Noh et al., 2020).

A decomposição por via úmida em sistema fechado, assistida por micro-ondas também vem sendo utilizada com frequência no preparo de amostras de frutas (Tabela 2). Este método oferece como vantagens o uso de pequenas massas de amostras,

menor quantidade de reagentes, rapidez, diminuição de contaminantes e, usos de elevadas temperaturas e pressões (Nemati et al., 2010). Sua eficiência pode ser justificada pela interação das ondas eletromagnéticas com íons em solução, gerando migrações iônicas e rotações dos dipolos, o que ocasiona um aumento homogêneo da temperatura, na solução (Arruda & Santelli, 1997; Krug & Rocha, 2016).

O uso do sistema de refluxo com dedo frio vem se mostrando bastante eficiente, quando comparado aos métodos convencionais de decomposição ácida da amostra. O primeiro design desse sistema foi apresentado por Ferreira e colaboradores (2013) e, consiste num tubo de vidro que é colocado sobre o tubo digestor. Durante os procedimentos de decomposição ácida com aquecimento, os vapores de ácidos condensam na superfície do dedo frio, voltando à solução novamente. O sistema de refluxo evita perdas por volatilização, não sendo necessária a reposição de reagentes durante a decomposição, o que diminui o consumo e os riscos de contaminação dos mesmos (Ferreira et al., 2013).

Algumas limitações foram observadas no sistema desenvolvido por Ferreira e colaboradores (2013); dentre elas o aumento da temperatura da água contida no interior do tubo dedo frio durante a decomposição, o que poderia causar projeções de amostras e comprometer a eficiência da condensação. Em vista dos inconvenientes, Oreste et al. (2013) aprimoraram o sistema de refluxo com dedo frio já existente na literatura, desenvolvendo um novo desenho, conforme apresentado na Figura 5.

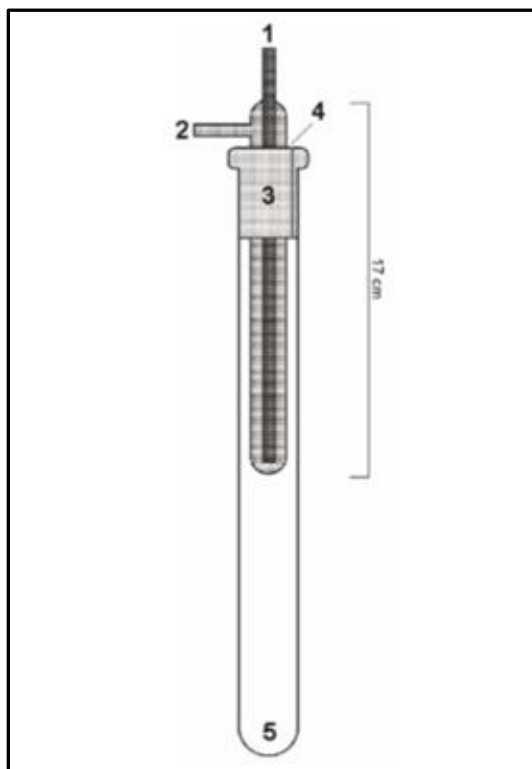


Figura 5 – Diagrama esquemático do sistema de refluxo acoplado ao tubo de decomposição. 1: entrada de água; 2: saída de água; 3: encaixe de politetrafluoretileno (PTFE); 4: ranhura para alívio da pressão; 5: frasco de reação.

Fonte: Adaptado de Oreste et al. (2013).

Dentre as alterações, foi inserida uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE) para encaixe do dedo frio no tubo digestor, com uma ranhura lateral para alívio da pressão, produzindo um sistema semifechado. Também foi introduzido o uso de um banho termostatzado para controle da temperatura de condensação, através da recirculação de água no sistema, o qual é mantido a 15 °C. Essas modificações permitiram o uso de temperaturas maiores para as decomposições com sistema de refluxo. A eficiência em reter quantitativamente os analitos e evitar perdas por volatilização se deve à formação de um filme líquido de uma solução absorvedora dos metais na superfície do dedo frio, dificultando a saída dos analitos por vaporização (Oreste et al., 2013).

O sistema de refluxo, utilizando ácido concentrado para decomposição, vem sendo empregado satisfatoriamente para diversos tipos de amostras. Dentre as diferentes matrizes alimentares estudadas com esse sistema, destacam-se: leite em pó (Oreste et al., 2016), arroz (Oliveira et al., 2016), erva-mate (Pereira et al., 2016), requeijão (Diniz et al., 2017), peixe (Alves et al., 2018), cerveja (Leão et al., 2018),

suco de frutas (Pereira et al., 2017), camarão (Silva et al., 2019), cereal infantil (Souza et al., 2019), peito de frango (Pinto et al., 2019), tomate e derivados (Bonemann et al., 2020), casca de uva (Jacobs et al., 2021), dentre outros. Diante disso, esse sistema de decomposição mostra adequada eficiência e caracteriza-se como uma alternativa para suprir as deficiências dos métodos convencionais de decomposição de amostras, além de ser uma opção de baixo custo, quando comparado com equipamentos de decomposição por micro-ondas.

Atualmente, algumas estratégias estão sendo adotadas para evitar o excesso de ácidos concentrados durante a etapa de preparo de amostras. Dentre as principais tendências da decomposição úmida está o uso de soluções ácidas diluídas. Alguns estudos demonstraram a eficiência do ácido nítrico diluído para oxidar a matéria orgânica, que pode ser explicada pela regeneração do HNO_3 , promovida pela oxidação do NO a NO_2 e absorção desse óxido na solução, seguido de reação de desproporcionamento (Castro et al., 2009; Bizzi et al., 2011; Eça et al., 2014).

A decomposição de amostras com soluções ácidas diluídas oferece como principais vantagens a redução de interferentes em técnicas de espectrometria atômica, causadas por acidez excessiva dos digeridos, além de estar de acordo com as recomendações da Química Verde (Bizzi et al., 2011). Entretanto, para manter a eficácia da oxidação da matéria orgânica, normalmente são necessários reagentes auxiliares. Uma forma de superar essa deficiência seria a adição de H_2O_2 como um oxidante auxiliar. O H_2O_2 é considerado um reagente versátil e ambientalmente correto, uma vez que seus principais produtos de decomposição são o O_2 e H_2O . Além da ação oxidante, o H_2O_2 pode apresentar um efeito adicional nas reações de regeneração do HNO_3 (Bizzi et al., 2014).

2.7.2 Simulação do trato gastrointestinal

Como já foi destacado nas seções anteriores, frutas e vegetais são alimentos ricos em macro e microelementos essenciais para o organismo humano, oferecendo vários benefícios à saúde. Porém, o conteúdo total de um nutriente ou composto bioativo presente em um alimento não revela seu real valor nutricional, pois é importante ressaltar que nem toda a quantidade de um nutriente presente na matriz

de um alimento é liberada para a absorção no organismo durante a digestão humana (Souza et al., 2018).

Para alcançar qualquer efeito benéfico à saúde, os nutrientes e compostos bioativos devem estar biodisponíveis para a efetiva absorção no organismo. A biodisponibilidade se refere à proporção de nutrientes ingeridos que atinge a circulação sistemática e fica disponível para utilização das funções fisiológicas normais (Cozzolino, 2016; Thakur et al., 2020). Já a bioacessibilidade é definida como a fração de um nutriente presente nos alimentos que é liberado no trato gastrointestinal durante a digestão (Bohn et al., 2015; Souza et al., 2018).

Os métodos comumente utilizados para avaliar a biodisponibilidade e a bioacessibilidade possuem abordagens diferentes. Os métodos *in vivo* utilizam modelo de animais e a biodisponibilidade é realizada em cabelos, unhas e amostras de sangue desses animais, mas isso nem sempre está dentro dos princípios da ética e, é financeiramente possível. Por outro lado, os métodos *in vitro* simulam as condições fisiológicas e a sequência de eventos que ocorrem durante a digestão, com vantagens como a alta velocidade analítica, baixo custo e boa reprodutibilidade, além de não precisar de uma aprovação do comitê de ética (Cardoso et al. 2015; Souza et al., 2018).

A determinação da bioacessibilidade *in vitro* consiste em promover simulação do sistema digestivo humano por meio de três etapas de digestão *in vitro*: as fases oral, gástrica e intestinal (Bohn et al., 2015). A fase oral simula o processo de mastigação e envolve o contato do alimento com a saliva artificial, onde a amilase atua na quebra das ligações glicosídicas das moléculas de amido. A fase gástrica ocorre pela adição de pepsina antes da acidificação das amostras para o pH 3. Em condições ácidas, a maioria das proteínas e carboidratos sofrem degradação. A fase intestinal se dá pela adição de pancreatina e sais biliares, que agem na digestão intestinal dos lipídios, com reajuste para pH 7. Devido ao aumento significativo do pH durante a fase intestinal, as enzimas gástricas são inativadas (Minekus et al., 2014; Thakur et al., 2020).

Atualmente, diferentes métodos *in vitro* têm sido aplicados para avaliar a bioacessibilidade de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de alimentos, onde podem ser observadas variações nas condições como pH, período de incubação, concentração, tipos de sais e enzimas. A falta de um consenso sobre

as condições aplicadas nos diferentes modelos, inviabiliza a comparação dos resultados entre as equipes de pesquisa. Alguns métodos foram relatados na literatura para a determinação da fração bioacessível de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de frutas e derivados, os quais são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Métodos de determinação da bioacessibilidade para análise elementar em diferentes tipos de frutas e derivados

Método	Amostra	Analitos	Técnica de Quantificação	Referência
INFOGEST Minekus et al. (2014)	Amoras, framboesas, mirtilos e morangos	Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Zn	ICP OES	Pereira et al. (2018)
	Casca, polpa e semente de uva	K, Ca, P, S, Cu, Zn	ICP OES	Gomes et al. (2019)
	Casca de uva	Ba, Cu, Fe, Mn, Zn	MIP OES	Jacobs et al. (2021)
	Tomates e derivados	Ba, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn	MIP OES	Bonemann et al. (2021)
UBM Wragg et al. (2011)	Farinha de banana verde	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn	F AAS	Ferreira & Tarley (2020)
	Castanha do Pará	Te	ICP-MS	Berenguel et al. (2018)
DIÁLISE Jovani et al. (2001)	Resíduos de citrus	Cu, Fe, Zn	F AAS	Silva et al. (2017)

Para minimizar esse problema, um modelo de digestão estática *in vitro* foi proposto por Minekus e colaboradores (2014), através de um consenso internacional dentro da rede COST INFOGEST, que desde então tem sido amplamente utilizado (Minekus et al., 2014). A Figura 6 ilustra as principais etapas do protocolo de Minekus e colaboradores (2014).

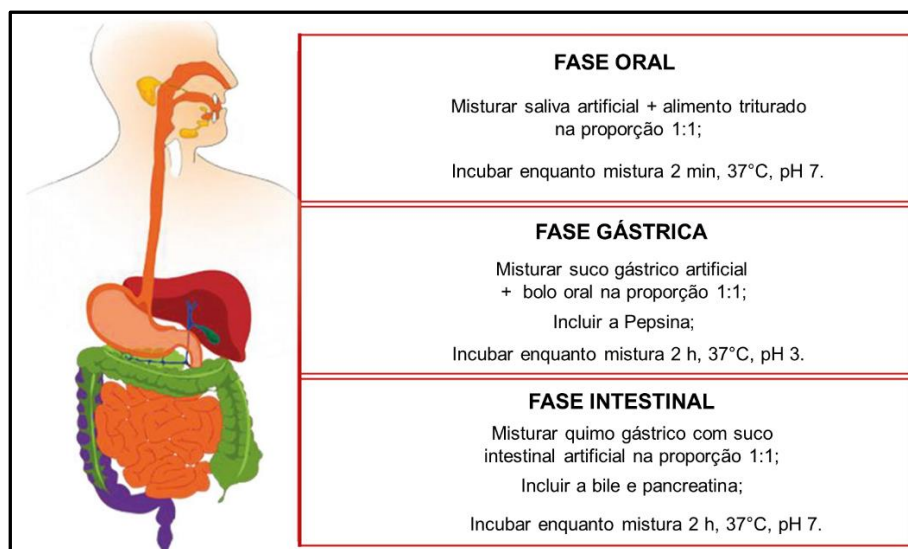


Figura 6 – Visão geral de uma digestão *in vitro* simulada.

Fonte: Texto adaptado de Brodkorb et al. (2019) e Minekus et al. (2014).

Na literatura está bem documentado que o pêssego se caracteriza como um alimento funcional, rico em nutrientes e compostos bioativos (Liu et al., 2015; Saidani et al., 2017; Bento et al., 2020). Sua composição mineral também é conhecida e publicada em artigos e tabelas de composição de alimentos (TACO, 2011; Manzoor et al., 2012; Iordanescu et al., 2015; USDA, 2019; Mitic et al., 2019). No entanto, ainda não foram relatadas informações sobre o conteúdo bioacessível de elementos essenciais e potencialmente tóxicos presentes nesta fruta, sendo fundamental a realização de estudos de bioacessibilidade para avaliar seu valor nutricional e a segurança alimentar.

2.7.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma induzido por Micro-ondas (MIP OES)

A técnica a ser escolhida para a quantificação dos elementos é uma etapa importante dentro da sequência analítica e deve apresentar boa sensibilidade, detectabilidade e precisão. Várias técnicas analíticas têm sido usadas para análise elementar dos produtos alimentícios, destacando-se a Espectrometria de Absorção Atômica em chama (F AAS) (Iordanescu et al., 2015; Ferreira & Tarley, 2020) e em forno de grafite (GF AAS) (Alves et al., 2018; Basar, 2006; Manzoor et al., 2012);

Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) (Altundag & Tuzen, 2011; Mitié et al., 2012; Pereira et al., 2014; Pereira et al., 2018) e a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (Bressy, et al., 2013; Ekholm et al., 2007). Cada técnica possui suas peculiaridades, dependendo da aplicação e do tipo de amostra.

As técnicas de espectrometria atômica caracterizam-se pela simplicidade e baixo custo, porém podem fornecer baixa sensibilidade em certas análises elementares. Já as técnicas de plasma destacam-se por serem multielementares e, em alguns casos apresentarem melhor sensibilidade. Todavia, o elevado custo operacional é apontado como a principal desvantagem, pois o plasma necessita de um alto consumo de gás argônio (Chalyavi et al., 2017; Junior et al., 2017).

A técnica de MIP OES vem ampliando as possibilidades de determinação de elementos em baixas concentrações. Em 2011, a Agilent Technologies lançou um espectrômetro (MIP OES) comercial com plasma induzido em alta pureza a partir de um gerador de nitrogênio acoplado a um compressor de ar. Nesta técnica, o plasma é operado em uma frequência na região de GHz, sendo induzido a partir de micro-ondas que são responsáveis em transmitir energia para os elétrons das moléculas dos gases. Essa energia adquirida pelos elétrons promove colisões ionizantes, tornando o gás do sistema parcialmente ionizado, dando origem ao plasma induzido por micro-ondas (Agilent Technologies, 2016; Müller et al., 2020).

Uma característica interessante da técnica MIP OES é a possibilidade de utilização de diferentes gases (Ar, He, N₂), ou mistura deles (Ar/He ou N₂/O₂) para gerar o plasma. Após entrar em operação, o gás de ignição do plasma é substituído automaticamente por gás N₂ (retirado do ar atmosférico), com o qual é mantido durante todo o seu funcionamento. Para alimentar o plasma de N₂, são utilizados um compressor de ar e um gerador de N₂, reduzindo significativamente o custo operacional quando comparado com a técnica de ICP OES, que utiliza o plasma de argônio (Agilent Technologies, 2016).

A instrumentação básica do equipamento MIP OES (Figura 7) é constituída por um sistema de introdução de amostra, um gerador de micro-ondas como fonte de excitação, um sistema de alimentação de gás de plasma, um sistema óptico e um computador, para controle do equipamento e aquisição dos resultados (Jankowski & Reszke, 2010; Agilent Technologies, 2016).

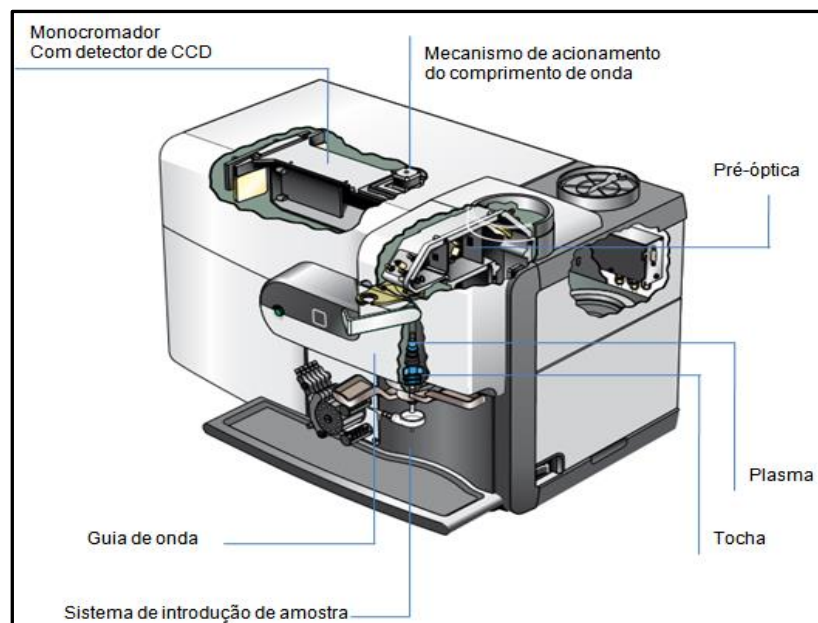


Figura 7 – Imagem do MIP OES com seus principais componentes.

Fonte: Adaptado de Agilent Technologies (2016).

No espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, a introdução da amostra se dá através de uma bomba peristáltica, a qual leva a solução até o nebulizador pneumático convencional, onde é convertida em aerossol, como ilustrado no esquema representado pela Figura 8 (Agilent Technologies, 2016).

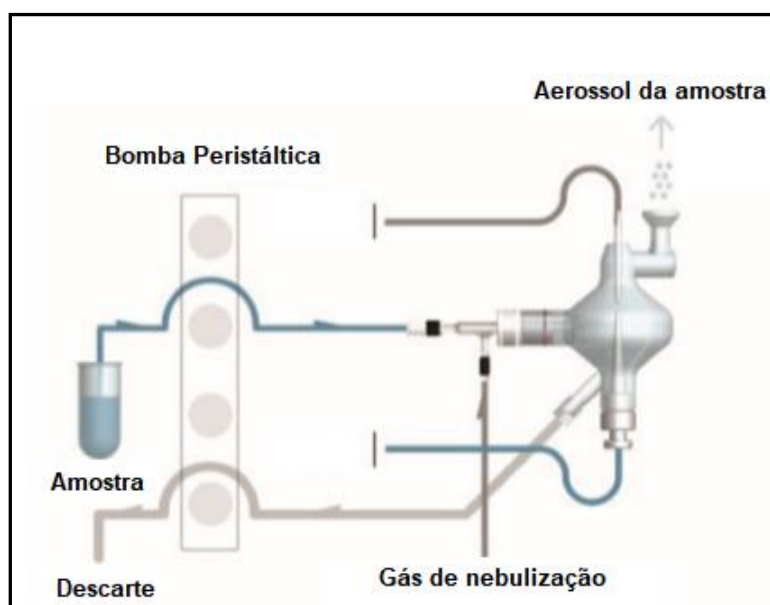


Figura 8 – Sistema de introdução de amostra para o modo convencional.

Fonte: Adaptado de Agilent Technologies (2016).

Ao atingir o plasma, o aerossol se transforma em átomos, moléculas e íons. A luz emitida, oriunda do plasma é dirigida para um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD) de baixo ruído e amplo alcance, que mede simultaneamente os espectros e o sinal de fundo, assegurando precisão e bons limites de detecção, tal como ilustrado na Figura 9 (Jankowski & Reszke, 2010; Agilent Technologies, 2016).

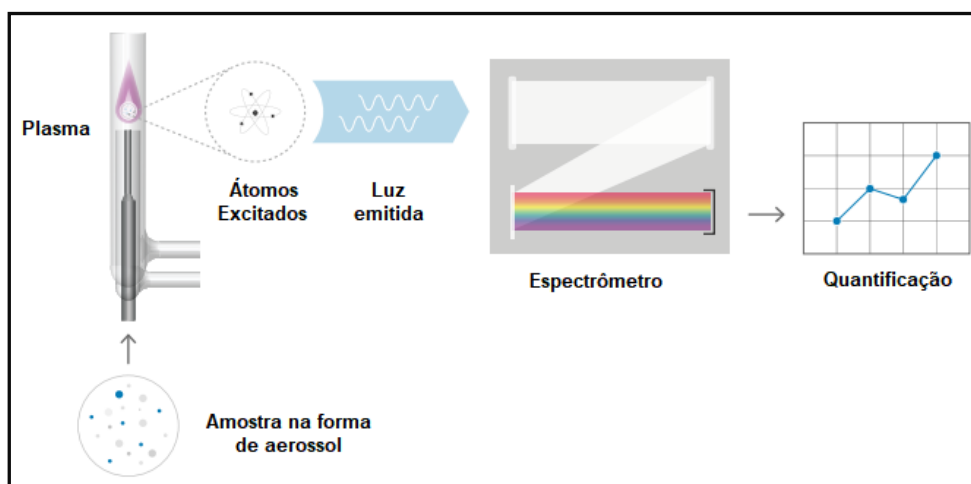


Figura 9 – Diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão atômica com plasma de micro-ondas. Fonte: Adaptado de Agilent Technologies (2016).

Em termos de sensibilidade, a técnica do MIP OES pode ser considerada superior ao F AAS para muitos elementos, sendo também uma alternativa ao ICP OES em várias aplicações. Em função da menor energia disponível, os limites de detecção do MIP OES são maiores, quando comparada com o ICP OES; porém esses valores têm melhorado cada vez mais, graças à melhor utilização da energia e eficiência do acoplamento. Além do mais, nas últimas décadas, a técnica do MIP OES provou ser versátil e é empregada rotineiramente, com uma ampla aplicação na análise de amostras sólidas e líquidas de diversas matrizes, incluindo amostras de alimentos, ambientais, agrícolas, farmacêuticas, minerais, bebidas, dentre outras (Müller et al., 2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O projeto de tese tem como objetivo principal desenvolver e validar um método para avaliar a concentração total e a fração bioacessível dos elementos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em pêssegos da região Sul do Brasil, empregando a técnica do MIP OES e, relacionar o conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade.

3.2 Objetivos específicos

- Otimizar um método de preparo de amostras para o pêssego por meio da decomposição com ácido nítrico em sistema de refluxo para a determinação da concentração total dos analitos;
- Obter os parâmetros de mérito para a determinação multielementar dos analitos pela técnica de MIP OES, avaliando a exatidão para a concentração total através da análise de materiais de referência certificado e ensaios de recuperação e; para a bioacessibilidade, pelo estudo do balanço de massas;
- Aplicar o método de decomposição ácida para a determinação de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn por MIP OES, em amostras de casca, polpa com casca e polpa sem casca de pêssego das cultivares Ametista, BRS Libra, BR-3, Dourado-1, Esmeralda, Jade, Maciel e Turmalina, cultivadas na região Sul do estado do Rio Grande do Sul;
- Realizar estudos de bioacessibilidade *in vitro* em pêssegos com casca e sem casca das diferentes cultivares, para a determinação das frações bioacessíveis de Al, B, Ba, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn, por MIP OES;
- Determinar o conteúdo de compostos fenólicos totais nas partes componentes do pêssego, por espectrofotometria de UV-Vis, usando o método de Folin-Ciocateau e avaliar sua influência no conteúdo bioacessível;
- Avaliar a contribuição para o valor nutricional e ingestão tolerável de elementos nas frações totais e bioacessíveis.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

As determinações multielementares foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica de plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) modelo Agilent 4200 (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) equipado com um nebulizador One Neb e uma câmara de nebulização ciclônica de vidro de passagem dupla (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália). O nitrogênio empregado para gerar o plasma foi fornecido por um gerador de nitrogênio Agilent 4107 (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) com ar fornecido por um compressor de ar. Para ignição do plasma, também foi utilizado um pequeno fluxo de gás argônio com pureza de 99,996% (Agilent Technologies). Os parâmetros operacionais utilizados no MIP OES foram: frequência de microondas de 2450 MHz; potência aplicada de plasma de 1,0 kW; vazão de entrada de amostra de 2 mL min⁻¹; correção de fundo no modo automático; tempo de integração de 10 s e tempo de estabilização de 15 s. Dois parâmetros operacionais críticos (taxa de vazão do gás nebulizador e posição de visualização) foram otimizados automaticamente pelo software MP Expert (Agilent Technologies). As medições multielementares e sequenciais foram realizadas em triplicata. Os demais parâmetros operacionais do espectrômetro estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros operacionais para determinações multielementares utilizando MIP OES

Analito	Comprimento de onda(nm)	Posição de visualização no plasma (mm)	Vazão de nebulização (L min⁻¹)
Al	396,152	-10	1,00
B	249,772	10	0,40
Ba	455,403	10	0,65
C	193,097	0	0,75
Ca	393,366	10	0,60
Cu	324,754	0	0,60
Fe	371,993	0	0,75
K	766,491	10	1,00
Mg	285,213	10	0,70
Mn	403,076	0	0,85
Na	588,995	0	1,00
Zn	213,857	0	0,55

As amostras foram homogeneizadas em um misturador (Philips Walita, 400W) e pesadas em balança analítica (Modelo 2140 da Ohaus Adventurer, Parsippany, NJ, EUA). O teor de umidade foi determinado a 105 °C em estufa para esterilização e secagem (modelo 1.2, Odontobrás, Brasil). Para a decomposição da amostra, foi utilizado um bloco digestor (modelo MA-4025, Marconi, Piracicaba, SP, Brasil). Em cada tubo digestor, um dedo frio com recirculação contínua de água, através de um banho termostatzado (modelo Q-214M2 083, Quimis, Diadema, SP, Brasil), foi introduzido para evitar perdas por volatilização de analitos e/ou reagentes, conforme descrito em um trabalho anterior de Oreste et al. (2013).

Para a determinação dos sólidos dissolvidos, a evaporação dos ácidos foi realizada a 150 °C em chapa aquecedora analógica (Magnus, Piracicaba, SP, Brasil) com posterior secagem a 180 °C, em estufa para esterilização e secagem modelo 1.2 (Odontobrás, Brasil). O teor de cinzas foi determinado em uma mufla modelo 318D24 (Quimis, Diadema, SP, Brasil).

Para determinar a fração bioacessível, um medidor de pH (modelo pHS-3B, pHtec, Curitiba, PR, Brasil), um banho Dubnoff com agitação e aquecimento a 37 °C (modelo Q226M2, Quimis, Diadema, SP, Brasil) e uma centrífuga de 10.000 rpm (modelo 5804R, Eppendorf, Hamburgo, Alemanha) foram empregadas.

O conteúdo dos compostos fenólicos totais nas amostras foi determinado com leitura de absorbância a 750 nm, utilizando um espectrofotômetro (mono feixe) de UV-Vis (modelo UV1100, Pró-Análise, Cotia, SP).

4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água deionizada obtida em destilador de vidro (modelo MA-075, Marconi, Piracicaba, SP, Brasil) seguida de deionização em coluna com resina mista catiônica e aniônica (modelo CS1800, Permuton, SP, Brasil). Para decomposição das amostras foram empregados HNO_3 65% (v/v) (Synth, Diadema, SP, Brasil), purificado duplamente por destilação por sub ebulição em sistema de quartzo (modelo MA-075, Marconi, Piracicaba, SP, Brasil), e peróxido de hidrogênio a 35% (m/v) (Synth, Diadema, SP, Brasil). D-glicose anidra (dextrose) (Synth, Diadema, SP, Brasil) foi utilizada na determinação do teor de carbono residual. As soluções de calibração foram preparadas a partir de uma solução padrão multielementar número 6 para ICP (Sigma Aldrich, Buchs, Suíça) contendo 100 mg L^{-1} de cada analito. A acidez da amostra decomposta foi determinada empregando NaOH (Vetec, SP, Brasil) padronizado com biftalato ácido de potássio (Synth, Diadema, SP, Brasil). As soluções obtidas nas decomposições foram filtradas com papel filtro quantitativo C42 (faixa azul), diâmetro de 125 mm (Unifil, Alemanha).

Os estudos de bioacessibilidade foram executados utilizando os seguintes reagentes: α -Amilase de *Aspergillus oryzae*, Pepsina, Bile e Pancreatina (Sigma, Saint Louis, Missouri, EUA); $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, NaOH, KCl, NaCl, $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e KH_2PO_4 (Synth, Diadema, SP, Brasil), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Baker, Condado de San Bernardino, EUA), NaHCO_3 e HCl (Merck, Darmstadt, Alemanha).

O material de referência certificado utilizado para avaliar a exatidão do método foi a polpa de tomate em pó (CRM-AGRO C1004a), produzido pelo Laboratório de Radioisótopos – Centro de Energia Nuclear em Agricultura da Universidade de São Paulo (USP, Piracicaba, SP, Brasil).

O conteúdo de polifenóis totais foi determinado utilizando CH₃OH (Sigma-Aldrich, SP, Brasil), HCl (Merck, Darmstadt, Alemanha), Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich, SP, Brasil) e Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, SP, Brasil).

4.3 Amostras

Foram usadas amostras fornecidas pela Embrapa Clima Temperado (Pelotas, RS, Brasil) de três cultivares de pessegueiro instalados no campo experimental da unidade (BR-3, Dourado-1 e Turmalina) e amostras de cinco cultivares, as quais foram adquiridas no mercado local (Ametista, BRS Libra, Esmeralda, Jade e Maciel), com safras realizadas entre os meses de outubro a dezembro do ano de 2019 (Figura 10).

Ao chegarem ao laboratório, todos os pêssegos foram lavados com água deionizada, os caroços descartados e os frutos homogeneizados em misturador. Para as análises futuras, separaram-se pêssegos com casca, polpa e casca. Todas as amostras foram armazenadas em recipientes plásticos e mantidas em freezer à temperatura de -16 °C até o momento do preparo das análises.



(Ametista)



(BR-3)



(BRS Libra)



(Dourado-1)



(Esmeralda)



(Jade)



(Maciel)



(Turmalina)

Figura 10 – Amostras de cultivares de pêsego.

4.4 Otimização do método de preparo de amostra

Os estudos para a otimização das condições do método de preparo de amostra foram realizados com uma amostra de pêssigo da cultivar Dourado-1 e as seguintes variáveis foram avaliadas: concentração de HNO_3 (3 - 15 mol L^{-1}); massa da amostra (4,7 - 9,3 g considerando a massa úmida ponderada); tempo de decomposição (2 - 4 h) e temperatura de decomposição (135 - 180 °C). Inicialmente, foi fixada a temperatura de decomposição e variados os parâmetros de massa da amostra e tempo de decomposição, repetindo o mesmo procedimento para as demais temperaturas.

A acidez remanescente e o teor de sólidos dissolvidos, bem como o conteúdo de carbono residual (CCR), também foram analisados a fim de avaliar a eficiência para cada condição de decomposição. O fabricante do MIP OES recomenda que as soluções introduzidas no equipamento tenham no máximo 3,0% (m/v) de sólidos dissolvidos e 5,0% (v/v) de acidez para preservar as partes ópticas do equipamento (Agilent Technologies, 2016).

A acidez, o teor de sólidos dissolvidos, a umidade e o teor de cinzas foram determinados com base nos métodos físico-químicos de análise de alimentos, recomendados para conservas de vegetais, frutas e produtos frutíferos (IAL - Instituto Adolfo Lutz, 2008), descritos a seguir:

Acidez: foi utilizada uma alíquota de 0,5 mL da amostra decomposta e titulada com NaOH 0,1 mol L^{-1} , previamente padronizado com biftalato ácido de potássio.

Conteúdo de sólidos dissolvidos: uma alíquota de 5,0 mL da amostra decomposta foi removida; os ácidos foram evaporados à secura na placa de aquecimento e, posteriormente, o resíduo resultante foi seco por mais algumas horas em estufa a 150 °C até a obtenção de peso constante.

Umidade: aproximadamente 5,0 g da amostra foram pesados em béqueres secos, previamente aferidos para descontar o peso. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 3 horas e, em seguida, resfriadas à temperatura ambiente em dessecador e, por fim, pesadas. Esta operação de aquecimento e resfriamento foi realizada até que o peso constante fosse obtido e o teor de umidade calculado.

Cinzas: aproximadamente 5,0 g de amostra foram pesados em um cadinho previamente calibrado para descontar seu peso seco. A amostra foi então carbonizada em bico de Bunsen e incinerada em mufla a uma temperatura de 550 °C durante 5 h (até o aparecimento de uma cor levemente acinzentada). Posteriormente, o cadinho foi armazenado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e então pesado para obtenção do teor de cinzas da amostra.

Por fim, para a determinação do conteúdo de carbono residual (CCR), uma solução de 5,0% (m/v) de carbono foi preparada pela dissolução de dextrose anidra em água deionizada. A curva de calibração foi construída com soluções padrões com concentrações variando de 0,05 a 1,0% (v/v), com uma acidez residual de 2,0% (v/v).

4.5 Procedimento de preparo da amostra

4.5.1 Concentração total do analito

Para a determinação da concentração total dos analitos nas amostras de pêssago, empregou-se o método de decomposição ácida em sistema de refluxo. Massas de amostra variando de 3,3 a 4,7 g foram utilizadas na forma original (úmida), correspondendo a 500 mg de massa seca, de acordo com a umidade de cada amostra (Tabela 5). As amostras foram pesadas diretamente nos tubos de decomposição, com adição de 2,0 mL de água deionizada e 3,0 mL de HNO₃ 65% (m/v). Ao final desse processo, a concentração de HNO₃ nessa condição era de 9 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida num bloco digestor com um sistema de refluxo durante 3 h à 135 °C. Após o resfriamento, adicionaram-se 2,0 mL de H₂O₂ e, em seguida, as soluções foram reaquecidas no bloco digestor por mais 1 h, na temperatura de 120 °C. Após o resfriamento, as soluções foram filtradas em papel filtro quantitativo C42, transferidas para frascos de polipropileno e o volume final de 50,0 mL foi preenchido com água deionizada. As soluções foram diluídas duas vezes antes de serem analisadas por MIP OES. Todas as amostras foram decompostas em triplicata e os brancos analíticos foram preparados de forma idêntica as mesmas.

4.5.2 Fração bioacessível

O método de digestão *in vitro* foi aplicado para estimar a fração elementar bioacessível, com base no modelo proposto na literatura por Minekus et al. (2014). O método consiste em simular do processo de digestão humana que ocorre na boca, estômago e intestino, utilizando fluídos de digestão simulados (saliva, suco gástrico e intestinal).

Na primeira etapa, aproximadamente 5 g de amostra de pêssego foram pesados diretamente em frasco de polipropileno, sendo adicionados 4,0 mL de saliva e 1,0 mL de CaCl_2 7,5 mM. O pH foi ajustado para 7,0 após adição de NaOH 1,0 mol L^{-1} , e a mistura foi posteriormente colocada em banho-maria com agitador térmico a 37 °C por 10 min. Na segunda etapa, foram adicionados 9,1 mL de suco gástrico e 700 μL de CaCl_2 2,0 mM, e o pH da mistura foi ajustado para 3,0 com a adição de HCl 1 mol L^{-1} . Os frascos foram deixados no banho-maria a 37 °C durante 2 h. Após a digestão gástrica estar completa, foram acrescentados 18,5 mL de suco intestinal e 1,35 mL de CaCl_2 9,0 mM (ajustado para pH 7), e a mistura foi mantida em banho-maria por 2 h a 37 °C. Por fim, o hidrolisado gastrointestinal (fração solúvel) foi colocado em banho de gelo por 20 min e centrifugado a 10.000 rpm, por 20 min a 20 °C; o sobrenadante foi coletado e posteriormente analisado por MIP OES. Os brancos analíticos foram executados em paralelo para verificar a presença de analitos nos reagentes. Antes das medidas no MIP OES, o sobrenadante foi diluído 5 vezes para se obter no máximo 3,0% (m/v) dos sólidos totais dissolvidos, preservando a tocha e as demais partes do espectrômetro.

A fração não bioacessível, correspondente à parte sólida obtida por centrifugação, foi submetida à decomposição ácida para avaliação da exatidão da bioacessibilidade por meio de um balanço de massa, conforme já relatado na literatura por Souza et al. (2019). O procedimento foi realizado em triplicata e um experimento de decomposição da parte sólida do branco foi realizado em paralelo, para eliminar quaisquer interferências de impurezas contidas nos reagentes empregados. O cálculo da bioacessibilidade (%FB) foi realizado considerando a razão entre a concentração bioacessível e a concentração total obtida na decomposição ácida, conforme descrito por Souza et al. (2019).

4.5.3 Conteúdo de polifenóis totais

A extração dos compostos fenólicos foi realizada através de um procedimento de extração convencional com solvente, de acordo com uma versão modificada do método de Vinson et al. (2001). Os procedimentos de extração e análise dos polifenóis totais seguiram a metodologia descrita por Pereira *et al.* (2018), com algumas modificações.

Inicialmente, cerca de 1 g de amostra de pêssego foram pesados diretamente em frasco de polipropileno e foram adicionados 5,0 mL de solução extratora 50% (v/v) contendo metanol e HCl 1,2 mol L⁻¹. Os frascos foram deixados em banho-maria a 90 °C por 3 h. Após o resfriamento, foi adicionado metanol puro até completar um volume de 10 mL em cada frasco. A mistura foi centrifugada a 5.000 rpm, por 5 minutos e o sobrenadante foi separado, sendo este denominado de extrato de polifenol.

O conteúdo de polifenóis totais (PTs) foi determinado seguindo o método de Folin-Ciocalteu. O método baseia-se em uma reação de óxido-redução em condições alcalinas, em que os compostos fenólicos são oxidados, enquanto o reagente Folin-Ciocalteu é reduzido, produzindo óxidos de tungstênio e de molibdênio, de coloração azul, que absorvem no comprimento de onda de 750 nm (Silveira et al., 2018).

Primeiramente, 300 µL do extrato de polifenol obtido anteriormente, foi misturado com 750 µL de reagente de Folin-Ciocalteu 1:1 (v/v) (Folin-Ciocalteu e H₂O deionizada) em um frasco volumétrico. Após 5 min, foram adicionados 750 µL de Na₂CO₃ 20% (m/v) e o volume foi completado com água deionizada até 6 mL. Por último, a solução foi deixada em repouso por 30 min à temperatura ambiente e ao abrigo da luz para completar a reação.

A curva de calibração foi construída com soluções padrões com concentrações variando de entre 0 e 14 mg L⁻¹ de ácido gálico. A absorção molecular foi medida a 750 nm em espectrofotômetro de absorção molecular. Os resultados foram expressos em miligramas de ácido gálico equivalentes por 100 gramas de amostra (mg GAE/100 g).

4.6 Validação analítica

A validação analítica é fundamental para garantir se o método proposto atende aos requisitos para a sua aplicação. Neste sentido, foram avaliados os seguintes parâmetros de desempenho: faixa linear de trabalho, linearidade, limite de detecção (LD), limite quantificação (LQ), precisão e exatidão.

4.6.1 Faixa linear de trabalho e linearidade

A faixa linear de trabalho foi obtida através do estudo da linearidade da curva de calibração na faixa de 0,1 a 5,0 mg L⁻¹ (v/v) para os analitos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn; e na faixa de 0,05 a 1% (m/v) para o C. A linearidade foi avaliada através do coeficiente de correlação linear (R²) da curva de calibração, sendo consideradas satisfatórias as curvas com valores de R² maiores ou iguais a 0,99.

4.6.2 Limites de detecção e quantificação

Baseando-se nos parâmetros operacionais para o MIP OES, foram obtidas as seguintes características analíticas para o método proposto para análise da concentração total e da fração bioacessível dos analitos nas amostras de pêssego: a razão entre a intensidade do sinal analítico e do sinal de fundo (SBR), a concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), calculados de acordo com as Equações 1 a 4.

$$SBR = \frac{I_{analítico} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad (1)$$

Onde:

$I_{analítico}$ = Intensidade do sinal analítico;

I_{branco} = Intensidade do sinal do branco.

$$BEC = \frac{C_{padrão}}{SBR} \quad (2)$$

Onde:

$C_{padrão}$ = Concentração de um padrão da curva analítica (0,1 mg L⁻¹);

SBR = Razão entre o sinal do analito e sinal de fundo.

$$LD = \frac{3. RSD_{branco} \cdot BEC}{100} \quad (3)$$

$$LQ = \frac{10. RSD_{branco} \cdot BEC}{100} \quad (4)$$

Onde:

RSD_{branco} = desvio padrão da leitura do branco (n=10).

4.6.3 Precisão

A precisão foi avaliada pela estimativa do desvio padrão relativo das leituras (RSD), sendo calculada pela Equação 5:

$$RSD (\%) = \frac{S \cdot 100}{X} \quad (5)$$

Onde:

S = Estimativa de desvio padrão das medidas;

X = Concentração média.

4.6.4 Exatidão (Concentração total)

A exatidão do método para a determinação da concentração total de analitos foi avaliada primeiro através da decomposição do Material de Referência Certificado (CRM-AGRO C1004a), usando as mesmas condições anteriormente otimizadas para as amostras de pêssego. Os valores de recuperação foram calculados através da Equação 6.

$$Rec (\%) = \frac{CM \cdot 100}{C_{CRM}} \quad (6)$$

Onde:

CM = Concentração média das recuperações obtidas para n repetições;

C_{CRM} = Concentração indicada pelo CRM.

A exatidão também foi determinada analisando uma mistura entre o CRM-AGRO C1004a e a amostra de pêssego. Assim, aproximadamente 250 mg de CRM (peso seco) e aproximadamente 2,34 g de pêssego Dourado-1 (peso úmido) foram

misturados e submetidos a uma nova decomposição ácida com sistema de refluxo. Para a massa da amostra de pêssego, o nível de umidade de aproximadamente 90% foi considerado (~ 250 mg de peso seco, Tabela 5). A equação 7 apresenta o cálculo do percentual de recuperação, conforme descrito por Pereira et al. (2020).

$$\text{Rec (\%)} = \frac{\text{VD} \cdot 100}{\text{VR}} \quad (7)$$

Onde:

VD: valor detectado para a mistura de CRM mais amostra de pêssego;

VR: valor de referência para mistura de CRM mais amostra de pêssego. Obtido através dos resultados do CRM nas condições do método e correlacionando com a massa pesada (250 mg).

Os testes de adição de analito foram aplicados nos três níveis de concentração na amostra de pêssego com casca (Dourado-1). As concentrações adicionadas foram baseadas nos resultados encontrados previamente nas amostras e nas faixas lineares das curvas analíticas obtidas pelo MIP OES. Quando necessário, todas as soluções a serem analisadas por MIP OES foram diluídas, de forma a não ultrapassar os valores recomendados pelo fabricante do equipamento para acidez e sólidos dissolvidos. As recuperações foram calculadas através da Equação 8.

$$\text{Rec (\%)} = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

C₁ = Concentração do analito na amostra fortificada;

C₂ = Concentração do analito na amostra não fortificada;

C₃ = Concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

4.6.5 Exatidão (Bioacessibilidade)

Para avaliar a exatidão do ensaio da bioacessibilidade, foi realizado um balanço de massa, considerando a concentração total do analito, concentração bioacessível e concentração não bioacessível (resíduo), conforme descrito por Souza et al. (2019) e apresentado na Equação 9.

$$\text{Rec (\%)} = \frac{(\text{TB} - \text{TNB})}{\text{T}} \cdot 100 \quad (9)$$

Onde:

TB = Concentração elementar obtida pela fração bioacessível;

TNB = Concentração elementar obtida pela fração não bioacessível;

T = Concentração do elemento na amostra, obtida por decomposição total.

4.7 Tratamento estatístico

Os dados de concentrações totais e bioacessíveis foram submetidos à análise de variância (ANOVA) ou seu equivalente não paramétrico (teste de Kruskal-Wallis), nos casos em que os pressupostos não foram alcançados, seguido por uma análise de componentes principais (PCA). Além disso, foi empregada a análise de Pearson para avaliar a correlação entre o teor de polifenóis e a bioacessibilidade dos elementos.

Para as concentrações de analitos analisadas no material de referência certificado de polpa de tomate em pó (CRM-Agro C1004a), foi aplicado o teste t de Welch com nível de significância de 5%. Para todos os dados a análise estatística foi realizada utilizando o software R Core Team (2021), versão 4.1.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Conteúdo de umidade e cinzas

A segurança alimentar e nutricional dos alimentos é avaliada por meio do conhecimento da composição centesimal, que expressa basicamente seu valor nutricional, bem como a proporção de componentes em que aparecem os grupos homogêneos de substâncias presentes nos alimentos. Dentre os parâmetros que compõem a composição centesimal, encontram-se os teores de umidade e cinzas (TACO, 2011).

A umidade de um determinado alimento é caracterizada pelo seu teor de água (na forma livre ou ligada). A determinação do teor de umidade permite a retirada de água e demais resíduos que podem ser volatilizados, estabelecendo a quantidade de amostra seca que será utilizada na metodologia. Cinzas são resíduos inorgânicos fixos que permanecem após a queima de matéria orgânica em temperaturas de 550 - 570 °C, ou seja, é a quantidade total de minerais presente na amostra (IAL, 2008). Os teores de umidade e cinzas obtidos para as amostras de pêssigo investigadas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores encontrados para o teor de umidade e de cinzas em amostras de pêssigo de diferentes cultivares

Amostras	Umidade (%)	Cinzas (%)
Ametista	87,5 ± 0,5 (0,6)	0,37 ± 0,01 (2,7)
BR-3	85,0 ± 0,1 (0,1)	0,60 ± 0,03 (5,0)
BRS Libra	89,9 ± 0,1 (0,1)	0,61 ± 0,04 (6,6)
Dourado-1	89,3 ± 0,1 (0,1)	0,54 ± 0,01 (1,9)
Esmeralda	87,8 ± 0,1 (0,1)	0,44 ± 0,04 (9,1)
Jade	87,6 ± 0,1 (0,1)	0,45 ± 0,02 (4,4)
Maciel	85,9 ± 0,1 (0,1)	0,55 ± 0,04 (7,3)
Turmalina	86,7 ± 0,2 (0,2)	0,64 ± 0,03 (4,7)

Os resultados obtidos para ambos os parâmetros foram próximos aos valores de referência da TACO (Tabela Brasileira de Composição de Alimentos) que reporta teor de 89,3% de umidade e 0,5% de cinzas para pêssigo *in natura*, (TACO, 2011).

5.2 Efeito da diluição do HNO₃

Inicialmente avaliou-se o efeito da diluição do HNO₃ para a decomposição de 500 mg (peso seco) de uma amostra de polpa de pêssigo com casca, da cultivar Dourado-1, à 150 °C e 3 h. Para isso, foram utilizados volumes de HNO₃ e H₂O nas proporções de 1:4, 2:3, 3:2, 4:1 e 5:0, que correspondem às concentrações de 3, 6, 9, 12 e 15 mol L⁻¹ de HNO₃, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11.

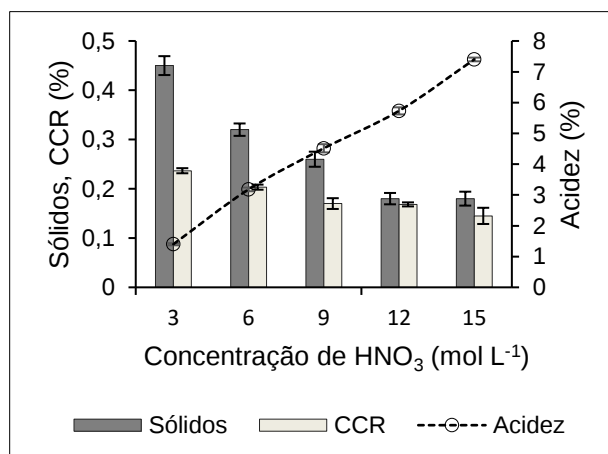


Figura 11 – Efeito da diluição do HNO₃ (condições fixas: 500 mg (peso seco), 3 h de decomposição a 150 °C). Volume final: 50 mL.

Os resultados mostraram que os níveis de CCR e sólidos dissolvidos diminuíram e a acidez remanescente aumentou à medida que maiores concentrações de HNO₃ foram utilizadas. O teor de sólidos dissolvidos não ultrapassou o limite de 3% (m/v), permanecendo abaixo de 0,5% (m/v) para todas as concentrações de HNO₃. O CCR foi inferior a 0,3% (m/v) para todas as condições avaliadas, ficando abaixo dos valores de sólidos totais dissolvidos, que incluem, além deste parâmetro, o teor de minerais. Para concentrações de HNO₃ maiores que 9 mol L⁻¹, a acidez encontrada foi superior ao limite de 5% (v/v). A solução obtida após a decomposição da amostra com HNO₃ 9 mol L⁻¹ ficou dentro das condições de trabalho estabelecidas pelo fabricante do MIP OES: 4,5% (v/v) de acidez remanescente, 0,27% (m/v) de sólidos dissolvidos e 0,17% (m/v) de carbono residual, sendo escolhida como melhor condição para os estudos subsequentes.

A eficiência de decomposição foi de 83%, sendo calculada a partir do CCR, o que comprova a capacidade de regeneração do HNO₃ diluído. Estudos recentes que

utilizaram a decomposição com bloco digestor e o sistema de refluxo, também optaram pelo uso do HNO_3 diluído ($9,2 \text{ mol L}^{-1}$) como a melhor condição para decompor amostras de feijão (Pereira et al., 2020).

5.3 Efeito da massa da amostra

A massa é um parâmetro importante para avaliação da homogeneidade e para a decomposição completa da matéria orgânica durante o processo de preparo da amostra (Krug & Rocha, 2016). O uso de massas maiores geralmente requer a diluição das amostras antes das análises; mas promove melhores limites de detecção para o método proposto. Para este efeito, foram pesadas massas úmidas de 4,7; 7,0 e 9,3 g, de polpa de pêssago com casca, que correspondem a 500, 750 e 1000 mg de massa seca, respectivamente. O estudo foi realizado em temperaturas de decomposição de 135, 150 e 180 °C durante 3 h. Porém, observou-se que a acidez ficou abaixo do limite de 5% (v/v) apenas na temperatura de 135 °C. A Figura 12 mostra os resultados do efeito da variação da massa sob condições de decomposição ácida a 135 °C.

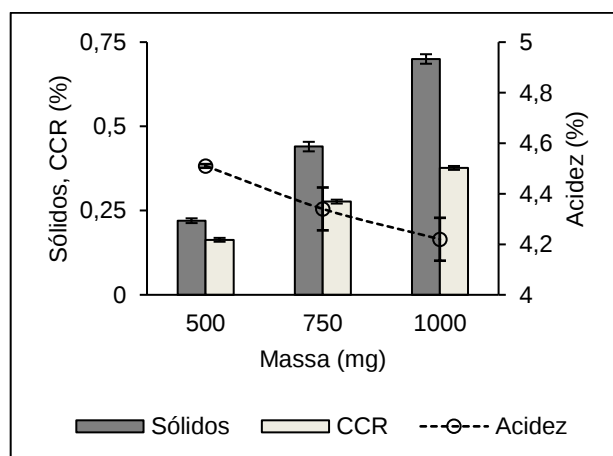


Figura 12 – Efeito da variação da massa na decomposição (condições fixas: 5 mL de HNO_3 9 mol L^{-1} ; 3 h de decomposição a 135 °C). Volume final: 50 mL.

Como pode ser observado, o aumento da massa ocasionou diminuição da acidez, aumento do teor de sólidos dissolvidos e carbono residual, indicando um maior consumo de ácido para a decomposição de maiores quantidades de amostra. Porém, para as quantidades de 7,0 e 9,3 g, a decomposição foi incompleta e foram observadas perdas de amostra nas paredes dos tubos. Isso se deve ao fato de o pêssigo apresentar cerca de 85 - 90% de umidade (Tabela 5), o que resultou no aumento das massas úmidas que foram então pesadas. Por esse motivo, a quantidade de massa de 500 mg (peso seco) foi escolhida como a massa ideal para o preparo da amostra.

5.4 Efeito da temperatura de aquecimento e do tempo de decomposição

A temperatura é um fator crítico para garantir a decomposição completa da matéria orgânica na amostra, e deve ser suficiente para que as energias de ativação dos processos químicos sejam alcançadas e as ligações químicas sejam rompidas. O tempo é menos crítico e deve ser o mínimo necessário para que toda a massa seja decomposta de forma eficiente (Gouveia et al., 2001). Para a massa de 4,7 g, os resultados mostraram que os menores valores de acidez remanescente, sólidos dissolvidos e carbono residual foram obtidos à 135 °C (Figura 13).

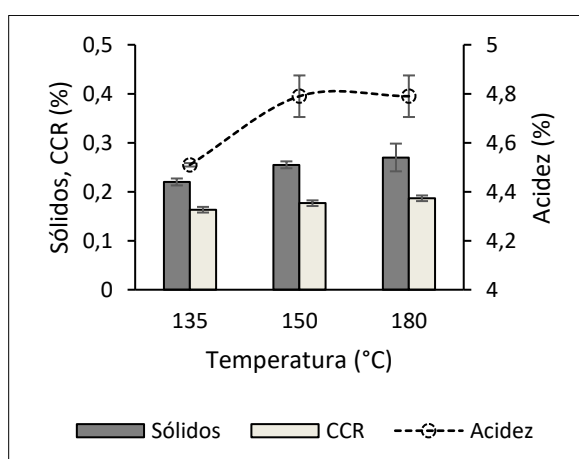


Figura 13 – Efeito da temperatura de decomposição (condições fixas: 500 mg (peso seco); 5 mL de HNO_3 9 mol L^{-1} ; 3 h de decomposição). Volume final: 50 mL.

Isso provavelmente se deve ao fato de que, em altas temperaturas, o processo de condensação do ácido é mais demorado, retornando à solução na forma de solução fria, podendo prejudicar as reações de decomposição. Na literatura, existem relatos do uso de uma temperatura mais baixa para decomposição em sistema de refluxo: Oliveira et al. (2016) realizaram a decomposição de amostras de arroz à 120 °C usando ácido nítrico concentrado e Silva et al. (2019) usaram ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio para decompor amostras de camarão à 120 °C. No entanto, quando o ácido oxidante é o HNO₃, é recomendado que as amostras sejam decompostas em temperaturas logo acima do ponto de ebulição do azeótropo formado entre o ácido nítrico e a água (120 °C) para garantir maior eficiência na quebra de ligações de moléculas de carbono-carbono (Krug & Rocha, 2016). Assim, neste estudo, 135 °C foi definido como a temperatura para a decomposição da amostra.

Para avaliar a influência do tempo de decomposição, massas de 4,7 g foram submetidas à decomposição ácida com HNO₃ 9 mol L⁻¹, por 2, 3 e 4 h à 135 °C. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 14.

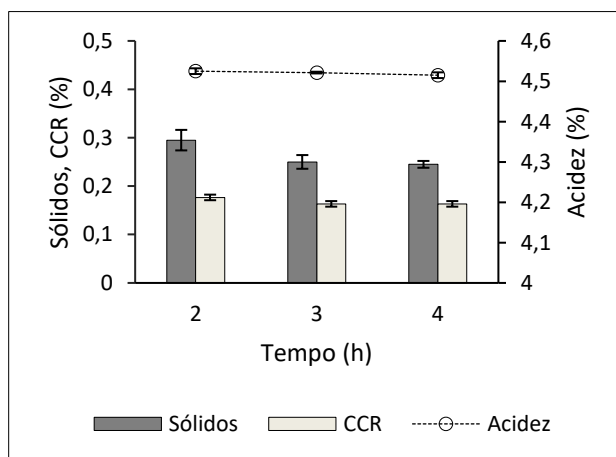


Figura 14 – Efeito do tempo de decomposição (condições fixas: 500 mg (peso seco); 5 mL de HNO₃ 9 mol L⁻¹ à 135 °C). Volume final: 50 mL.

Como pode ser observado, a acidez remanescente foi praticamente constante, mas com o aumento do tempo de decomposição houve uma diminuição nos parâmetros de sólidos dissolvidos e de carbono residual. No entanto, os resultados dos parâmetros analisados foram muito próximos para 3 e 4 h. Assim, 3 h foi selecionado como o melhor tempo de decomposição. Esse tempo também foi

empregado por Bonemann et al. (2021) para a decomposição de amostras de tomate usando bloco digestor e sistema de refluxo.

Após avaliação de todos os parâmetros, a massa de 4,7 g, 5 mL de HNO_3 9 mol L^{-1} , temperatura de decomposição de 135 °C e tempo de 3 h foram escolhidos como as melhores condições de decomposição, seguidos da adição de 2 mL de H_2O_2 como oxidante auxiliar e aquecimento por uma hora.

5.5 Parâmetros de mérito

As curvas analíticas foram preparadas utilizando soluções aquosas padrão em 2,0% (v/v) HNO_3 com concentrações variando de 0,1 a 5,0 mg L^{-1} (Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e K) e, de 0,05 a 1,00 % para o C. Os parâmetros de mérito obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de mérito para determinação dos analitos em pêssegos por MIP OES

Analito	Faixa Linear (mg L^{-1})	R^2	a (L mg $^{-1}$)	LD (mg kg $^{-1}$)	LQ (mg kg $^{-1}$)
Al	0,1 - 5	0,9998	55991	0,010	0,032
B	0,1 - 5	0,9998	14385	0,024	0,080
Ba	0,1 - 5	0,9998	604965	0,007	0,025
C*	0,05 - 1	0,9999	7171	0,019	0,065
Ca	0,1 - 5	0,9956	1064129	0,037	0,123
Cu	0,1 - 5	0,9999	229906	0,012	0,040
Fe	0,1 - 5	0,9999	16397	0,026	0,087
K	0,1 - 5	0,9999	43216	0,090	0,300
Mg	0,1-5	0,9991	402287	0,011	0,037
Mn	0,1 - 5	0,9999	72966	0,009	0,031
Na	0,1 - 5	0,9999	580454	0,012	0,040
Zn	0,1 - 5	0,9988	31730	0,013	0,043

a: Inclinação da curva analítica; R^2 : coeficiente de correlação linear da curva analítica; LD: limite de detecção do método; LQ: limite de quantificação do método; *concentração em %.

De acordo com esses parâmetros, bons coeficientes de correlação linear ($R^2 > 0,99$) foram obtidos, indicando que a faixa linear de trabalho utilizada mostrou-se adequada para o procedimento proposto para as determinações de Al, B, Ba, C, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn nas amostras de pêssgo, incluindo concentração total e fração bioacessível.

5.6 Avaliação da exatidão

Os resultados obtidos para a avaliação da exatidão através da análise do CRM de polpa de tomate em pó são apresentados na Tabela 7. As recuperações variaram de 82 a 107% e a aplicação do teste t de Welch com nível de confiança de 95% não exibiu diferenças significativas para os resultados. O desvio padrão relativo (RSD) foi inferior a 9,7% para todos os analitos. Os analitos Al e Ba não foram avaliados por não fazerem parte do laudo do CRM.

Tabela 7 - Resultados analíticos das concentrações de B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn no material de referência certificado CRM-Agro C1004a. Valores em mg kg^{-1} ($n = 3$).

Analito	Valor Certificado	Valor Determinado	Recuperação (%)
B	$14,0 \pm 2,5$	$12,9 \pm 0,9$ (7,0)	92
Ca	876 ± 79	852 ± 33 (3,9)	97
Cu	$7,9 \pm 0,7$	$7,6 \pm 0,3$ (3,9)	96
Fe	$30,9 \pm 2,0$	$29,9 \pm 1,0$ (3,3)	97
K	26100 ± 2100	21435 ± 1852 (8,6)	82
Mg	1070 ± 100	1061 ± 5 (0,5)	99
Mn	$17,1 \pm 1,3$	$16,5 \pm 1,6$ (9,7)	96
Na	304 ± 23	286 ± 10 (3,5)	94
Zn	$16,4 \pm 0,9$	$17,5 \pm 0,9$ (5,1)	107

*média $\pm$ SD (RSD).

A fim de ter a presença da matriz amostral durante a avaliação da exatidão dos resultados, foi analisada a mistura de CRM-Agro C1004a mais uma alíquota do pêssogo com casca (Dourado-1), conforme descrito na seção 4.6.4. Para o cálculo da porcentagem de recuperação, foram considerados os valores detectados (VD) do CRM mais o pêssogo com casca e o valor de referência (VR) para cada analito contido na mistura (equação 7). Assim, as recuperações médias ficaram entre 87 e 108% para todos os analitos presentes no CRM, conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados analíticos das concentrações de B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn na mistura de CRM-Agro C1004a + amostra de polpa de pêssogo com casca. Valores em mg kg⁻¹ (n = 3).

Analito	Pêssogo	CRM*	VR (CRM + pêssogo)	VD (CRM + pêssogo)	Recuperação (%)
B	3,64 ± 0,01	12,9 ± 0,9	5,18 ± 0,19	4,57 ± 0,10	88
Ca	68 ± 3	852 ± 33	168 ± 13	146 ± 6	87
Cu	1,46 ± 0,06	7,6 ± 0,3	1,93 ± 0,01	2,08 ± 0,09	108
Fe	5,03 ± 0,01	29,9 ± 1,0	8,55 ± 0,22	7,53 ± 0,13	88
K	1419 ± 15	21435 ± 1852	3307 ± 285	3420 ± 165	103
Mg	89 ± 3	1061 ± 5	192 ± 4	186 ± 4	96
Mn	1,55 ± 0,01	16,5 ± 1,6	2,89 ± 0,01	3,08 ± 0,01	107
Na	29,9 ± 0,7	286 ± 10	59,5 ± 1,7	55,5 ± 1,6	93
Zn	1,54 ± 0,02	17,5 ± 0,9	3,45 ± 0,13	3,14 ± 0,12	91

*concentração medida. VR: valor de referência; VD: valor detectado; valores expressos como média ± DP (RSD, %).

A exatidão dos resultados também foi avaliada pelo teste de adição de analito em três níveis de concentrações e os resultados são apresentados na Tabela 9. As recuperações médias variaram de 81 a 110% e desvio padrão relativo (RSD) foi inferior a 10% para todos os analitos, comprovando a exatidão do método.

Tabela 9 - Concentrações de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn na amostra de polpa de pêssago com casca (Dourado-1) por MIP OES após diferentes adições. Valores em mg kg⁻¹ (n=3).

Analito	Adicionado	Encontrado	Recuperação (%)
Al	0	2,41 ± 0,01	-
	5	6,60 ± 0,05	84
	8	9,87 ± 0,63	93
	10	13,2 ± 0,1	108
B	0	3,64 ± 0,01	-
	5	7,70 ± 0,21	81
	8	10,13 ± 0,16	81
	10	12,06 ± 0,82	84
Ba	0	1,32 ± 0,01	-
	5	6,54 ± 0,23	104
	8	8,31 ± 0,23	87
	10	11,77 ± 0,93	104
Ca	0	68 ± 3	-
	37	103 ± 1	95
	75	130 ± 5	83
	112	177 ± 1	97
Cu	0	1,46 ± 0,06	-
	5	5,51 ± 0,07	81
	8	8,37 ± 0,67	86
	10	11,64 ± 0,07	102
Fe	0	5,03 ± 0,01	-
	5	10,11 ± 0,04	102
	8	12,20 ± 0,20	90
	10	15,32 ± 0,62	103
K	0	1419 ± 15	-
	749	2232 ± 75	108
	1499	3067 ± 100	110
	2248	3722 ± 273	102
Mg	0	89 ± 3	-
	37	120 ± 1	84
	75	160 ± 1	95
	112	193 ± 13	93
Mn	0	1,55 ± 0,01	-
	5	6,02 ± 0,05	89
	8	8,94 ± 0,74	92
	10	12,45 ± 0,35	109
Na	0	29,9 ± 0,7	-
	16	45,2 ± 1,9	96
	32	58,1 ± 0,4	88
	48	74,0 ± 4,5	92
Zn	0	1,54 ± 0,02	-
	5	6,93 ± 0,08	108
	8	8,16 ± 0,30	83
	10	11,82 ± 0,72	103

média ± SD.

5.7 Concentração total dos analitos em amostras de pêssago

Em relação à dieta humana, os analitos investigados são classificados, segundo os critérios da OMS, como macroelementos essenciais (Ca, K, Mg e Na), microelementos essenciais e possivelmente essenciais (Cu, Fe, Mn, Zn e B) e, microelementos potencialmente tóxicos (Al e Ba), (WHO, 1996).

A Tabela 10 apresenta os resultados das concentrações totais dos macroelementos essenciais nas amostras das partes do pêssago, onde os teores variaram dependendo da cultivar, na seguinte ordem: $K > Mg > Ca > Na$. Em relação às diferentes partes do fruto, é possível observar que há um predomínio da casca com maiores teores dos macroelementos investigados para a maioria das cultivares, exceto para o K, o que também foi observado em outros estudos com polpa e casca de pêssago (Manzoor et al., 2012; Mitic et al., 2019). A análise estatística mostrou que, para o Na na casca de pêssago, os pressupostos não foram rejeitados, sendo possível aplicar ANOVA verificando que existem diferenças significativas entre as cultivares ($p \leq 0,05$). Para os demais analitos foi aplicado o teste Kruskal-Wallis, comparando as diferentes cultivares em cada parte do fruto, com resultados mostrando que existe, pelo menos uma diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as cultivares.

Tabela 10 - Concentrações totais de K, Mg, Ca e Na em amostras de polpa sem casca, polpa com casca e, somente casca de pêssego de diferentes cultivares obtidas por MIP OES. Resultados expressos em mg kg⁻¹; n = 3.

Cultivar	Partes da fruta	K	Mg	Ca	Na
Ametista	Polpa sem casca	2383 ± 25 (1,0) ^A	71 ± 0,3 (0,4) ^{a,b}	63 ± 1 (1,6) ^A	6,41 ± 0,34 (5,3) ^{a,b}
	Polpa com casca	2558 ± 119 (4,7) ^A	79 ± 4 (5,1) ^b	34 ± 1 (2,1) ^b	4,56 ± 0,43 (9,4) ^B
	Casca	1328 ± 44 (3,3) ^b	83 ± 1 (1,2) ^b	85 ± 5 (5,8) ^b	7,91 ± 0,41 (5,2) ^{*f}
BRS Libra	Polpa sem casca	1482 ± 7 (1,0) ^b	67 ± 1 (1,4) ^b	25 ± 1 (4,0) ^b	5,13 ± 0,10 (1,9) ^b
	Polpa com casca	1759 ± 82 (4,7) ^b	81 ± 5 (6,2) ^{a,b}	35 ± 1 (2,8) ^b	14,9 ± 0,1 (0,7) ^{a,b}
	Casca	1450 ± 19 (1,3) ^{a,b}	90 ± 9 (10,0) ^{a,b}	92 ± 1 (1,1) ^{a,b}	21,9 ± 0,3 (1,4) ^{*b}
BR-3	Polpa sem casca	1496 ± 74 (4,9) ^b	63 ± 1,0 (1,6) ^B	25 ± 1 (4,0) ^B	20,5 ± 1,5 (7,3) ^a
	Polpa com casca	1415 ± 12 (0,8) ^b	76 ± 8 (10,5) ^b	30 ± 1 (3,3) ^B	20,6 ± 0,6 (2,9) ^a
	Casca	1441 ± 15 (1,0) ^{a,b}	82 ± 1 (1,2) ^b	37 ± 1 (2,7) ^B	21,9 ± 0,9 (4,1) ^{*b}
Dourado-1	Polpa sem casca	1653 ± 31 (1,8) ^{a,b}	84 ± 6 (7,1) ^a	50 ± 3 (6,0) ^a	31,5 ± 1,0 (3,2) ^A
	Polpa com casca	1419 ± 15 (1,0) ^b	89 ± 3 (3,3) ^A	68 ± 3 (4,4) ^A	29,7 ± 0,7 (2,3) ^A
	Casca	1027 ± 19 (1,8) ^B	92 ± 1 (1,0) ^a	90 ± 6 (6,7) ^{a,b}	33,0 ± 1,14 (3,5) ^{*a}
Esmeralda	Polpa sem casca	2086 ± 105 (5,0) ^{a,b}	81 ± 6 (7,4) ^a	36 ± 1 (2,8) ^b	5,90 ± 0,26 (4,4) ^b
	Polpa com casca	2546 ± 53 (2,1) ^a	75 ± 1 (1,3) ^B	35 ± 2 (5,7) ^b	5,42 ± 0,41 (7,6) ^b
	Casca	1731 ± 134 (7,7) ^a	82 ± 3 (3,6) ^b	60 ± 1 (1,7) ^{a,b}	9,41 ± 0,68 (7,2) ^{*e}

Os resultados seguidos por letras iguais na mesma coluna, para cada analito, indicam que não houve diferença significativa em $p \leq 0,05$, segundo o teste de Kruskal-Wallis. Letra (A) maiúscula indica a cultivar com maior concentração do analito e, letras (a) minúsculas indicam as cultivares que não diferem estatisticamente entre si e com o maior valor. Letra (B) maiúscula indica a cultivar com menor concentração e, letra (b) minúsculas também indicam que não diferem entre si e com o menor valor. *Para o Na, os resultados seguidos por letras diferentes na mesma coluna, na casca, indicam que houve diferença significativa em $p \leq 0,05$, segundo ANOVA.

(Continuação da Tabela 10)

Cultivar	Partes da fruta	K	Mg	Ca	Na
Jade	Polpa sem casca	1226 ± 77 (6,3) ^B	68 ± 3 (4,4) ^b	59 ± 1 (1,7) ^a	2,68 ± 0,14 (5,2) ^B
	Polpa com casca	2405 ± 26 (1,1) ^a	81 ± 1 (1,2) ^{a,b}	38 ± 1 (2,6) ^a	7,26 ± 0,39 (5,4) ^b
	Casca	1237 ± 67 (5,4) ^b	70 ± 1 (1,4) ^B	109 ± 1 (1,0) ^A	8,18 ± 0,80 (9,8) ^{*e,f}
Maciel	Polpa sem casca	2290 ± 170 (7,4) ^a	92 ± 6 (6,5) ^A	37 ± 3 (8,1) ^{a,b}	8,91 ± 0,34 (3,8) ^{a,b}
	Polpa com casca	2423 ± 168 (6,9) ^a	78 ± 4 (5,1) ^b	53 ± 2 (3,8) ^a	10,3 ± 1,0 (9,7) ^{a,b}
	Casca	1834 ± 74 (4,0) ^A	119 ± 7 (5,8) ^A	100 ± 5 (5,0) ^a	14,6 ± 0,3 (2,0) ^{*d}
Turmalina	Polpa sem casca	1614 ± 56 (3,5) ^{a,b}	91 ± 1 (1,1) ^a	34 ± 1 (2,9) ^b	16,0 ± 0,6 (4,0) ^a
	Polpa com casca	1434 ± 84 (5,8) ^B	85 ± 1 (1,2) ^a	37 ± 2 (5,4) ^{a,b}	12,7 ± 0,1 (7,8) ^{a,b}
	Casca	1471 ± 29 (1,9) ^a	99 ± 9 (9,0) ^a	92 ± 5 (5,4) ^{a,b}	17,5 ± 0,9 (4,9) ^{*c}

Os resultados seguidos por letras iguais na mesma coluna, para cada analito, indicam que não houve diferença significativa em $p \leq 0,05$, segundo o teste de Kruskal-Wallis. Letra (A) maiúscula indica a cultivar com maior concentração do analito e, letras (a) minúsculas indicam as cultivares que não diferem estatisticamente entre si e com o maior valor. Letra (B) maiúscula indica a cultivar com menor concentração e, letra (b) minúsculas também indicam que não diferem entre si e com o menor valor. *Para o Na, os resultados seguidos por letras diferentes na mesma coluna, na casca, indicam que houve diferença significativa em $p \leq 0,05$, segundo ANOVA.

As frutas em geral são ricas em K, pois ele apresenta grande mobilidade nas plantas devido à sua baixa afinidade em formar quelatos orgânicos, o que explica sua elevada concentração nos tecidos vegetais. No corpo humano, esse elemento desempenha um papel fundamental, atuando no equilíbrio iônico e na função celular, além de ser importante para a contração cardíaca e bom funcionamento do intestino e dos músculos (Weaver, 2013). Nas cultivares de pessegueiro avaliadas neste trabalho, a concentração de K variou de 1027 mg kg⁻¹ na casca da cultivar Dourado-1 a 2558 mg kg⁻¹ na polpa com casca da cultivar Ametista. Os resultados obtidos para K estão concordantes com Mitic et al. (2019), que encontraram o K como o macroelemento mais abundante, variando de 1223 a 5287 mg kg⁻¹ na casca e, de 1822 a 6605 mg kg⁻¹ na polpa de pêssago. No pêssago com casca, os resultados de K ficaram superiores ao valor fornecido pelo banco de dados USDA (USDA – ARS, 2019), que relata um teor de 1220 mg kg⁻¹ de K para pêssagos amarelos frescos; ficando também superiores aos demais dados da literatura apresentados na Tabela 12, confirmando que o pêssago é uma excelente fonte de K para a dieta humana.

O magnésio é essencial para a estabilidade do sistema nervoso, contração muscular e para o bom funcionamento do coração e rins. Cálcio é conhecido na nutrição humana por sua contribuição para o desenvolvimento e crescimento dos ossos e dentes, além de ser necessário para a contração muscular e para a secreção de hormônios e enzimas (WHO, 2005). Nas amostras de pêssago avaliadas, o Mg variou de 63 mg kg⁻¹ na polpa sem casca da cultivar BR-3 a 119 mg kg⁻¹ na casca da cultivar Maciel. O cálcio apresentou variações de 25 mg kg⁻¹ na polpa sem casca das cultivares BRS Libra e BR-3 a 109 mg kg⁻¹ na casca da cultivar Jade. Os resultados ficaram próximos aos valores reportados na literatura para Mg na polpa (54 a 69 mg kg⁻¹) e casca (86 a 101 mg kg⁻¹); estando semelhantes também para o Ca na polpa (41 e 60 mg kg⁻¹) e casca (77 a 88 mg kg⁻¹) de cultivares de pêssago (Manzoor et al., 2012). Para o pêssago com casca, os teores de Mg e Ca encontrados neste estudo foram semelhantes aos valores fornecidos pelo USDA (USDA – ARS, 2019) (Tabela 12).

O sódio está relacionado às funções vitais do organismo humano, porém sua ingestão excessiva e persistente pode causar hipertensão. Em geral, as frutas apresentam baixas concentrações de Na (5 mg 100g⁻¹), sendo indicadas para compor uma dieta balanceada com redução deste elemento (WHO, 2012). Nas cultivares de

pêssego investigadas, os conteúdos de Na variaram de 2,68 mg kg⁻¹ na polpa sem casca da cultivar Jade a 33 mg kg⁻¹ na casca da cultivar Dourado-1. Essas concentrações foram inferiores às observadas por Mitic et al. (2019) para o sódio na polpa (34 a 192 mg kg⁻¹) e na casca (82 a 274 mg kg⁻¹) de diferentes cultivares de pêsssego. As variações encontradas nos níveis de Na podem ser atribuídas ao fato de que a sensibilidade e tolerância das culturas aos efeitos da salinidade podem mudar entre espécies e cultivares da mesma espécie; e essas variações também estão associadas às condições climáticas, tipo de solo, estágio de desenvolvimento da planta, dentre outros (Dias et al., 2016).

A Tabela 11 apresenta os resultados das concentrações totais dos microelementos Fe, Mn, Zn, Cu e B. Para cada parte do fruto foi aplicada a análise de Kruskal-Wallis, mostrando que existe, pelo menos uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre os analitos investigados. Dentre os microelementos essenciais avaliados nas partes componentes do pêsssego, os teores variaram na seguinte ordem: Fe>Zn>Mn>Cu. No geral, a casca apresentou maiores concentrações de todos os microelementos investigados na Tabela 11, para a maioria das cultivares.

Tabela 11 - Concentrações totais de Fe, Mn, Zn, Cu e B em amostras de polpa sem casca, polpa com casca e casca de pêssgo de diferentes cultivares obtidas por MIP OES. Resultados expressos em mg kg⁻¹; n = 3.

Cultivar	Partes da fruta	Fe	Mn	Zn	Cu	B
Ametista	Polpa sem casca	1,86 ± 0,05 (2,7) ^{a,b}	0,632 ± 0,020 (3,2) ^b	1,22 ± 0,12 (9,8) ^a	0,450 ± 0,013 (2,9) ^{a,b}	2,69 ± 0,25 (9,3) ^a
	Polpa com casca	1,71 ± 0,01 (0,6) ^b	1,22 ± 0,03 (2,4) ^a	1,45 ± 0,05 (3,4) ^a	0,738 ± 0,014 (1,9) ^{b,c}	3,11 ± 0,03 (1,0) ^b
	Casca	3,99 ± 0,07 (1,8) ^{a,b}	2,19 ± 0,14 (6,4) ^a	2,06 ± 0,04 (1,9) ^{a,b}	0,791 ± 0,065 (8,2) ^b	3,13 ± 0,09 (2,9) ^b
BRS Libra	Polpa sem casca	1,15 ± 0,08 (6,9) ^a	1,42 ± 0,01 (0,7) ^A	2,10 ± 0,01 (0,5) ^A	0,539 ± 0,041 (7,6) ^a	2,29 ± 0,21 (9,2) ^b
	Polpa com casca	2,70 ± 0,11 (4,1) ^a	1,09 ± 0,09 (8,2) ^b	1,67 ± 0,06 (3,6) ^A	0,855 ± 0,005 (0,6) ^b	3,89 ± 0,28 (7,2) ^a
	Casca	3,74 ± 0,10 (2,7) ^b	1,87 ± 0,17 (9,1) ^b	2,68 ± 0,10 (3,7) ^A	1,08 ± 0,10 (9,2) ^{a,b}	3,78 ± 0,25 (6,6) ^a
BR-3	Polpa sem casca	2,74 ± 0,20 (7,3) ^B	0,597 ± 0,006 (1,0) ^B	0,903 ± 0,009 (1,0) ^{a,b}	0,225 ± 0,001 (0,4) ^B	2,10 ± 0,15 (7,1) ^B
	Polpa com casca	1,41 ± 0,08 (5,7) ^B	1,27 ± 0,09 (7,1) ^a	1,31 ± 0,01 (0,8) ^a	0,877 ± 0,007 (0,8) ^a	2,06 ± 0,12 (5,8) ^B
	Casca	4,41 ± 0,04 (0,9) ^a	1,80 ± 0,01 (0,6) ^b	2,19 ± 0,01 (7,0) ^a	1,13 ± 0,08 (7,3) ^{a,b}	2,50 ± 0,01 (0,4) ^B
Dourado-1	Polpa sem casca	5,71 ± 0,12 (2,1) ^A	1,39 ± 0,12 (8,6) ^a	1,92 ± 0,19 (9,8) ^a	1,05 ± 0,08 (7,7) ^A	2,94 ± 0,19 (6,5) ^A
	Polpa com casca	5,03 ± 0,01 (0,2) ^A	1,55 ± 0,01 (0,6) ^A	1,54 ± 0,02 (1,3) ^a	1,45 ± 0,06 (4,1) ^A	3,64 ± 0,01 (0,3) ^a
	Casca	6,60 ± 0,11 (1,7) ^a	2,25 ± 0,12 (5,3) ^a	2,03 ± 0,12 (5,8) ^{a,b}	2,09 ± 0,11 (5,2) ^A	4,26 ± 0,09 (2,1) ^a
Esmeralda	Polpa sem casca	1,62 ± 0,14 (8,6) ^a	1,06 ± 0,07 (6,6) ^{a,b}	0,437 ± 0,001 (0,2) ^B	0,753 ± 0,009 (1,2) ^a	2,62 ± 0,14 (5,3) ^{a,b}
	Polpa com casca	1,67 ± 0,10 (6,0) ^b	1,25 ± 0,01 (0,8) ^a	1,24 ± 0,01 (0,8) ^b	0,488 ± 0,014 (2,9) ^C	3,50 ± 0,14 (4,0) ^b
	Casca	3,37 ± 0,14 (4,2) ^b	2,75 ± 0,27 (9,8) ^A	0,937 ± 0,001 (0,1) ^B	0,753 ± 0,009 (1,2) ^B	3,25 ± 0,01 (0,3) ^a

Os resultados seguidos por letras iguais na mesma coluna, para cada analito, indicam que não houve diferença significativa em $p \leq 0,05$ segundo o teste de Kruskal-Wallis. Letra (A) maiúscula indica a cultivar com maior concentração do analito e, letras (a) minúsculas indicam as cultivares que não diferem estatisticamente entre si e com o maior valor. Letras (B) ou (C) maiúsculas indicam a cultivar com menor concentração e, letras (b) e (c) minúsculas também indicam que não diferem entre si e com o menor valor.

(Continuação da Tabela 11)

Cultivar	Partes da fruta	Fe	Mn	Zn	Cu	B
Jade	Polpa sem casca	1,26 ± 0,02 (1,6) ^b	0,864 ± 0,037 (4,3) ^{a,b}	0,924 ± 0,028 (3,0) ^a	0,254 ± 0,021 (8,3) ^b	2,31 ± 0,11 (4,8) ^b
	Polpa com casca	2,59 ± 0,15 (5,8) ^a	1,50 ± 0,12 (8,0) ^a	1,18 ± 0,08 (6,8) ^b	0,528 ± 0,016 (3,0) ^{b,c}	4,03 ± 0,32 (7,9) ^a
	Casca	3,24 ± 0,07 (2,2) ^B	2,31 ± 0,08 (3,5) ^a	1,31 ± 0,09 (6,9) ^b	0,897 ± 0,014 (1,6) ^b	3,21 ± 0,05 (1,5) ^b
Maciel	Polpa sem casca	2,14 ± 0,01 (0,5) ^{a,b}	1,21 ± 0,06 (4,9) ^a	0,953 ± 0,089 (9,3) ^{a,b}	0,749 ± 0,005 (0,7) ^{a,b}	2,91 ± 0,25 (8,6) ^a
	Polpa com casca	2,43 ± 0,01 (0,4) ^{a,b}	1,06 ± 0,07 (6,6) ^b	1,16 ± 0,10 (8,6) ^b	0,863 ± 0,014 (1,6) ^a	4,75 ± 0,14 (2,9) ^A
	Casca	7,03 ± 0,24 (3,4) ^A	2,00 ± 0,01 (0,5) ^b	2,18 ± 0,01 (0,5) ^a	1,724 ± 0,033 (1,9) ^a	8,55 ± 0,09 (1,1) ^A
Turmalina	Polpa sem casca	1,80 ± 0,01 (0,6) ^b	0,779 ± 0,055 (7,1) ^b	0,532 ± 0,005 (0,9) ^b	0,552 ± 0,027 (4,9) ^b	2,56 ± 0,14 (5,5) ^{a,b}
	Polpa com casca	2,60 ± 0,24 (9,2) ^a	0,79 ± 0,01 (1,3) ^B	0,94 ± 0,01(1,1) ^B	1,07 ± 0,01 (1,9) ^a	2,73 ± 0,26 () ^b
	Casca	4,87 ± 0,15 (3,1) ^a	1,13 ± 0,07 (6,3) ^B	2,56 ± 0,09 (3,4) ^a	1,266 ± 0,089 (7,2) ^a	3,18 ± 0,15 (4,7) ^b

Os resultados seguidos por letras iguais na mesma coluna, para cada analito, indicam que não houve diferença significativa em $p \leq 0,05$ segundo o teste de Kruskal-Wallis. Letra (A) maiúscula indica a cultivar com maior concentração do analito e, letras (a) minúsculas indicam as cultivares que não diferem estatisticamente entre si e com o maior valor. Letras (B) ou (C) maiúsculas indicam a cultivar com menor concentração e, letras (b) e (c) minúsculas também indicam que não diferem entre si e com o menor valor.

O ferro é um microelemento essencial que desempenha papel central nos processos metabólicos que envolvem o transporte e armazenamento de oxigênio; O Zn é citado como uma coenzima para mais de 200 enzimas; O Mn participa do metabolismo dos carboidratos e é conhecido como antioxidante; O Cu é um microelemento essencial como biocatalisador, necessário para a manutenção do sistema nervoso central e prevenção da anemia, mas sua toxicidade ainda é negligenciada, contribuindo para diversos agravos à saúde (Mehri, 2020)

As concentrações de Fe variaram entre 1,15 mg kg⁻¹ na polpa sem casca da cultivar BRS Libra a 7,03 mg kg⁻¹ na casca da cultivar Maciel. Os resultados encontrados para o Fe ficaram próximos aos reportados na literatura para casca (6,23 mg kg⁻¹) e polpa (1,70 mg kg⁻¹) de pêssego (Altundag & Tuzen, 2011).

Os microelementos Zn e Mn exibiram concentrações semelhantes nas cultivares analisadas. Os níveis de Zn variaram de 0,437 mg kg⁻¹ na polpa sem casca da cultivar Esmeralda a 2,68 mg kg⁻¹ na casca da cultivar BRS Libra. Os teores de Zn ficaram superiores aos valores reportados na literatura para polpa (0,70 a 0,77 mg kg⁻¹) e casca (0,71 a 0,88 mg kg⁻¹) de cultivares de pêssego (Mitic et al., 2019). Para o Mn a variação foi de 0,597 mg kg⁻¹ na polpa sem casca na cultivar BR-3 a 2,75 mg kg⁻¹ para a casca da cultivar Esmeralda. Os valores encontrados foram menores que as concentrações relatadas na literatura para Mn na casca (4,76 mg kg⁻¹) e polpa de pêssego (3,29 mg kg⁻¹) (Basar, 2006).

O cobre foi o microelemento essencial com menor concentração, variando de 0,225 mg kg⁻¹ na polpa sem casca da cultivar BR-3 a 2,09 mg kg⁻¹ na casca da cultivar Dourado-1. Os teores de Cu ficaram próximos aos valores apresentados por Mitic et al. (2019) para polpa (0,61 a 1,57 mg kg⁻¹) e casca (1,06 a 1,65 mg kg⁻¹) de diferentes cultivares de pêssego.

As médias dos teores de macro e microelementos essenciais (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn) nas amostras de polpa de pêssego com casca foram comparadas com os dados da literatura, sendo mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Comparação entre as concentrações médias de K, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn e Cu nas amostras de pêssego com casca das cultivares avaliadas e dados da literatura. Valores em mg kg⁻¹.

Referência	K	Mg	Ca	Fe	Zn	Mn	Cu
Presente Estudo	1966	81	41	2,5	1,3	1,2	0,9
USDA (2019)	1220	80	40	3,4	2,3	0,3	0,7
TACO (2011)	1240	40	30	2,0	1,0	0,5	0,2
Michailidis et al. (2021)	1105	50	50	0,4	2,0	0,3	0,7
Iordanescu et al. (2015)	1020	55	100	3,6	4,2	0,3	0,2
Ekholm et al. (2007)	1890	90	60	2,3	1,0	0,6	1,0

As concentrações de macro e microminerais essenciais avaliados neste estudo são compatíveis com os valores fornecidos nas tabelas de composição de alimentos (TACO, 2011; USDA, 2019) e com estudos da literatura (Ekholm, 2007; Iordanescu et al., 2015; e Michailidis et al., 2021). Dentre os macrominerais, K exibiu maior concentração, seguido de Mg e Ca. Os resultados das concentrações totais dos microelementos essenciais Cu, Fe, Mn e Zn estão de acordo para quase todos os microelementos, exceto para o Mn que apresentou concentrações superiores. Isso pode ser atribuído ao fato de serem avaliadas diversas cultivares, às quais foram submetidas a diferentes condições de solo, manejo e técnicas de pós-colheita.

O boro é um microelemento essencial para as plantas, mas que ainda não faz parte das tabelas de composição nutricional dos alimentos. Em relação à dieta humana, é considerado um elemento possivelmente essencial; porém as pesquisas ainda não identificaram sua função biológica clara. Apesar disso, sabe-se que o B tem funções importantes para manter os ossos e articulações saudáveis, influencia no metabolismo de hormônios esteroides e provavelmente desempenha um papel fundamental na conversão da vitamina D em sua forma ativa, além de permitir que o organismo aproveite os benefícios de outros minerais (Nielsen, 2008). A concentração de B variou de 2,06 mg kg⁻¹ na polpa com casca da cultivar BR-3 a 8,55 mg kg⁻¹ na casca da cultivar Maciel. Os teores de B encontrados nesse trabalho ficaram próximos aos valores relatados por Mitic et al. (2019) para polpa (1,45 a 7,2 mg kg⁻¹) e casca (4,0 a 9,8 mg kg⁻¹) de pêssego.

Os resultados para as concentrações totais dos microelementos não essenciais Al e Ba são apresentados na Tabela 13, onde é possível observar que as cascas apresentaram conteúdo maior para praticamente todas as cultivares, com diferenças estatisticamente significativas ($P \leq 0.05$) entre cultivares para cada analito, em todas as partes da fruta analisadas.

Tabela 13 – Concentrações totais de Al e Ba em amostras de polpa sem casca, polpa com casca e casca de pêssogo de diferentes cultivares obtidas por MIP OES. Resultados expressos em mg kg^{-1} ; n = 3.

Cultivar	Partes da fruta	Al	Ba
Ametista	Polpa sem casca	$0,641 \pm 0,025 (3,9)^a$	$0,537 \pm 0,041 (7,6)^b$
	Polpa com casca	$0,580 \pm 0,040 (6,8)^B$	$0,749 \pm 0,003 (0,4)^b$
	Casca	$1,96 \pm 0,01 (0,5)^B$	$1,12 \pm 0,01 (0,9)^b$
BRS Libra	Polpa sem casca	$1,25 \pm 0,01 (0,8)^A$	$0,624 \pm 0,041 (6,6)^{a,b}$
	Polpa com casca	$1,70 \pm 0,02 (1,2)^b$	$0,759 \pm 0,055 (7,2)^B$
	Casca	$6,98 \pm 0,05 (0,7)^a$	$1,98 \pm 0,19 (9,6)^A$
BR-3	Polpa sem casca	$0,664 \pm 0,041 (6,2)^a$	$0,597 \pm 0,006 (1,0)^{a,b}$
	Polpa com casca	$3,00 \pm 0,08 (2,7)^A$	$1,16 \pm 0,05 (4,3)^a$
	Casca	$3,49 \pm 0,06 (1,7)^{a,b}$	$0,900 \pm 0,001 (0,1)^B$
Dourado-1	Polpa sem casca	$0,446 \pm 0,044 (9,8)^b$	$0,892 \pm 0,087 (9,7)^a$
	Polpa com casca	$2,41 \pm 0,01 (0,4)^a$	$1,32 \pm 0,01 (0,8)^A$
	Casca	$4,71 \pm 0,12 (2,5)^a$	$1,39 \pm 0,12 (8,6)^{a,b}$
Esmeralda	Polpa sem casca	$0,607 \pm 0,026 (4,3)^{a,b}$	$0,499 \pm 0,001 (0,2)^B$
	Polpa com casca	$1,41 \pm 0,04 (2,8)^b$	$0,887 \pm 0,014 (1,6)^a$
	Casca	$2,29 \pm 0,13 (5,7)^b$	$0,937 \pm 0,069 (7,4)^b$
Jade	Polpa sem casca	$0,825 \pm 0,021 (2,5)^a$	$1,04 \pm 0,08 (7,6)^A$
	Polpa com casca	$1,46 \pm 0,08 (5,4)^b$	$0,958 \pm 0,076 (7,9)^a$
	Casca	$3,01 \pm 0,13 (4,3)^b$	$1,59 \pm 0,04 (2,5)^a$
Maciel	Polpa sem casca	$0,375 \pm 0,001 (0,3)^B$	$0,499 \pm 0,001 (0,2)^b$
	Polpa com casca	$2,05 \pm 0,03 (1,5)^a$	$0,787 \pm 0,014 (1,8)^b$
	Casca	$7,20 \pm 0,38 (5,3)^A$	$1,16 \pm 0,11 (9,5)^b$
Turmalina	Polpa sem casca	$0,534 \pm 0,001 (0,2)^b$	$0,867 \pm 0,073 (8,4)^{a,b}$
	Polpa com casca	$2,49 \pm 0,01 (0,4)^a$	$0,800 \pm 0,010 (1,2)^b$
	Casca	$4,31 \pm 0,14 (3,2)^{a,b}$	$1,47 \pm 0,14 (9,5)^b$

Os resultados seguidos por letras iguais na mesma coluna, para cada analito, indicam que não houve diferença significativa em $p \leq 0,05$ segundo o teste de Kruskal-Wallis. Letra (A) maiúscula indica a cultivar com maior concentração do analito e, letras (a) minúsculas indicam as cultivares que não diferem estatisticamente entre si e com o maior valor. Letra (B) maiúscula indica a cultivar com menor concentração e, letras (b) minúsculas também indicam que não diferem entre si e com o menor valor.

Em elevadas concentrações, o Al pode causar distúrbios neurológicos, declínio cognitivo e doença de Alzheimer. Para o Ba, a toxicidade dos compostos depende da solubilidade em água e no estômago, e alguns distúrbios, incluindo intoxicação renal, hipertensão e mau funcionamento cardíaco, podem estar associados à exposição aguda ou crônica aos sais de Ba (Nordberg et al., 2007).

Nas amostras de pêssego foram encontradas concentrações mínimas e máximas de Al na cultivar Maciel, variando de 0,375 mg kg⁻¹ na polpa sem casca a 7,20 mg kg⁻¹ na casca. Essas concentrações foram inferiores aos resultados publicados por Mitic et al. (2019) para Al na polpa (2,7 a 7,5 mg kg⁻¹) e casca (4,9 a 13,8 mg kg⁻¹) de cultivares de pêssego. Os teores mais elevados de Al em algumas cultivares podem estar associados à baixos valores de pH do solo, causados por fatores físico-químicos e mineralógicos ou por atividades humanas, que podem aumentar a solubilidade de Al no solo e, consequentemente nas plantas e frutos (Liang et al., 2019).

O Ba exibiu conteúdos variando de 0,499 mg kg⁻¹ na polpa sem casca das cultivares Esmeralda e Maciel a 1,98 mg kg⁻¹ na casca da cultivar BRS Libra. Não foram encontradas informações na literatura sobre os níveis de Ba em pêssegos, porém valores variando de 0,32 a 7,97 mg kg⁻¹ têm sido relatados em frutas nativas da região sul do Brasil (Pereira et al., 2014); 3,0 mg kg⁻¹ em morangos (Pereira et al., 2018) e; concentrações variando de 0,026 a 0,51 mg kg⁻¹ em tomates (Bonemann et al., 2021). Possivelmente, as concentrações de Ba em frutas estão associadas à presença desse elemento no solo, que se comporta como um tampão natural e pode retê-lo em maior quantidade (Pereira et al., 2018).

5.8 Bioacessibilidade dos elementos por digestão gastrointestinal *in vitro*

No presente estudo, a bioacessibilidade de Al, B, Ba, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn foi avaliada em amostras de pêssego. Porém, não foi possível avaliar a bioacessibilidade para Ca e Na, pois esses elementos estão presentes em grandes quantidades nos reagentes utilizados para simular a digestão gastrointestinal *in vitro*.

A Tabela 14 mostra os parâmetros de mérito obtidos para a determinação da fração bioacessível de analitos em amostras de pêssego. Para avaliar a exatidão,

amostras das cultivares Dourado-1 e Esmeralda foram submetidas ao método de bioacessibilidade conforme descrito na Seção 4.5.2. Para tanto, as concentrações dos analitos foram determinadas no sobrenadante (fração bioacessível) e na parte sólida (fração não bioacessível). Os resultados apresentados mostram que a soma das duas concentrações foi próxima à concentração total (CT) inicialmente obtida para cada analito, comprovando a exatidão do método.

Tabela 14 – Resultados da concentração total (CT), fração bioacessível (FB), fração não bioacessível (FNB) e balanço de massa em % (BM) em amostras de polpa com e sem casca de pêssego (Dourado-1 e Esmeralda). Valores em mg kg⁻¹ (n = 3).

Analito	Dourado-1 (Polpa com casca)				Dourado-1 (Polpa sem casca)			
	CT	FNB	FB	BM	CT	FNB	FB	BM
Al	2,41 ± 0,01	2,21 ± 0,02 (92%)	0,108 ± 0,001 (4%)	96	0,446 ± 0,044	0,207 ± 0,018 (46%)	0,171 ± 0,003 (38%)	84
B	3,64 ± 0,01	1,30 ± 0,02 (36%)	1,93 ± 0,02 (53%)	89	2,94 ± 0,19	1,23 ± 0,01 (42%)	1,78 ± 0,04 (61%)	103
Ba	1,32 ± 0,01	0,881 ± 0,053 (67%)	0,360 ± 0,001 (27%)	94	0,892 ± 0,087	0,640 ± 0,034 (72%)	0,198 ± 0,020 (22%)	94
Cu	1,46 ± 0,06	1,20 ± 0,07 (82%)	0,252 ± 0,001(17%)	99	1,05 ± 0,08	0,320 ± 0,017 (30%)	0,727 ± 0,001 (69%)	99
Fe	5,03 ± 0,01	4,33 ± 0,21 (86%)	0,432 ± 0,001(9%)	95	5,71 ± 0,12	6,22 ± 0,48 (109%)	< LD	109
K	1419 ± 15	384 ± 38 (27%)	782 ± 76 (55%)	82	1653 ± 31	360 ± 14 (22%)	1027 ± 41 (62%)	84
Mg	89 ± 3	29 ± 1 (32%)	51 ± 2 (57%)	89	84 ± 6	19 ± 1 (23%)	48 ± 4 (57%)	80
Mn	1,55 ± 0,01	0,663 ± 0,049 (43%)	0,719 ± 0,001 (46%)	89	1,39 ± 0,12	0,324 ± 0,018 (23%)	0,926 ± 0,019 (67%)	90
Zn	1,54 ± 0,02	1,10 ± 0,03 (71%)	0,486 ± 0,020 (32%)	103	1,92 ± 0,19	1,18 ± 0,12 (61%)	0,528 ± 0,037 (27%)	88
Analito	Esmeralda (Polpa com casca)				Esmeralda (Polpa sem casca)			
	CT	FNB	FB	BM	CT	FNB	FB	BM
Al	1,41 ± 0,04	1,03 ± 0,17 (73%)	0,194 ± 0,008 (14%)	87	0,607 ± 0,026	0,568 ± 0,038 (93%)	0,131 ± 0,009 (22%)	115
B	3,50 ± 0,14	1,36 ± 0,04 (39%)	1,62 ± 0,20 (46%)	85	2,62 ± 0,14	1,19 ± 0,0 (45%)	1,63 ± 0,07 (62%)	107
Ba	0,887 ± 0,014	0,727 ± 0,059 (82%)	0,191 ± 0,008 (22%)	104	0,499 ± 0,001	0,588 ± 0,031 (118%)	< LD	118
Cu	0,488 ± 0,014	0,414 ± 0,011 (84%)	< LOD	84	0,753 ± 0,009	0,663 ± 0,018 (88%)	< LD	88
Fe	1,67 ± 0,10	1,57 ± 0,07 (94%)	0,072 ± 0,001 (4%)	98	1,62 ± 0,14	1,92 ± 0,18 (119%)	< LD	119
K	2546 ± 53	379 ± 33 (15%)	2298 ± 129 (90%)	105	2086 ± 105	471 ± 21 (23%)	1836 ± 12 (88%)	111
Mg	75 ± 1	18 ± 1 (24%)	47 ± 3 (63%)	87	81 ± 6	21 ± 1 (26%)	51 ± 2 (63%)	89
Mn	1,25 ± 0,01	0,554 ± 0,023 (44%)	0,720 ± 0,001 (68%)	112	1,06 ± 0,07	0,138 ± 0,002 (14%)	0,762 ± 0,053 (73%)	87
Zn	1,24 ± 0,01	1,32 ± 0,13 (106%)	0,144 ± 0,001(12%)	118	0,437 ± 0,001	0,163 ± 0,009 (37%)	0,293 ± 0,012 (67%)	104

Recuperação: valores em porcentagem (em parênteses)

As quantidades de analitos recuperadas da fração bioacessível somada com a fração não bioacessível em relação à concentração total, variaram de 82 a 103% na polpa com casca e de 80 a 109% na polpa sem casca para a cultivar Dourado-1. Para a cultivar Esmeralda, as variações foram, de 84 a 118% para a polpa com casca e, de 87 a 119% para a polpa sem casca, comprovando assim a exatidão do método para a determinação da fração bioacessível.

Após, o método foi aplicado para a determinação da bioacessibilidade de macro e microelementos nas amostras de pêssego com casca e apenas na polpa (pêssego sem casca) das cultivares investigadas neste estudo. Os resultados obtidos para as frações bioacessíveis são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados da fração bioacessível (FB) e porcentagem da fração bioacessível (% FB) em pêssegos inteiros (pêssego com casca - PCC) e apenas na polpa (pêssego sem casca - PSC) das diferentes cultivares analisadas. Valores em mg kg⁻¹ (n = 3).

Analito		Ametista	BRS Libra	BR-3	Dourado-1	Esmeralda	Jade	Maciel	Turmalina
Al	PCC	0,144 ± 0,001 ^a (24%)	0,360 ± 0,001 ^A (21%)	< LD ^a -	0,108 ± 0,001 ^a (4%)	0,194 ± 0,008 ^a (14%)	0,036 ± 0,001 ^a (2%)	0,360 ± 0,001 ^a (18%)	< LD ^a -
	PSC	0,377 ± 0,029 ^a (59%)	0,360 ± 0,001 ^a (29%)	0,354 ± 0,015 ^a (53%)	0,171 ± 0,002 ^b (38%)	0,131 ± 0,009 ^B (22%)	0,647 ± 0,027 ^A (78%)	0,214 ± 0,004 ^{a,b} (57%)	0,144 ± 0,002 ^b (27%)
B	PCC	1,44 ± 0,01 ^{a,b} (46%)	1,38 ± 0,01 ^{a,b} (35%)	1,17 ± 0,01 ^B (57%)	1,93 ± 0,02 ^a (53%)	1,62 ± 0,20 ^{a,b} (46%)	1,70 ± 0,02 ^{a,b} (42%)	2,04 ± 0,07 ^A (41%)	1,31 ± 0,07 ^{a,b} (49%)
	PSC	1,84 ± 0,15 ^a (69%)	1,79 ± 0,03 ^a (78%)	1,10 ± 0,05 ^B (52%)	1,78 ± 0,04 ^a (61%)	1,63 ± 0,07 ^b (62%)	1,66 ± 0,01 ^b (72%)	1,65 ± 0,01 ^b (57%)	2,01 ± 0,01 ^A (79%)
Ba	PCC	0,061 ± 0,001 ^{a,b} (8%)	0,043 ± 0,001 ^{a,b} (6%)	0,342 ± 0,020 ^a (29%)	0,360 ± 0,001 ^A (27%)	0,191 ± 0,008 ^{a,b} (21%)	0,180 ± 0,001 ^{a,b} (19%)	0,167 ± 0,014 ^{a,b} (21%)	< LD ^B -
	PSC	< LD ^B -	< LD ^B -	< LD ^B -	0,198 ± 0,020 ^A (22%)	< LD ^B -	0,162 ± 0,016 ^a (16%)	< LD ^B -	< LD ^B -
Cu	PCC	< LD ^B -	< LD ^B -	0,306 ± 0,019 ^A (35%)	0,252 ± 0,001 ^a (17%)	< LD ^B -	< LD ^B -	< LD ^B -	< LD ^B -
	PSC	< LD ^B -	< LD ^B -	< LD ^B -	0,727 ± 0,008 ^A (69%)	< LD ^B -	< LD ^B -	< LD ^B -	< LD ^B -
Fe	PCC	0,360 ± 0,001 ^{a,b} (21%)	0,327 ± 0,004 ^{a,b} (12%)	0,074 ± 0,002 ^b (5%)	0,432 ± 0,001 ^a (9%)	0,072 ± 0,001 ^B (4%)	0,593 ± 0,019 ^A (23%)	0,108 ± 0,001 ^b (4%)	0,432 ± 0,001 ^a (17%)
	PSC	< LD ^A -	< LD ^A -	< LD ^A -	< LD ^A -	< LD ^A -	< LD ^A -	< LD ^A -	< LD ^A -
K	PCC	2268 ± 86 ^{a,b} (90%)	1248 ± 114 ^{a,b} (74%)	785 ± 29 ^b (55%)	782 ± 76 ^B (55%)	2282 ± 106 ^a (90%)	2390 ± 71 ^a (101%)	2484 ± 19 ^A (103%)	916 ± 65 ^b (64%)
	PSC	2270 ± 20 ^A (95%)	785 ± 13 ^B (53%)	852 ± 15 ^b (57%)	1027 ± 41 ^{ab} (62%)	1836 ± 12 ^a (88%)	849 ± 0,74 ^b (58%)	1289 ± 30 ^a (56%)	1300 ± 252 ^a (81%)

(Continuação da Tabela 15)

Analito		Ametista	BRS Libra	BR-3	Dourado-1	Esmeralda	Jade	Maciel	Turmalina
Mg	PCC	56 ± 2 ^a	77 ± 1 ^A	34 ± 3 ^B	51 ± 2 ^b	49 ± 2 ^b	52 ± 1 ^{a,b}	56 ± 2 ^a	52 ± 1 ^{a,b}
		(70%)	(95%)	(45%)	(58%)	(65%)	(64%)	(71%)	(62%)
	PSC	59 ± 1 ^a	67 ± 3 ^A	30 ± 1 ^B	48 ± 4 ^b	51 ± 2 ^b	50 ± 1 ^b	54 ± 1 ^{a,b}	56 ± 1 ^a
		(83%)	(99%)	(47%)	(56%)	(62%)	(72%)	(59%)	(62%)
Mn	PCC	1,03 ± 0,10 ^A	0,503 ± 0,001 ^b	0,720 ± 0,001 ^{a,b}	0,719 ± 0,001 ^{a,b}	0,720 ± 0,001 ^{a,b}	0,952 ± 0,059 ^a	0,720 ± 0,001 ^{a,b}	0,360 ± 0,001 ^B
		(83%)	(46%)	(57%)	(46%)	(58%)	(63%)	(69%)	(46%)
	PSC	0,510 ± 0,027 ^b	0,924 ± 0,019 ^a	0,324 ± 0,001 ^B	0,926 ± 0,019 ^A	0,762 ± 0,053 ^a	0,654 ± 0,027 ^{a,b}	0,756 ± 0,056 ^a	0,600 ± 0,019 ^b
		(79%)	(65%)	(54%)	(67%)	(72%)	(76%)	(63%)	(77%)
Zn	PCC	0,144 ± 0,001 ^{a,b}	1,01 ± 0,01 ^A	0,306 ± 0,019 ^B	0,486 ± 0,019 ^{a,b}	0,144 ± 0,001 ^{a,b}	0,376 ± 0,019 ^{a,b}	0,698 ± 0,058 ^a	0,504 ± 0,001 ^{a,b}
		(10%)	(60%)	(23%)	(32%)	(12%)	(32%)	(60%)	(54%)
	PSC	0,651 ± 0,011 ^a	1,95 ± 0,01 ^A	0,292 ± 0,010 ^b	0,528 ± 0,042 ^a	0,293 ± 0,012 ^b	0,360 ± 0,023 ^{a,b}	0,228 ± 0,018 ^B	0,336 ± 0,018 ^{ab}
		(53%)	(93%)	(32%)	(27%)	(66%)	(39%)	(24%)	(64%)

Os resultados seguidos por letras iguais na mesma linha, para cada analito, indicam que não houve diferença significativa em $p \leq 0,05$ segundo o teste de Kruskal-Wallis. Letra (A) maiúscula indica a cultivar com maior concentração do analito e, letras (a) minúsculas indicam as cultivares que não diferem estatisticamente entre si e com o maior valor. Letra (B) maiúscula indicam a cultivar com menor concentração e, letras (b) minúsculas também indicam que não diferem entre si e com o menor valor.

Dentre os minerais mostrados na Tabela 15, as maiores frações bioacessíveis foram obtidas para K, Mg, Mn e B; e as menores para Cu e Fe, sendo possível observar variações estatisticamente significativas ($P \leq 0,05$) entre as cultivares para a maioria dos analitos, nas duas partes da fruta. É importante ressaltar que, na literatura não foram encontrados até o presente momento, relatos sobre bioacessibilidade de minerais em pêssegos. Sendo assim, ao longo da discussão, os resultados serão comparados com dados publicados para outras frutas e vegetais.

O potássio foi o mineral que se destacou, com percentuais bioacessíveis na faixa de 55 a 103% na polpa com casca e de 53 a 95% na polpa sem casca, com destaque para a fruta com casca. Os resultados estão de acordo com Gomes et al. (2019), que identificaram o K como o macromineral mais bioacessível em amostras de uvas inteiras, cascas e sementes de uvas, com porcentagens variando entre 19 e 31%. De acordo com Naismith & Braschi (2008), a elevada bioacessibilidade do K em alimentos vegetais pode ser justificada pela sua elevada solubilidade no suco gástrico, constatando que 96% do K proveniente de uma dieta rica em frutas e vegetais frescos e não processados pode estar disponível para a absorção no organismo (Naismith & Braschi, 2008).

Para o Mg, a bioacessibilidade também ficou elevada, na faixa de 45 a 95% na polpa com casca e, de 47 a 99% na polpa sem casca, com médias semelhantes em ambas as partes da fruta. Na literatura, Ferreira e Tarley (2020) encontraram frações bioacessíveis de Mg acima de 70% em amostras de farinha de banana verde e, baixa correlação entre a bioacessibilidade de Mg com ácido fítico, demonstrando que este composto antinutricional não está exercendo influência negativa na bioacessibilidade do Mg. Mingroni et al. (2019) também relataram elevada bioacessibilidade para Mg em amostras de maçã, banana e mamão, na faixa de 59,5-66,3%, o que está de acordo com os valores obtidos neste estudo.

Dentre os microelementos essenciais, o Mn exibiu maiores percentuais bioacessíveis, variando de 46 a 83% na polpa com casca e, de 54 a 79% na polpa sem casca. A elevada bioacessibilidade do Mn pode estar relacionada com a maior solubilidade de seus compostos no trato gastrointestinal. Outra possibilidade é que o Mn esteja ligado a proteínas e a interação metal-proteína seja rompida no trato gastrointestinal devido à ação da pepsina e da pancreatina, que causam hidrólise de proteínas por meio da clivagem de ligações peptídicas (Hur et al., 2011).

A bioacessibilidade do Zn variou amplamente, com percentuais na faixa de 10 a 60% na polpa com casca e, de 24 a 93% na polpa sem casca. As frações bioacessíveis de Fe ficaram entre 4 e 23% na polpa com casca e, foram menores que o LD na polpa sem casca. O Cu apresentou fração bioacessível abaixo do limite de detecção em quase todas as amostras, o que pode ser atribuído principalmente às baixas concentrações totais deste elemento. Na polpa com casca, as cultivares BR-3 e Dourado-1 apresentaram percentagens bioacessíveis de Cu iguais a 35% e 17% respectivamente, e na polpa sem casca foi observado um percentual bioacessível de 69%, apenas para a cultivar Dourado-1.

No geral, os resultados são concordantes com outros trabalhos, que indicam maiores concentrações bioacessíveis para Mn, do que para Fe, Zn e Cu em frutas e vegetais. Jacobs et al. (2021) investigaram a bioacessibilidade em amostras de cascas de uvas, encontrando maior percentual bioacessível para o Mn (34,9-43,7%), seguido de Zn (13,5-19%) e Fe (< LD). Oliveira et al. (2019) avaliaram a bioacessibilidade de Mn e Fe em amostras de polpas de açaí, encontrando fração bioacessível entre 8-17% para o Mn e valores menores que o limite de detecção para o Fe. Lima et al. (2014) encontraram fração bioacessível de Cu mais elevada no suco de caju (15%), quando comparado com sua fibra (4%), o que foi justificado pela possível presença de ácido fítico na fibra de cajú, um constituinte natural de cascas, sementes e fibras insolúveis, que é capaz de quelar minerais, reduzindo sua bioacessibilidade e; Mingroni et al. (2019) obtiveram conteúdo bioacessível de Cu abaixo do LD em frutas frescas e secas, sugerindo que este analito estava presente nas frutas avaliadas numa forma química pouco absorvida pelo corpo humano.

As frações bioacessíveis de B variaram de 35 a 57% na polpa com casca e, de 52 a 79% na polpa sem casca, com percentuais mais elevados na polpa sem casca. Possivelmente, as elevadas concentrações totais e frações bioacessíveis de B se

justifiquem em função de a maior parte deste elemento ter a capacidade de ser hidrolisado em ácido bórico no trato gastrointestinal. No entanto, pouco se sabe na literatura sobre estas interações (WHO, 1996).

A porcentagem bioacessível do Al foi menor na polpa com casca, ficando na faixa de 2 a 24%, quando comparado com a polpa sem casca, que exibiu percentuais de 22 a 78%. Estudos relatam variações amplas nas concentrações bioacessíveis de Al em amostras de alimentos, com percentuais entre 3 a 33% em frutas vermelhas (Pereira et al., 2018) e, entre 0,5 a 48% em alimentos infantis (Paiva et al., 2020). As variações podem estar associadas à diversos fatores incluindo composição e características de cada amostra, influência do pH intestinal, precipitação na forma de fosfatos ou presença de fitatos e de outros compostos antinutricionais (Mehra & Baker, 2007; Cabrera-Vique & Mesías, 2013). Segundo Paiva et al. (2020), as interações das fibras alimentares e polifenóis com Al^{3+} tendem a ser mais estáveis, principalmente entre Al e celulose (Paiva et al., 2020). Isso possivelmente explica a menor fração bioacessível de Al na polpa com casca de pêssgo, já que essa matriz tende a apresentar maiores concentrações de fibras e compostos fenólicos.

As frações bioacessíveis de Ba ficaram entre 6 a 29% na polpa com casca e, abaixo do LD para quase todas as amostras de polpa sem casca, exceto para as cultivares Dourado-1 e Jade, com percentuais iguais a 22% e 16%, respectivamente. Bonemann et al. (2021) observaram concentração bioacessível abaixo do limite de detecção para o Ba em quase todas as amostras de tomates e derivados, atribuindo este fato às baixas concentrações totais de Ba. Isso também foi constatado neste estudo, onde foram detectadas baixas concentrações totais de Ba nas amostras de pêssgo avaliadas.

5.9 Conteúdo de polifenóis totais

O conteúdo de polifenóis em frutas é influenciado por vários fatores, como condições climáticas, práticas agrônômicas e as diferentes variedades. Além disso, sabe-se que os compostos fenólicos não são uniformemente distribuídos nas diferentes partes das frutas, sendo que as maiores concentrações são encontradas nas cascas (Zhao et al., 2015; Bento et al., 2020). Os teores de compostos fenólicos

totais encontrados nas diferentes partes do pêssgo avaliadas estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Conteúdo de polifenóis totais em amostras de casca, polpa sem casca e polpa com casca de pêssgo de diferentes cultivares obtidas por UV-Vis. Resultados expressos em mg equivalente de ácido gálico (GAE) por 100 g de matéria seca; n = 3.

Amostra	Casca	Polpa com casca	Polpa sem casca
Ametista	234 ± 12	125 ± 9	101 ± 1
BRS Libra	169 ± 4	125 ± 5	87 ± 3
BR-3	186 ± 11	173 ± 12	138 ± 10
Dourado-1	141 ± 6	113 ± 9	114 ± 9
Esmeralda	209 ± 6	113 ± 3	134 ± 3
Jade	179 ± 14	138 ± 2	135 ± 1
Maciel	183 ± 14	154 ± 2	116 ± 2
Turmalina	175 ± 14	148 ± 5	107 ± 2

Média ± desvio padrão

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 16, observa-se que a casca apresenta maior conteúdo de polifenóis totais (PTs) quando comparado com as demais partes da fruta, variando de 141 a 234 mg/100 g, com destaque para a cultivar Ametista. Na polpa com casca, os teores variaram de 113 e 173 mg/100 g e; na polpa sem casca, as variações foram de 87 a 138 mg/100 g, com a cultivar BR-3 apresentando maiores concentrações em ambas.

Os resultados para casca e polpa sem casca foram comparados com a literatura (Tabela 17).

Tabela 17 – Comparação entre as concentrações de PTs com dados da literatura.

Referência	Casca	Polpa sem casca
	mg GAE/100 g	
Presente estudo	141 a 234	87 a 138
Serra et al. (2020)	52 a 348	14 a 113
Saidani et al. (2017)	89 a 277	25 a 139
Stojanovic et al. (2016)	43 a 211	11 a 129
Liu et al. (2015)	82 a 164	25 a 86
Zhao et al. (2015)	46 a 127	8 a 65
Manzoor et al. (2012)	121 a 135	71 a 88

As variações nos teores de PTs estão de acordo com a literatura e são atribuídas principalmente aos tipos de cultivares e diferentes partes da fruta que foram analisadas. Estudos recentes demonstraram que 20% da concentração fitoquímica do pêssego é perdida com a retirada da casca e, também constataram que os compostos fenólicos bioativos com benefícios à saúde são encontrados principalmente na casca do pêssego, o que pode ser atribuído à sua função natural de proteção do fruto (Saidani et al., 2017; Michailidis, 2021). Além disso, Serra et al. (2020) relataram que a pigmentação da polpa também parece desempenhar um papel importante na determinação fenólica, onde observaram maiores concentrações de compostos fenólicos em cultivares de polpa vermelha, seguidos de pêssegos de polpa branca e amarela. Isso está de acordo com os teores de PTs encontrados neste trabalho, já que a cultivar BR-3, com concentrações de compostos fenólicos mais elevadas na polpa, apresenta polpa branca com pigmentos vermelhos diferindo das demais, que possuem polpa amarela.

Para verificar a influência dos polifenóis totais nas frações bioacessíveis do pêssego com casca e sem casca, foram realizadas análises de correlação a partir do coeficiente de correlação de Pearson (Figura 15). Coeficientes negativos indicam que o aumento da concentração de polifenóis está associado à uma diminuição da fração bioacessível, tendo uma relação de dependência inibidora e; coeficientes positivos indicam exatamente o contrário.

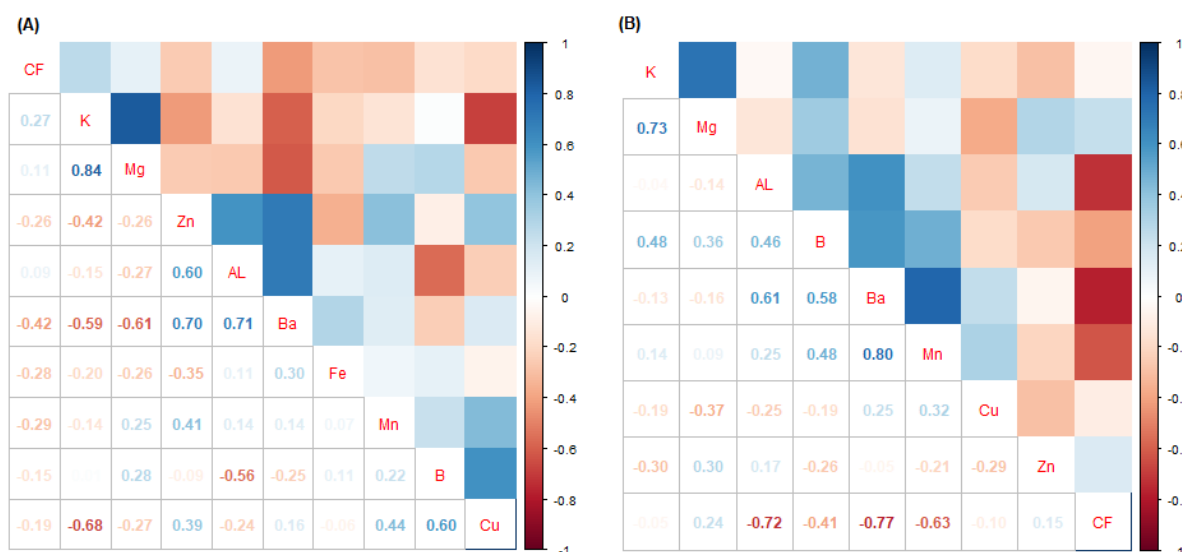


Figura 15 – Matriz de correlação entre as concentrações de polifenóis totais (PTs) e frações bioacessíveis dos analitos. Painel (A) - Polpa com casca. Painel (B) - Polpa sem casca.

Na polpa com casca (Painel A), foram identificadas correlações negativas moderadas entre PTs e Ba ($r = -0,42$), seguido de correlações fracas de PTs com Mn ($r = -0,29$), Fe ($r = -0,28$), Zn ($r = -0,26$) e Cu ($r = -0,19$). Para a polpa sem casca, observou-se correlações negativas fortes entre PTs e as frações bioacessíveis de Ba ($r = -0,77$), Al ($r = -0,72$) e Mn ($r = -0,63$), seguido de correlação moderada com B ($r = -0,41$) e fracas com os demais analitos. As correlações negativas indicam que concentrações mais elevadas de PTs estariam associadas à menores frações bioacessíveis dos elementos, com destaque para o Ba nas duas partes componentes da fruta e para o Al na polpa sem casca, o que pode ser considerado um resultado favorável, em virtude de Ba e Al serem elementos potencialmente tóxicos. Pereira *et al.* (2018), obteve forte correlação negativa entre PTs e Ba ($r = -0,88$) para a fração bioacessível em amostras de framboesas, estando de acordo com o presente estudo.

Em relação aos microelementos essenciais, as correlações negativas nas duas partes da fruta demonstraram que os compostos fenólicos estariam atuando como fatores antinutricionais para Cu, Fe, Mn e Zn na polpa com casca e para Cu e Mn na polpa sem casca, com maior ênfase para o Mn na polpa sem casca.

5.10 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de PCA é uma técnica estatística que visa reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados contendo um grande número de variáveis inter-relacionadas, com a finalidade de manter a variância máxima presente nos dados. Essa diminuição produz um novo conjunto reduzido e não correlacionado de variáveis, chamados de componentes principais. Esses componentes são então escolhidos para garantir que os primeiros retenham a maior parte da variância presente nas variáveis originais (Pereira *et al.*, 2014).

Neste estudo, inicialmente a análise de PCA foi realizada para identificar as relações entre as cultivares de pêssego com as concentrações totais dos elementos. Para a análise de PCA foram utilizados os resultados obtidos para as amostras de polpa com casca das oito cultivares avaliadas, onde observou-se que os dois componentes principais iniciais foram mais significativos (PC1: 46,7% e PC2: 21,4%), explicando 68,1% do modelo (Figura 16).

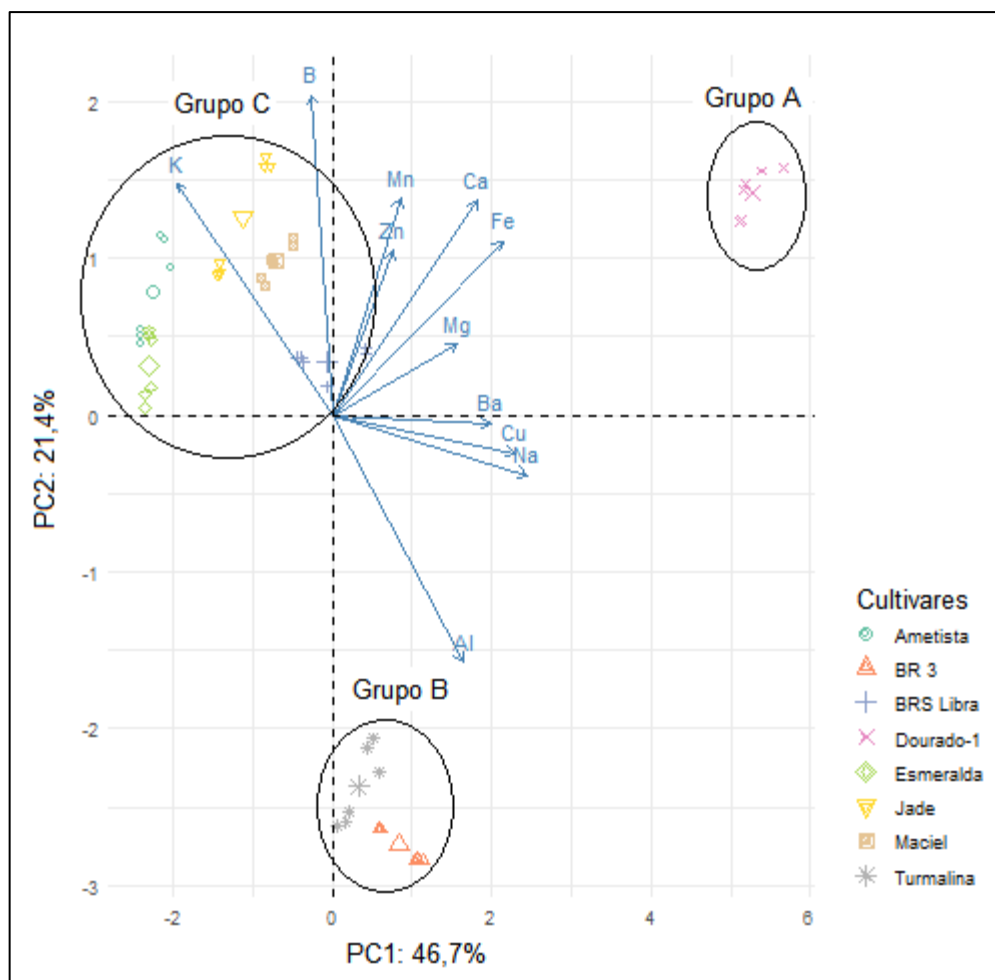


Figura 16 - Análise de componentes principais (PCA) para amostras de polpa com casca de oito cultivares de pêssgo do Sul do Brasil em um biplot: (A) cultivares Ametista, BRS Libra, BR-3, Dourado-1, Esmeralda, Jade, Maciel, Turmalina; (B) concentrações totais de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn.

Por meio do gráfico de PCA (Figura 16), é possível observar a formação de três grandes grupos, dividindo as cultivares avaliadas no Grupo A (Dourado-1), Grupo B (BR-3, Turmalina) e Grupo C (Ametista, BRS Libra, Esmeralda, Jade, Maciel). O PC1, que explicou 46,71% da variância dos dados, apresentou informações sobre os analitos Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e Zn, que estão posicionados positivamente nesta componente principal, sendo mais significativo para caracterizar as amostras de pêssgo presentes nos Grupos A e B. Isso pode estar associado ao fato das cultivares Dourado-1, BR-3 e Turmalina serem desenvolvidas nas mesmas condições climáticas, de solo e de fertilização dos pomares.

O Grupo A, representado pela cultivar Dourado-1, é caracterizado no gráfico de PCA por conter maiores concentrações de Ca, Fe, Mg, Mn e Zn. As características diferenciadas do Grupo A podem estar associadas às propriedades genéticas da cultivar Dourado-1, que é capaz de se desenvolver muito bem tanto em regiões de clima quente quanto em clima frio, com frutos voltados ao consumo de mesa (Raseira et al., 2014).

O Grupo B, constituído pelas cultivares BR-3 e Turmalina, é fortemente caracterizado por apresentar maior concentração de Al, mas também se destaca por altas concentrações de Na, Cu e Ba em suas amostras. A cultivar BR-3 possui polpa branca e se caracteriza como pêssago de mesa, enquanto a cultivar Turmalina possui polpa amarela, e sua produção é destinada à industrialização. Assim, as semelhanças entre os teores de elementos encontrados estão mais relacionadas às condições de plantio, solo e clima, por serem oriundos de um mesmo pomar, do que em relação à espécie de cada cultivar.

O Grupo C inclui as cultivares Ametista, BRS Libra, Esmeralda, Jade e Maciel, e apresenta maiores concentrações de K e B. As cultivares deste grupo são caracterizadas como pêssagos de polpa e casca amarela, com textura firme, voltadas para a industrialização, porém observa-se que a amostra BRS Libra está posicionada mais no centro e com menor ênfase em suas características. Os diferenciais da BRS Libra são o ciclo de maturação precoce, com colheita no início de outubro, enquanto as demais cultivares desse grupo são de maturação tardia, com colheita no final de dezembro.

A análise multivariada também foi utilizada (Figura 17) para identificar relações entre as cultivares de pêssago com as frações bioacessíveis dos elementos, juntamente com os teores de compostos fenólicos totais, para a polpa com casca (Painel A) e polpa sem casca (Painel B). Em ambas as análises, observou-se que os componentes principais iniciais foram mais significativos, explicando 57,7% do modelo para a fração bioacessível na polpa com casca e 61,9% para a fração bioacessível na polpa sem casca.

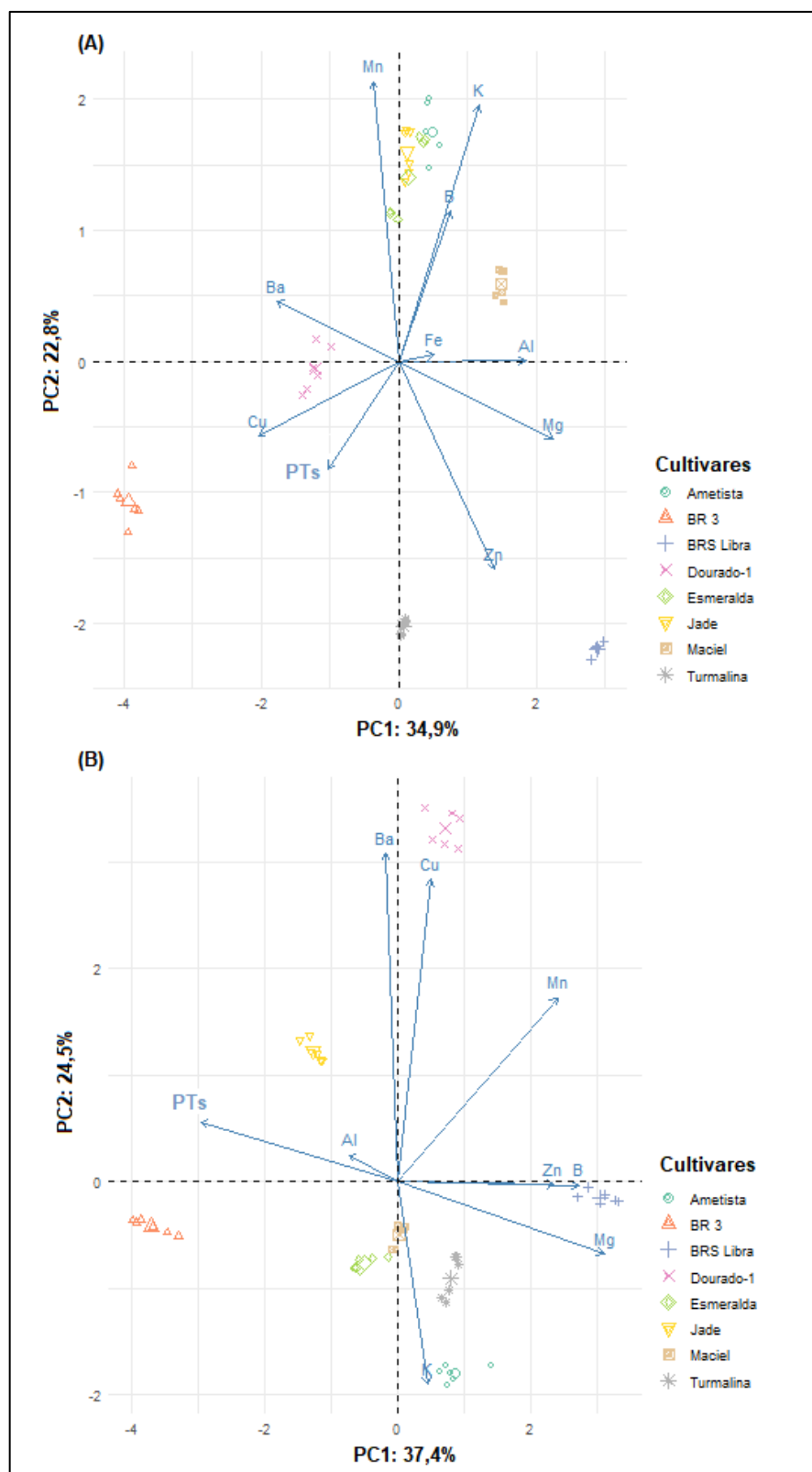


Figura 17 - Análise de componentes principais em um biplot entre cultivares (Ametista, BRS Libra, BR-3, Dourado-1, Esmeralda, Jade, Maciel, Turmalina) e frações bioacessíveis: Painei A - Polpa com casca (Al, B, Ba, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Zn e PTs); Painei B – Polpa sem casca (Al, B, Ba, Cu, K, Mg, Mn, Zn e PTs).

Na Figura 17, observa-se que a formação dos grupos não tem mais a mesma clareza que os grupos apresentados para concentração total (Figura 16), onde percebe-se uma separação mais nítida entre as cultivares. Na análise de PCA para a polpa com casca (Painel A) ainda há certa semelhança no agrupamento entre as cultivares Ametista, Esmeralda e Jade em relação às concentrações bioacessíveis, com possível influência das concentrações combinadas de B, K e Mn. Porém, comparando as análises de PCA para a polpa com casca e polpa sem casca em relação ao agrupamento de cultivares identificado na polpa com casca, observa-se que apenas a cultivar Ametista permanece correlacionada com a maior fração bioacessível K na polpa sem casca. Também é possível correlacionar a cultivar BRS Libra com as maiores frações bioacessíveis obtidas para o Mg e Zn na polpa com casca e na polpa sem casca e, em relação aos compostos fenólicos percebe-se uma maior presença de PTs na cultivar BR-3 em ambas as partes da fruta.

Dessa forma, é possível constatar que, após serem submetidas à análise de bioacessibilidade, as características que se destacam nas amostras não estão mais tão relacionadas à sua origem, mas sim à forma como cada elemento investigado se liga aos compostos orgânicos da fruta. Entretanto, seria necessário realizar análises mais detalhadas, incluindo outros compostos antinutricionais presentes no pêssego além dos polifenóis totais, para uma avaliação mais completa da interação entre os elementos investigados e os compostos orgânicos componentes de cada parte do fruto.

5.11 Contribuição para o valor nutricional e ingestão tolerável de elementos

Para avaliar a contribuição ao valor nutricional dos elementos essenciais em cultivares de pêssego, foram realizados os cálculos de contribuição (%) à ingestão diária recomendada (IDR) para adultos, considerando as médias das concentrações totais e das frações bioacessíveis na fruta com casca e sem casca para K, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn e Cu (Tabela 18). Neste estudo, foi considerada uma quantidade de 100 g de fruta, pois o valor diário total de 400 g de frutas e vegetais recomendado pela FAO/OMS provavelmente será distribuído entre o consumo de outras frutas e hortaliças (FAO, 2021). Os cálculos foram realizados considerando o IDR de K (4700

mg), Ca (1000 mg), Mg (260 mg), Fe (14 mg), Zn (7 mg), Mn (2,3 mg) e Cu (0,9 mg) para adultos (ANVISA, 2005).

Tabela 18 – Contribuição do consumo de pêssegos para a IDR (%) dos elementos, considerando uma porção diária de 100 g de fruta.

Analito	IDR mg dia ⁻¹	Pêssego com casca		Pêssego sem casca	
		Total	FB	Total	FB
K	4700	4,2	3,7	3,9	2,7
Ca	1000	0,41	-	0,41	-
Mg	260	3,1	2,0	3,0	2,0
Fe	14	1,8	0,20	1,6	-
Zn	7	1,9	0,65	1,6	0,8
Mn	2,3	5,2	3,4	4,3	3,0
Cu	0,9	10	0,89	6,4	1,00

Considerando as médias das concentrações totais, Cu foi o elemento que exibiu maior contribuição à IDR na polpa com casca (10%) e na polpa sem casca (6,4%), enquanto o Ca mostra a menor contribuição (< 1%). Para as frações bioacessíveis, as contribuições das amostras de polpa com casca e sem casca ficaram inferiores a 4% da IDR, para todos os elementos nas duas partes da fruta. Com os resultados apresentados na Tabela 18 é possível constatar que a fruta com casca tende a apresentar uma contribuição um pouco maior à IDR, quando comparada com a fruta sem casca, entretanto as concentrações totais e bioacessíveis dos elementos essenciais investigados encontram-se abaixo do IDR, exigindo o consumo de outras frutas e hortaliças durante o dia para auxiliar na suplementação nutricional.

Para B, não há dieta recomendada, mas a Organização Mundial da Saúde estima que uma faixa aceitável e segura de ingestão para adultos é de 1-13 mg por dia (WHO, 1996). Assim, considerando a ingestão diária de 100 g de pêssego, a quantidade máxima de B ingerida, incluindo a concentração total e fração bioacessível deste analito, seria inferior a 1 mg por dia, não representando risco associado ao seu consumo nas amostras analisadas.

Ao avaliar os riscos relacionados aos elementos Al e Ba encontrados na concentração total e na fração bioacessível, a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) foi considerada para estes elementos, sendo $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal por semana para Al e $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal por semana para Ba (EFSA, 2008; SCHER, 2012). Esses valores foram convertidos para a ingestão diária de $0,143 \text{ mg kg}^{-1}$ de Al e $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ba. Assim, considerando um adulto de 60 kg e um consumo de uma porção de 100 g de pêssego, as concentrações máximas totais e bioacessíveis encontradas não excederam os limites recomendados para Al e Ba.

Com os resultados obtidos relativos à contribuição ao valor nutricional e ao consumo tolerável dos analitos investigados, reafirma-se as considerações de Souza et al. (2018), destacando a importância de uma avaliação da contribuição nutricional incluindo o conteúdo total e bioacessível, para estimar os riscos ou benefícios relacionados à ingestão de alimentos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foram avaliados a concentração total e a fração bioacessível dos analitos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn, bem como a relação do conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade em pêssegos de diferentes cultivares da região Sul do Brasil.

O método desenvolvido utilizando a decomposição com ácido diluído em sistema de refluxo comprovou ser adequado para a determinação da concentração total e da fração bioacessível dos analitos em amostras de pêssego. Os resultados foram satisfatórios e o método mostrou boa exatidão, atestada pela análise de material de referência certificado, análise do CRM juntamente com amostra, teste de adição do analito e, balanço de massa para a bioacessibilidade.

Os resultados obtidos forneceram dados importantes sobre o teor de minerais em pêssegos e sobre as frações bioacessíveis de alguns analitos, que realmente contribuem para a nutrição humana. Para as partes componentes do fruto, K é o macroelemento com maior concentração total, enquanto Al, B e Fe são os microelementos mais abundantes em quase todas amostras. Os elementos investigados e os compostos fenólicos totais estão mais presentes na casca do que nas polpas, com exceção para o K, o que também foi relatado em trabalhos anteriores. Isso sugere que a remoção das cascas de pêssegos pode induzir a perdas de nutrientes e por causa disso a ingestão da fruta juntamente com suas cascas pode ter maiores benefícios nutricionais.

Através dos estudos de bioacessibilidade foi possível observar que K, Mg e Mn foram os elementos essenciais com maiores frações bioacessíveis, com destaque para o K com contribuição maior que 50% nas duas partes investigadas da fruta. Os microelementos essenciais Cu e Fe apresentaram as menores bioacessibilidades, ficando abaixo do LD para a maioria das cultivares avaliadas nas partes componentes do pêssego.

O uso da análise multivariada de PCA revelou que, embora existam diferenças estatisticamente significativas entre cultivares, foi possível identificar a formação de grupos distintos em relação à concentração total dos elementos, o que pode estar relacionada à origem de cada cultivar, incluindo características genéticas, período de maturação, condições do solo e manejo do pomar. Para a bioacessibilidade, a análise de PCA mostrou que a forma como cada elemento pode ser vinculado aos compostos

orgânicos presentes na fruta pode ter maior influência do que a origem da cultivar, o que foi confirmado pelas correlações negativas obtidas através da análise de Pearson, para polifenóis e frações bioacessíveis, com maior ênfase para Ba, Al e Mn na polpa sem casca.

Em relação à ingestão tolerável para Al, B e Ba, os resultados mostraram que as concentrações máximas totais e bioacessíveis encontradas para o pêssego com casca e sem casca não ultrapassaram os limites recomendados e; a avaliação da contribuição para o valor nutricional dos elementos essenciais Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn mostrou que as concentrações totais e frações bioacessíveis estavam abaixo do IDR, indicando que é necessário consumir outras frutas e vegetais para atender às necessidades nutricionais diárias para uma alimentação saudável.

REFERÊNCIAS

- AGILENT TECHNOLOGIES. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) - Application eHandbook. 167 p., 2016.
- ALINA, O.; ALEXA, E.; RADULOV, I.; COSTEA, A.; DOBREI, A. Minerals and Amino Acids in Peach (*Prunus Persica* L) cultivars and Hybrids Belonging to World Germoplasm Collection in the Conditions of West Romania. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 6, p. 145-150, 2015.
- ALSHAMMARY, S. F.; AL-HORAYESS, O. S. Appraisal of mineral and heavy metal contents in peach and grape grown at some major agricultural companies in Saudi Arabia. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 1515-1522, 2013.
- ALTUNDAG, H.; TUZEN, M. Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 2800-2807, 2011.
- ALVES, M. M.; MEDINA, A. L.; PINTO, A. M. T.; ANTUNES, A. C. N.; FILHO, P. J. S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Evaluation of the concentration of Cu, Zn, Pb and Cr in different fish species from the São Gonçalo Channel in Pelotas-RS, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 2, p. 285-296, 2018.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005: **“Regulamento técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais”**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d6077b> Acesso em: 31 out. 2021.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, p. 638-643, 1997.
- BARRETO, C. F.; NAVROSKI, R.; ZANDONA, R. R.; DE MELOO, R. F.; MALGARIM, M. B.; MELLO-FARIAS, P. C. Effect of Chemical thinning using 6-benzyladenine (BA) on Maciel peach (*Prunus pérsica* L.). **Australian Journal of Crop Science**, v. 6, n. 12, p. 980-984, 2018.
- BASAR, H. Elemental composition of various peach cultivars. **Scientia Horticulturae**, v. 107, p. 259-263, 2006.
- BENTO, C.; GONÇALVES, A. C.; SILVA, B; SILVA, L. R. Peach (*Prunus Persica*): Phytochemicals and Health Benefits. **Food Reviews International**, p. 1-32, 2020.
- BERENGUEL, O.; PESSÔA, G. S.; ARRUDA, M. A. Z. Total content and *in vitro* bioaccessibility of tellurium in Brazil nuts. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 48, p. 46-51, 2018.
- BIZZI, C. A.; FLORES, E. L. M.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L.; MORTARI, S. R. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric

acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 332-338, 2014.

BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; GARCIA, E. E.; NÓBREGA, J. A. Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 193-196, 2011.

BOHN, T.; McDOUGALL, G. J.; ALEGRÍA, A.; ALMINGER, M.; ARRIGONI, E.; AURA, A.M.; BRITO, C.; CILLA, A.; EI, S. N.; KARAKAYA, S., MARTÍNEZ-CUESTA, M. C.; SANTOS, C. N. Mind the gap-deficits in our knowledge of aspects impacting the bioavailability of phytochemicals and their metabolites a position paper focusing on carotenoids and polyphenols. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 59, n. 7, p. 1307-1323, 2015.

BONEMANN, D.H.; LUCKOW, A. C. B.; PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; CADORE, S.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in tomatoes and their derivatives by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 96, p. 103716, 2021.

BRAMONT, W. B.; LEAL, I. L.; UMSZA-GUEZ, M. A.; GUEDES, A. da S.; ALVES, S. C. de O.; REIS, J. H. de O.; BARBOSA, J. D. V.; MACHADO, B. A. S. Comparação da composição centesimal, mineral e fitoquímica de polpas e cascas de dez diferentes frutas. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4 2018.

BRESSY, F. C.; BRITO, G. B.; BARBOSA, I. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 145-149, 2013.

BRODKORB, A.; EGGER, L.; ALMINGER, M.; ALVITO, P.; ASSUNÇÃO, R.; BALLANCE, S.; BOHR, T.; BOURLIEU-LACANAL, C.; BOUTROU, R.; CARRIÈRE, F.; CLEMENTE, A.; CORREDIG, M.; DUPONT, D.; DUFOUR, C.; EDWARDS, C.; GOLDING, M.; KARAKAYA, S.; KIRKHUS, B.; LE FEUNTEUN, S.; LESMES, U.; MACIERZANKA, A.; MACKIE, A. R.; MARTINS, C.; MARZE, S.; McClements, D. J.; MÉNARD, O.; MINEKUS, M.; PORTMANN, R.; SANTOS, C. N.; SOUCHON, I.; SINGH, R. P.; VEGARUD, G. E.; WICKHAM, M. S. J.; WEITSCHIES, W.; RECIO, I. INFOGEST static *in vitro* simulation of gastrointestinal food digestion. **Nature Protocols**, v. 14, n. 4, p. 991-1014, 2019.

CABRERA-VIQUE, C.; MESÍAS, M. Content and bioaccessibility of aluminum in duplicate diets from Southern Spain. **Journal Food Science**, v. 78, p. 1307-1312, 2013.

CARDOSO, C.; AFONSO, C.; LOURENÇO, H.; COSTA, S.; NUNES, M. L. Bioaccessibility assessment methodologies and their consequences for the risk-benefit evaluation of food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 41, n. 1, p. 5-23, 2015.

CASTRO, J. T.; SANTOS, E. C.; SANTOS, W. P. C.; COSTA, L. M.; KORN, M.; NÓGREGA, J. A.; KORN, M. G. A. A critical evaluation of digestion procedures of coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 78, p. 1378-1382, 2009.

CHALYAVI, N.; DOIDGE, P. S.; MORRISON, R. J. S.; PARTRIDGE, G. B. Fundamental studies of an atmospheric-pressure microwave plasma sustained in nitrogen for atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 1988-2002, 2017.

CÓRDOVA, K. R. V.; GAMA, T. M. M. T. B.; WINTER, C. M. G.; NETO, G. K.; FREITAS, R. J. S. Características físico-químicas da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* Flavicarpa Degener) obtidas por secagem. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 23, n. 2, p. 221-230, 2005.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de Nutrientes**. 5. Ed. Barueri-SP: editora Manole, 2016. 1443p.

DEL, R. D.; RODRIGUEZ-MATEO, A.; SPENCER, J. P. E.; TOGNOLINI, M.; BORGES, G.; CROZIER, A. Dietary (poly)phenolics in Human Health: Structures, Bioavailability and Evidence of Protective Effects against Chronic Diseases. **Antioxid Redox Signal**, v. 18, n. 14, p. 1818-1892, 2012.

DINIZ, L. M. N.; CARRASCO, T. S.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S.; NUNES, A. M. Use of MIP OES and F AAS/AES for determination of Ca, Li, Na and Mg in Brazilian cream cheese. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 711-718, 2017.

DIAS, N.S.; BLANCO, F.F.; SOUZA, E.R.; FERREIRA, J.F.S.; NETO, O.N.S.; QUEIROZ, I.S.R. Efeitos dos sais na planta e tolerância das culturas à salinidade. In: GHEYI, H. R. **Manejo da salinidade na agricultura: Estudos Básicos e aplicados** (2. ed.). INCTSal: Fortaleza, CE (capítulo 11), p. 151-162, 2016.

EÇA, G. F.; BRITO, G. B.; BARBOSA, I. S.; KORN, M. G. A.; HATJE, V. Microwave-assisted acid digestion procedure for trace elements determination in Polychaete *Chaetopterus variopedatus*. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 1047-1061, 2014.

EFSA – European Food Safety Authority. Safety of aluminium from dietary intake. Scientific opinion of the panel on food additives, flavourings, processing and food contact materials. **European Food Safety Authorit Journal**, v. 754, p. 1-34, 2008.

EKHOLM, P.; REINIVUO, H.; MATTILA, P.; PAKKALA, H.; KOPONEN, J.; HAPPONEN, A.; HELLSTRÖM, J.; OVASKAINEN, M. Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 487-495, 2007.

EMBRAPA – **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pesseg/PessegodeMesaRegiaoSerraGaucha/expediente.htm>>. Acesso: 08 de jan. 2020.

FACHINELLO, J. C.; PASA, M. S.; SCHMTIZ, J. D.; BETEMPS, D. L. Situação e perspectivas da Fruticultura de clima temperado no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal – SP, v. especial, p. 109-120, 2011.

FALLER, A. L. K. & FIALHO, E. Disponibilidade de polifenóis em frutas e hortaliças consumidas no Brasil. **Revista Saúde Pública**, v. 43, p. 211-218, 2009.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Fruit and vegetables – your dietary Essentials**. The International Year of Fruits and Vegetables, 2021. background paper. Rome. Disponível em: <https://www.fao.org/documents/card/en/c/cb2395en/> Acesso: 23 de nov. 2021.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Food and Agriculture Data**. FAOSTAT, 2019. Disponível em <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QA/visualize>> Acesso em 12 out. 2021. FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral das plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2006. 432 p.

FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral das plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2006. 432 p.

FERREIRA, M. P.; TARLEY, C. R. T. Assessment of *in vitro* bioaccessibility of macrominerals and trace elements in green banana flour. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 92, p. 103586, 2020.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA, L. O. B.; de SANTANA, F. A.; JUNIOR, M. M. S.; MATOS, G. D.; dos SANTOS, W. N. L. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 307-310, 2013.

FONT I FORCADA, C; GRADZIEL, T. M.; GOGORCENA, Y.; MORENO, M. Á. Phenotypic diversity among local Spanish and foreign peach and nectarine [*Prunus pérsica* (L.) Batsch]. **Euphytica: Netherlands Journal of Plant Breeding**, v. 197, n. 2, p. 261-277, 2014.

FREIRE, C. J. S.; MAGNANI, M. Adubação e correção do solo. In: RASEIRA, M. do C. B; PEREIRA, J. F. M.; CARVALHO, F. L. C. **Pessegueiro**. Brasília, DF: Embrapa. Cap. 11, p. 271, 2014.

GOMES, T. M.; TOALDO, I. M.; HAAS, I. C. S.; BURIN, V. M.; CALIARI, V.; LUNA, A. S.; GOIS, J. S.; BORDIGNON-LUIZ M. T. Differential contribution of grape peel, pulp and seed to bioaccessibility of micronutrients and major polyphenolic compounds of red and white grapes through simulated human digestion. **Journal of Functional Food**, v. 52, p. 699-708, 2019.

GONÇALVES, T. O.; FILBIDO, G. S.; PINHEIRO, A. P. O.; PIERETI, P. D. P.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, A. P. *In vitro* bioaccessibility of the Cu, Fe, Mn and Zn in the baru almond and bocaiúva pulp and, macronutrients characterization. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 86, p. 103356, 2020.

GONÇALVES, M. A. L.; COCCO, C.; VIGNOLO, G. K.; PICOLOTTO, L.; ANTUNES, L. E. C. Efeito da intensidade de poda na produção e qualidade de frutos de pessegueiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, p. 742-747, 2014.

GONDIM, J. A. M.; MOURA, M. F. V.; DANTAS, A. S.; MEDEIROS, R. L. S.; SANTOS, K. M. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 825-827, 2005.

GOUVEIA, S. T.; SILVA, F.V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 269-275, 2001.

HUR, S.J.; LIM, B.O.; DECKER, E.A.; McCLEMENTS, D.J. *In vitro* human digestion models for food application. **Food Chemistry**, v. 125, p.1-12, 2011.

IAL – Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. Ed. São Paulo, 2008. 1020 p.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Sidra – Censo Agropecuário 2020**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6956>> Acesso em: 03 jun. 2021.

IGNAT, I.; VOLF, I.; POPA, V. I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1821-1835, 2011.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008, 2016, rev. 5, 31 p.

IORDANESCU, O. A.; ALEXA, E.; RADULOV, I.; COSTEA, A.; DOBREI, A.; DOBREI, A. Minerals and amino acids in Peach (*Prunus persica* L.) cultivars and hybrids belonging to world germoplasm collection in the conditions of west Romania. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 6, p. 145-150, 2015.

JACOBS, B.; BONEMANN, D. H.; PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; LUCKOW, A. C. B.; LISBOA, M. T.; RIBEIRO, A. S.; CADORE, S.; NUNES, A. M. Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de metais em amostras de casca de uva de cultivares tannat e cabernet sauvignon por MIP OES. **Química Nova**, v. 44, n. 5, p. 547-552, 2021.

JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. **Microwave induced plasma analytical spectrometry**. Royal Society of Chemistry, 2010, 264 p.

JOVANÍ, M.; BARBERÁ, R.; FARRÉ, R.; AGUILERA, E. A. Calcium, iron, and zinc uptake from digests of infant formulas by caco-2 cells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3480-3485, 2001.

JÚNIOR, A. de F. S.; MATOS, R. A.; ANDRADE, E. M. J.; SANTOS, W. N. L.; MAGALHÃES, H. I. F.; COSTA, F. do N.; KORN, M. G. A. Multielement determination

of macro and micro contents in medicinal plants and phytomedicines from Brazil by ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v 28, n. 2, p. 376-384, 2017.

KORN, M. G. A.; MORTE, E. S. B.; SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES A. P.; WELZ, B.; SANTOS, W. P. C.; SANTOS, E. B. G. N.; KORN, M. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods – A Review. **Applied Spectroscopy Review**, v. 43, p. 67-92, 2008.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. 572p.

LEÃO, P. R. P.; MEDINA, A. L.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Decomposição de amostras de cerveja com sistema de refluxo para determinação monoelementar por FAAS/AES e determinação multielementar por MIP OES. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, p. 01-11, 2018.

LIANG, J.; LIANG, X.; CAO, P.; WANG, X.; CAO, P.; MA N.; LI. NING; XU, H. A Preliminary Investigation of Naturally Occurring Aluminum in Grains, Vegetables, and Fruits from Some Areas of China and Dietary Intake Assessment. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 3, p. 701-710, 2019.

LIMA, A.C.S.; SOARES, D. J.; SILVA, L.M.R.; FIGUEIREDO, R.W.; SOUSA; P.H.M.; MENEZES, E.A. (2014). *In vitro* bioaccessibility of copper, iron, zinc and antioxidant compounds of whole cashew apple juice and cashew apple fibre (*Anacardium occidentale* L.) following simulated gastro-intestinal digestion. **Food Chemistry**, v. 161, p. 142-147, 2014.

LIU, H.; CAO, J.; JIANG, W. Evaluation and comparison of vitamin C, phenolic compounds, antioxidant properties and metal chelating activity of pulp and peel from selected peach cultivars. **LWT- Food Science and Technology**, v. 30, p. 1-7, 2015.

MADAIL, J. C. M. Economia do pêssego no Brasil. In: RASEIRA, M. do C. B; PEREIRA, J. F. M.; CARVALHO, F. L. C. **Pessegueiro**. Brasília, DF: Embrapa, Cap. 28, p. 688-690, 2014.

MANZOOR, M.; ANWAR, F.; MAHMOOD, Z.; RASHID, U.; ASHRAF, M. Variation in minerals, phenolics and antioxidant activity of peel and pulp of different varieties of peach (*Prunus persical* L.) fruit from Pakistan. **Molecules**, v. 17, p. 6491-6506, 2012.

MARQUES, A.; CHICAYBAM, G.; ARAUJO, M. T.; MAGALHÃES, L. R. T.; SABAA-SRUR, A. U. O. Composição centesimal e de minerais de casca e polpa de manga (*Mangifera indica* L.) CV. Tommy Atkins¹. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 4, p. 1206-1210, 2010.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 3. Ed London: Elsevier, 2012. 643p.

MD NOH M. F.; GUNASEGAVAN, R. D.; KHALID, N. M.; BALASUBRAMANIAM, V.; MUSTAR, S.; RASHED, A. A. Recent Techniques in Nutrient Analysis for Food Composition Database: a review. **Molecules**, v. 25, p. 1-45, 2020.

MEHRA, A; BAKER, C.L. Leaching and bioavailability of aluminum, copper and manganese from tea (*Camellia sinensis*). **Food Chemistry**, v. 100, p. 1456-1463, 2007.

MEHRI, A. Trace elements in human nutrition (II) – An update – a review. **International Journal of Preventive Medicine**, v. 11, n. 2, 2020.

MICHAILIDIS, M.; KARAGIANNIS, E.; NASIOPOULOU, E; SKODRA, C; MOLASSIOTIS, A; TANOU, G. "Peach, Apple, and Pear Fruit Quality: To Peel or Not to Peel?" **Horticulturae**, v. 7, p. 1-15, 2021.

MIHAYLOVA, D.; POPOVA, A.; DESSEVA, I.; PETKOVA, N.; STOYANOVA, M.; VRANCHEVA, R; SLAVOV, A.; SLAVCHEV, A.; LANTE, A. Comparative Study of Early-and Mid-Ripening Peach (*Prunus persica* L.) Varieties: Biological Activity, Macro-, and Micro- Nutrient Profile. **Foods**, v.10, p. 1-18, 2021.

MINEKUS, M.; ALMINGER, M.; ALVITO, P.; BALLANCE, S.; BOHN, T.; BOURLIE, C.; CARRRIÈRE, F.; BOUTROU, R.; CORREDIG, M.; DUPONT, D.; DUFOUR, C.; EGGER, L.; GOLDING, M.; KARAKAYA, S.; KIRKHUS, B.; LE FEUNTEUN, S.; LESMES, U.; MARCIERZANKA, A.; MACKIE, A.; MARZE, S.; MCCLEMENTS, D.J.; MÉNARD, O.; RECIO, I.; SANTOS C.N.; SINGH, R.P.; VEGARUD, G.E.; WICKHAM, M.S.J.; WEITSCHIES, W.; BRODKORB, A. A Standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. **Food & Function**, v. 5, p. 1113-1124, 2014.

MINGRONI, T.T.; HAMADA, J.; XAVIER, A.D.S.; CAVALCANTE, C.; NASCIMENTO, A. N. (2019). *In vitro* Evaluation of Ca, Cu, and Mg bioaccessibility in fresh and dried fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 108-115, 2019.

MITIC, S.; STOJANOVIC, B.; TOSIC, S.; PAVLOVIC, A.; KOSTIC, D.; MITIC, M. Comparative study on minerals in peel and pulp of peach (*Prunus persica* L.) fruit. **Chimie-Bucharest**, v. 70, n. 6, p. 2281-2285, 2019.

MITIÉ, S. S.; OBRADOVIÉ, M. V.; MITIÉ, M. N.; KOSTIÉ, D. A.; PAVLOVIÉ, A. N.; TOSIÉ, S. B.; STOJKOVIÉ, M. D. Elemental composition of various sour Cherry and Table Grape cultivars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method (ICP-OES). **Food Analytical Methods**, v. 5, p. 279-286, 2012.

MÜLLER, A.; POZEBON, D.; DRESSLER, V. L. Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 2113-2131, 2020.

NAISMITH, D.J.; BRASCHI, A. An investigation into the bioaccessibility of potassium in unprocessed fruits and vegetables. **International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics**, v. 59, n. 5, p. 438-450, 2008.

NEMATİ, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R. B.; SOBHAZADEH, E.; LOW, K. H. Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 453-459, 2010.

NIELSEN, F. H. Is boron nutritionally relevant? **Nutrition Reviews**, v. 66, p. 183-191, 2008.

NORATTO, G.; PORTER, W.; BYRNE, D.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Polyphenolics from peach (*Prunus persica* var. Rich Lady) inhibit tumor growth and metastasis of MDA-MB-435 breast cancer cells in vivo. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 25, n. 7, p. 796-800, 2014.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B.A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L.T. **Handbook on the Toxicology of Metals** (3. ed.). Amsterdam: Academic Press/Elsevier, 2007.

OLIVEIRA, S. R.; CHACÓN-MADRID, K.; ARRUDA, M. A. Z. *In vitro* gastrointestinal digestion to evaluate the total, bioaccessible and bioavailable concentrations of iron and manganese in açai (*Euterpe oleracea* Mart.) pulps. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 53, p. 27-33, 2019.

OLIVEIRA, R.M.; ANTUNES, A. C. N.; VIEIRA, M. A.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS. **Microchemical Journal**, n. 124, p. 402-409, 2016.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 174-182, 2003.

ORESTE, E. Q.; SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; LISBOA M. T. L.; CIDADE, M. J. A.; VIEIRA, M. A.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of Ca, Cu, Fe, K, and Na in milk powder samples by ICP-OES. **Food Analytical Methods**, n. 9, p. 777-784, 2016.

ORESTE, E. Q.; DE JESUS, A.; DE OLIVEIRA, R. M.; DA SILVA, M. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. New design of cold finger for sample preparation in open system: determination of Hg in biological samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, v.109, p. 5-9, 2013.

OZKANLAR, S.; AKCAY, F. Antioxidant Vitamins in Atherosclerosis-animal Experiments and Clinical Studies. **Advances in Clinical and Experimental Medicine**, v. 21, n. 1, p. 115-123, 2012.

PAIVA, E. L.; MEDEIROS, C.; FIORAVANTI, M. I. A.; MILANI, R. F.; MORGANO, M. A.; PALLONE, J. A. L. ;ARISSETO-BRAGOTTO, A. P. Aluminium in infant foods: Total content, effect of *in vitro* digestion on bioaccessible fraction and preliminary exposure assessment. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 90, p. 103493, 2020.

PEREIRA, A.M.; BONEMANN, D.H.; SCHERDIEN, S.H.; ÁVILA, B.P.; ANTUNES, I.F.; RIBEIRO, A.S.; GULARTE, M.A. Evaluation of total and bioaccessible concentration

of minerals in creole beans. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 94, p. 1-9, 2020.

PEREIRA, C. C.; SILVA, E. N.; SOUZA, A. O.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CADORE, S. Evaluation of the bioaccessibility of minerals from blackberries, raspberries, blueberries and strawberries. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 73-78, 2018.

PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of the use of a reflux system for sample preparation of processed fruit juices and subsequent determination of Cr, Cu, K, Mg, Na, Pb and Zn by atomic spectrometry techniques. **Food Chemistry**, v. 240, n.1, p. 959-964, 2017.

PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; ORESTE, E. Q.; CIDADE, M. J. A.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. V. Acid decomposition of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) using a reflux system for the evaluation of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb and Zn contents by atomic spectrometric techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, n. 27, p. 685-693, 2016.

PEREIRA, M. C.; BOSCHETTI, W.; RAMPAZZO, R.; CELSO, P. G.; HERTZ, P. F.; RIOS, A. O. R.; VIZZOTTO, M. FLORES, S. H. Mineral characterization of native fruits from the southern region of Brazil. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 2, p. 258-266, 2014.

PINTO, A. M. T. P.; BOEIRA, A. C. S.; LISBOA, M. T.; MEDINA, A. M.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Development of an analytical method for the determination of metals in chicken breast by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2395-2403, 2019.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing - Version 4.1.1, Vienna, Austria, 2021. Disponível em: <http://www.r-project.org/index.html>

RADWAN, M.; SALAMA, A. K. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, p. 1273-1278, 2006.

RASEIRA, M. do C. B; PEREIRA, J. F. M.; CARVALHO, F. L. C. **Pessegueiro**. Brasília, DF: Embrapa, 2014. 776 p.

REZAEI, M.; GHASEMIDEHKORDI, B.; PEYKARESTAN, B.; SHARIATIFAR, N.; JAFARI, M.; FAKHRI, Y.; JABBARI, M.; KHANEGHAH, A. M. Potentially toxic element concentration in fruits collected from Markazi Province (Iran): A Probabilistic Health Risk Assessment. **Biomedical Environmental Sciences**, v. 32, n.11, p. 839-853, 2019.

RIBEIRO, R. A.; MIRANDA, G. V.; PUIATTI, M. Study of Total Soluble Sugars, Reducing Sugars and Starch Composition in Immature Kernels of Corn Cultivars. **Revista Brasileira Milho e Sorgo**, v. 3, n. 1, p. 38-44, 2004.

RÍOS, S.E.G.; PEÑUELA, G.A.; BOTERO, C.M.R. Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES). **Food Analytical Methods**, v. 10, p. 3407-3414, 2017.

SAIDANI, F.; GIMÉNEZ, R.; AUBERT, C.; CHALOT, G; BETRÁN J. A.; GOGORCENA Y. Phenolic, sugar and acid profiles and the antioxidant composition in the peel and pulp of peach fruits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 62, p. 126-133, 2017.

SÁNCHEZ-MORENO, C.; PASCUAL-TERESA, S. D.; CANO, M. P. Nutritional Values of Fruits. *In: Handbook of Fruit Processing*. Nova Jersey, United States of America: Blackwell Publishing, p. 29-44, 2006.

SANTOS, H.M.; COUTINHO, J.P.; AMORIM, F.A.C.; LÔBO, I.P.; MOREIRA, L.S.; NASCIMENTO, M.M.; JESUS, R.M. Microwave-assisted digestion using diluted HNO₃ and H₂O₂ for macro and microelements determination in guarana samples by ICP OES. **Food Chemistry**, v. 273, p. 159-165, 2019

SCHER- Scientific Committee on Health and Environmental Risks. **Assessment of the Tolerable Daily Intake of Barium**. União Européia, 2012. Disponível em: <http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/index_en.htm> Acesso em 07 dez. 2021.

SERRA, S.; ANTHONY, B.; MASIA, A.; GIOVANNINI, D.; MUSACCHI, S. Determination of Biochemical Composition in Peach (*Prunus persica* L. Batsch) Accessions Characterized by Different Flesh Color and Textural Typologies. **Food**, v. 9, p. 1452, 2020.

SIDDIQ, M. **Peach and Nectarine**. *In: Handbook of Fruits and Fruit Processing*. Nova Jersey, United States of America: Blackwell Publishing, 2006.

SILVA, S. A.; BONEMANN, D. H.; SILVA, J. S.; TIMM, J. G.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Determination of metals in fish and shrimp (*Farfantepenaeus paulensis*) from Patos Lagoon (Pelotas-RS, Brazil) by MIP OES. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 22, e2018049, 2019.

SILVA, J. G. S.; REBELLATO, A. P.; GREINER, R.; PALLONE, J., A., L. Bioaccessibility of calcium, iron and magnesium in residues of citrus and characterization of macronutrients. **Food Research International**, v. 97, p. 162-169, 2017.

SILVEIRA, M. R. S. da; OSTER, A. H.; MOURA, C. F. H.; SILVA, E. de O.; SILVA, L. M. A.; SOUZA, A. E. D. Protocolos para avaliação das características físicas e físico-químicas, dos compostos bioativos e atividade antioxidante do pedúnculo do caju. Fortaleza (CE): **Embrapa Agroindústria Tropical**, 2018. 43 p.

SIMÕES, M. P.; FERREIRA, D. Qualidade dos frutos. *In: Simões, M. P. Guia prático da produção*. Centro Operativo e Tecnológico Hortofrutícola Nacional, p. 195-214, 2016.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; HELING, A. I.; ORESTE, E. Q.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in infant cereals by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, n. 77, p. 60-65, 2019.

SOUZA, L. A.; SOUZA, T. L.; SANTANA, F. B.; ARAUJO, R. G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, D. C. M. B.; KORN, M. G. A. Determination and *in vitro* bioaccessibility evaluation of Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P and Zn in linseed and sesame. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 8-14, 2018.

STOJANOVIC, B. T.; MITIC, S. S.; STOJANOVIC, G. S.; MITIC, M. N.; KOSTIC, D. A.; PAUNOVIC, D. Dj.; ARSIC, B. B. Phenolic Profile and Antioxidant Activity of Pulp and Peel from Peach and Nectarine Fruits. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 44, n. 1, p. 175-182, 2016.

TACO – **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação (NEPA). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas (SP), 4. ed., 2011.

THAKUR, N.; RAIGOND, P.; SINGH, Y.; MISHRA, T.; SINGH, B.; LAL, M. K.; DUTT, S. Recent updates on bioaccessibility of phytonutrients. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 366-380, 2020.

USDA - United States Department of Agriculture. **Tabela de composição química de alimentos**, 2019. Disponível em: < <http://tabnut.dis.epm.br/alimento>> Acesso em: 28 jan. 2021.

VINSON, J. A.; SU, X.; ZUBIK, L.; BOSE, P. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5315-5321, 2001.

WRAGG, J.; CAVE, M.; BASTA, N.; BRANDON, E.; CASTEEL, S.; DENYS, S.; GRON, C.; OOMEN, A.; REIMER, K.; TACK, K.; VAN DE WIELE, T. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. **Science Total Environment**, v. 409, p. 4016-4030, 2011.

WEAVER, C.M. Potassium and health. **Advances in Nutrition**, v. 3, n.6, p. 820-821, 2013.

WHO - World Health Organization: **Sodium intake for adults and children**. World Health Organization (WHO), Geneva, 2012. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789241504836>> Acesso em: 13 set. 2020.

WHO - World Health Organization. **Vitamin and mineral requirements in human nutrition**. World Health Organization (WHO), 2. Ed., 2005. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/42716>> Acesso em: 16 out. 2020.

WHO/FAO – World Health Organization/ Food and Agriculture Organization. **Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases**. Relatório da Consulta conjunta de especialistas da WHO/FAO. Geneva, Technical Report Series, n. 919, 2003.

WHO - World Health Organization. **Trace elements in human nutrition and health.** World Health Organization (WHO), Geneva, 1996. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/handle/10665/37931>> Acesso em: 12 julh. 2019.

ZHAO, X.Y.; ZHANG, W.N.; YIN, X.R.; SU, M.S.; SUN, C.D.; LI, X.; CHEN, K.S. Phenolic composition and antioxidant properties of different *peach prunus persica* (L.) Batsch Cultivars in China. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 3, p. 5762-5778, 2015.

Apêndices

Apêndice A - Gráficos referentes à Tabela 10, com relação às concentrações totais dos macroelementos essenciais (K, Mg, Ca e Na) nas amostras das partes do pêssogo

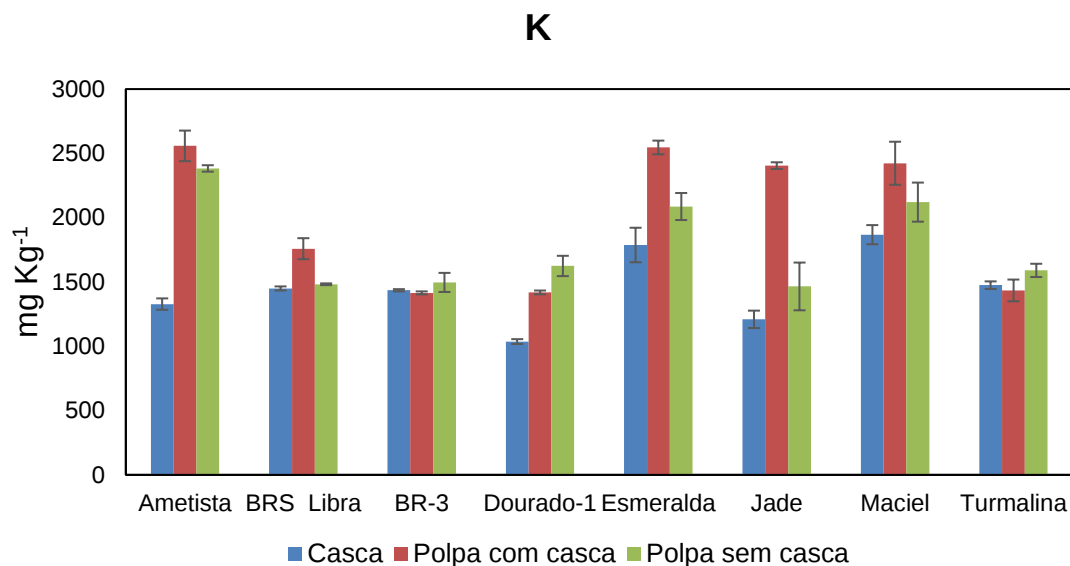


Figura 1 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para K, em amostras de partes do pêssogo de diferentes cultivares, por MIP OES.

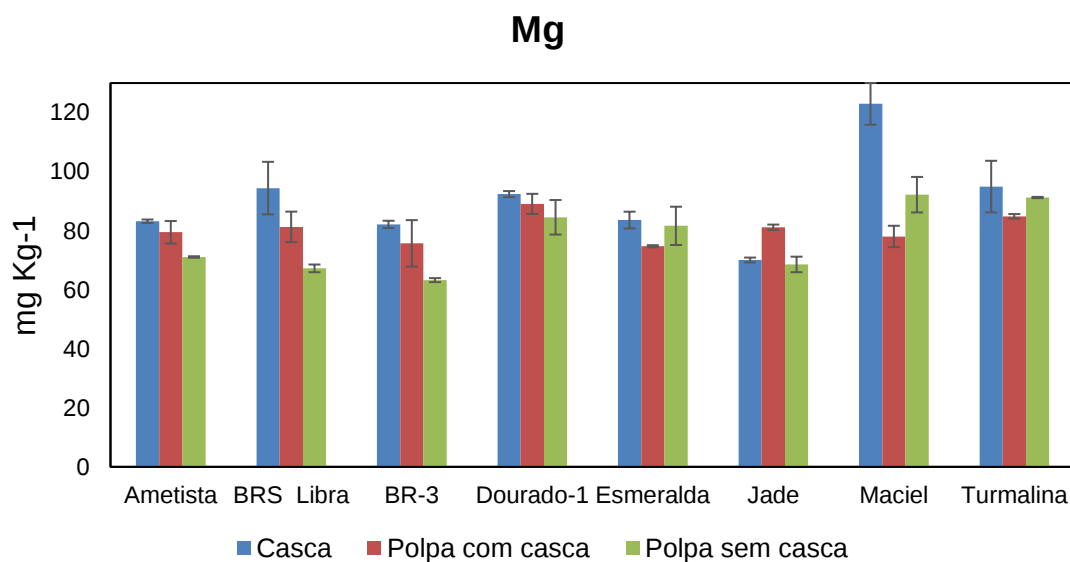


Figura 2 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Mg, em amostras de partes do pêssogo de diferentes cultivares, por MIP OES.

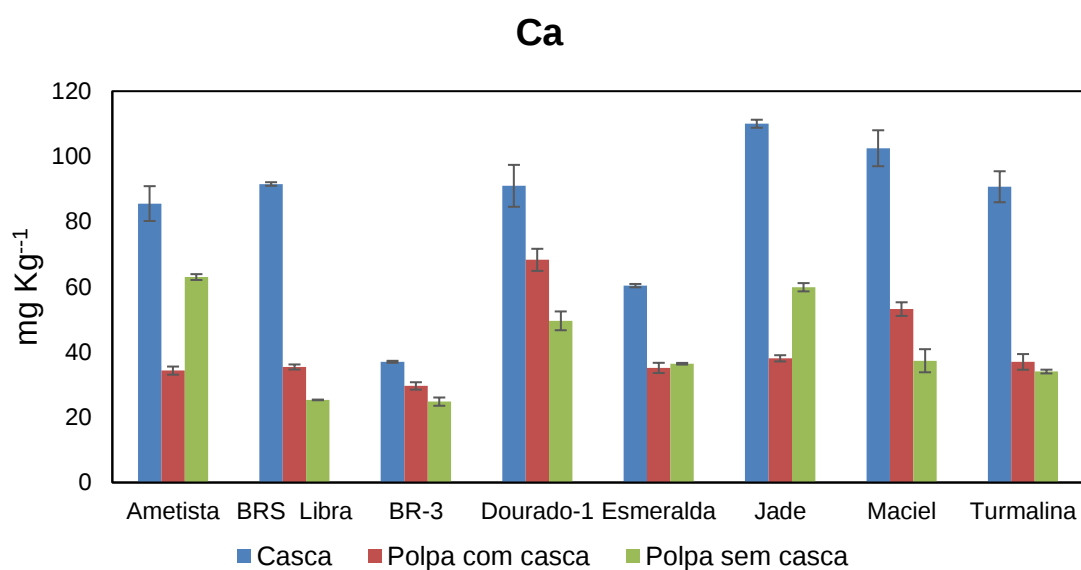


Figura 3 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Ca, em amostras de partes do pêssgo de diferentes cultivares, por MIP OES.

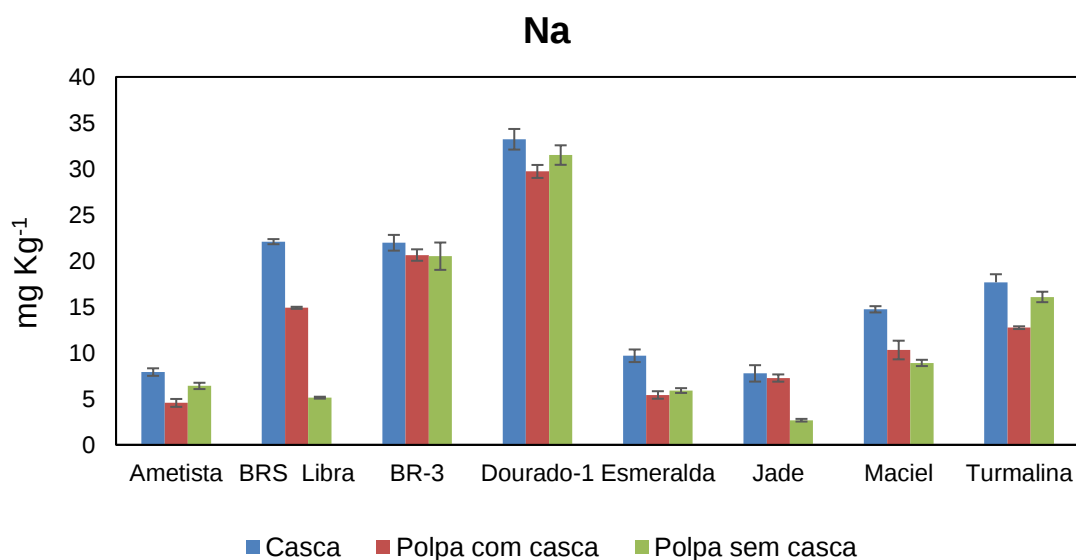


Figura 4 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Na, em amostras de partes do pêssgo de diferentes cultivares, por MIP OES.

Apêndice B - Gráficos referentes à Tabela 11, com relação às concentrações totais dos microelementos essenciais (Fe, Zn, Mn e Cu) e possivelmente essencial (B), nas amostras das partes do pêssego

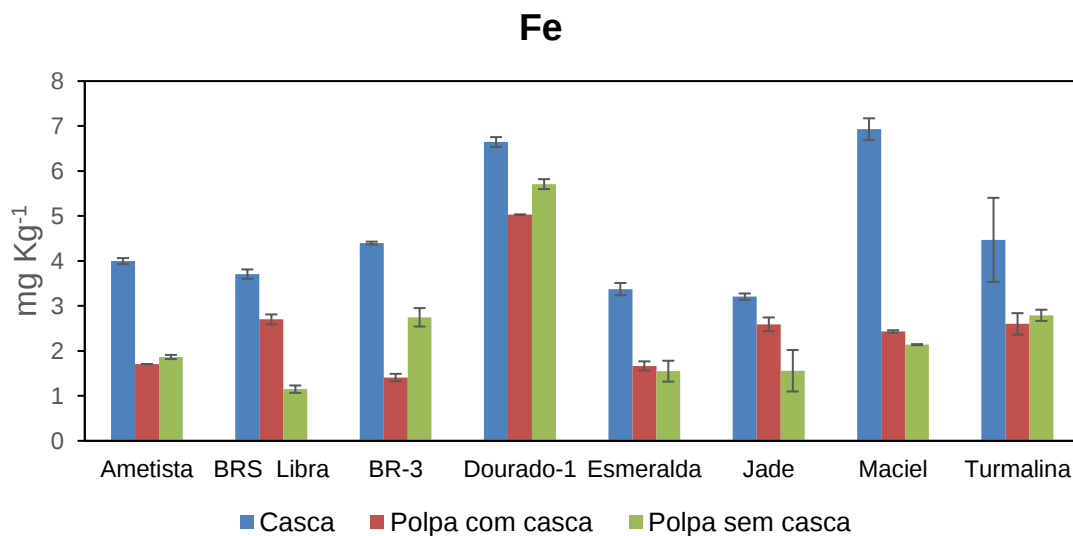


Figura 1 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Fe, em amostras de partes do pêssego de diferentes cultivares, por MIP OES.

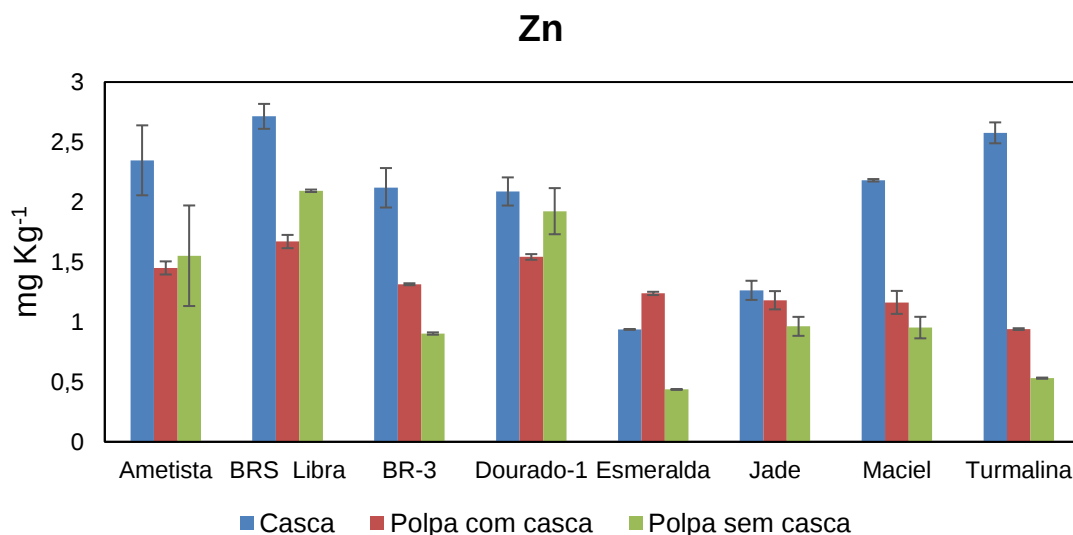


Figura 2 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Zn, em amostras de partes do pêssego de diferentes cultivares, por MIP OES.

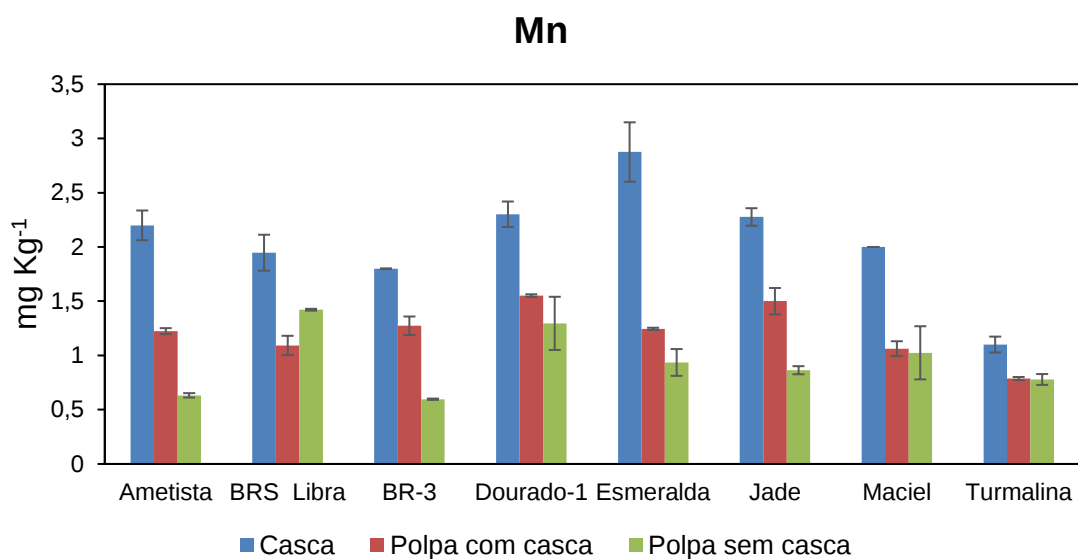


Figura 3 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Mn, em amostras de partes do pêssgo de diferentes cultivares, por MIP OES.

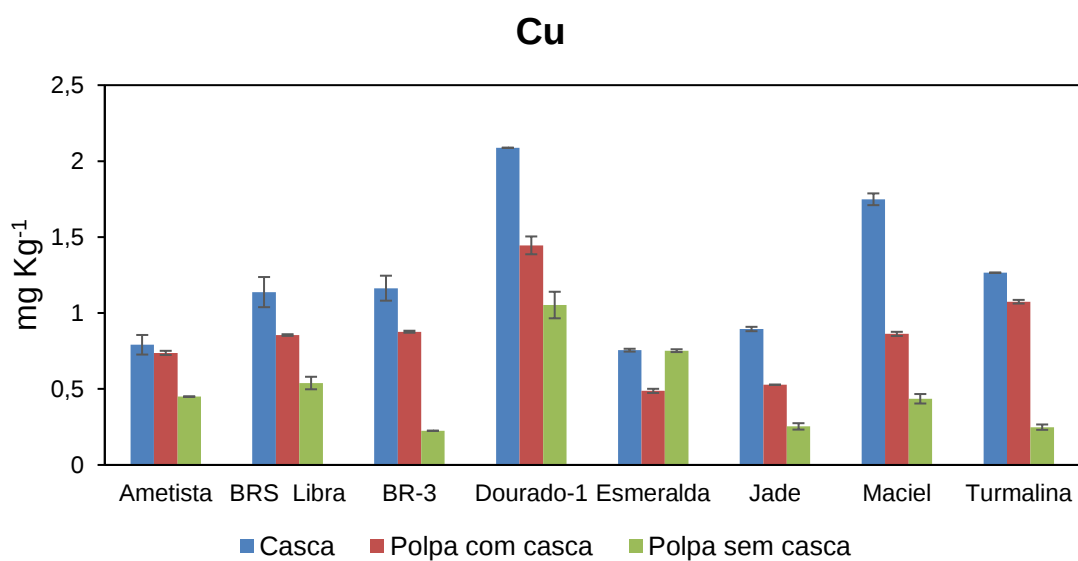


Figura 4 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Cu, em amostras de partes do pêssgo de diferentes cultivares, por MIP OES.

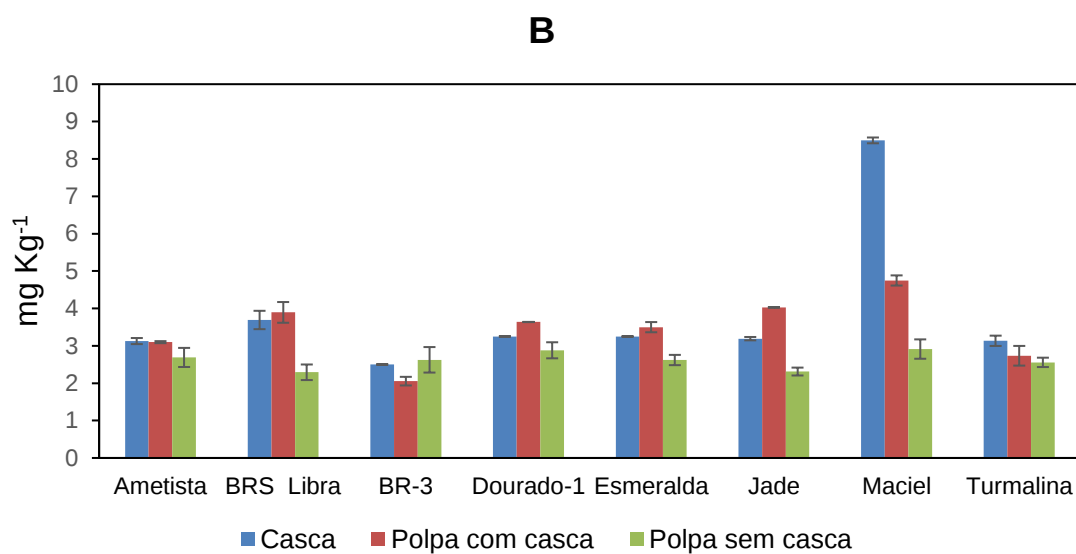


Figura 5 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para B, em amostras de partes do pêssgo de diferentes cultivares, por MIP OES.

Apêndice C - Gráficos referentes à Tabela 13, com relação às concentrações totais dos microelementos não essenciais (Al e Ba), nas amostras das partes do pêssogo

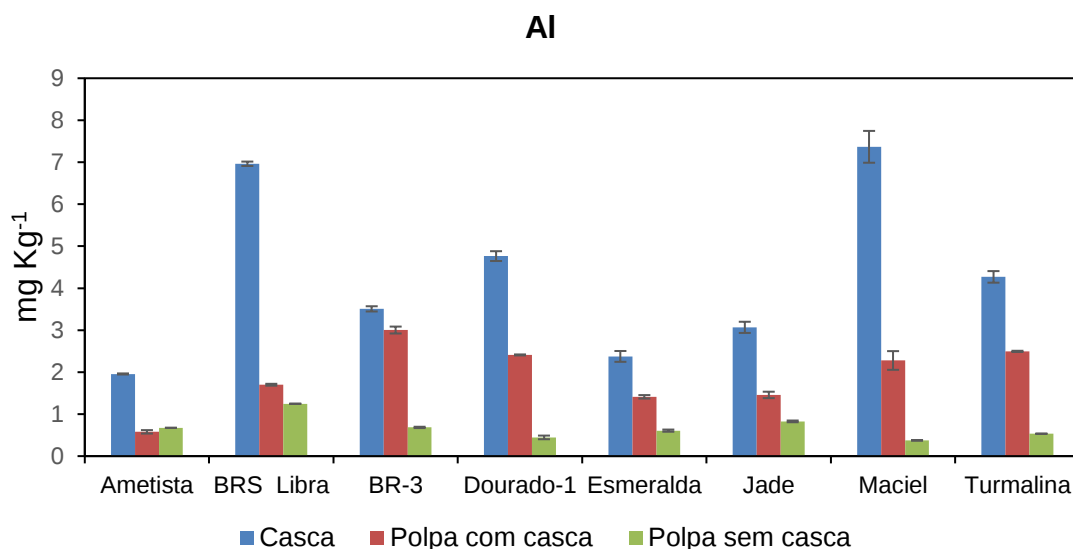


Figura 1 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Al, em amostras de partes do pêssogo de diferentes cultivares, por MIP OES.

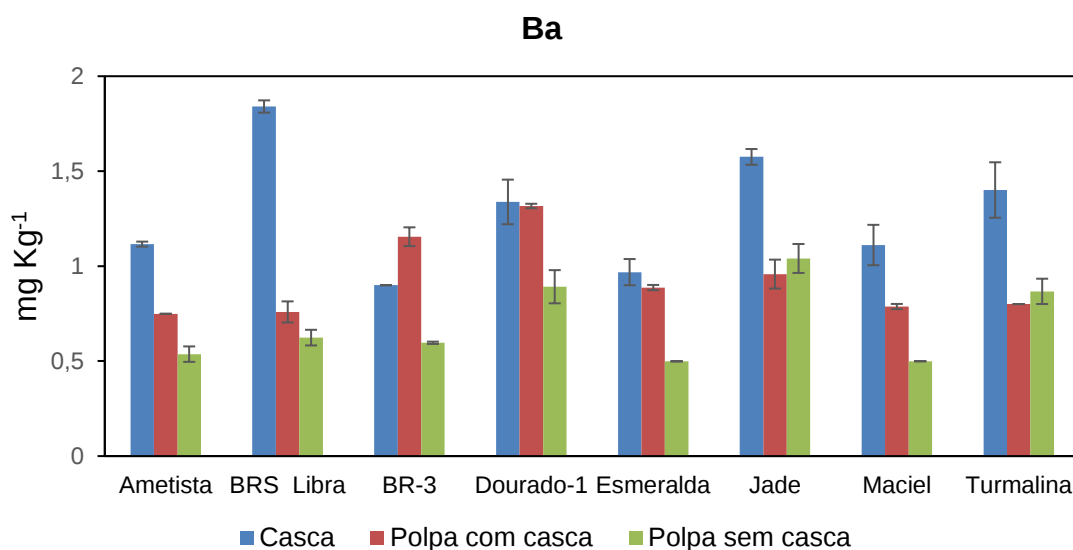


Figura 2 – Comparação entre as concentrações totais obtidas para Ba, em amostras de partes do pêssogo de diferentes cultivares, por MIP OES.

Apêndice D - Gráfico referentes à Tabela 15, sobre a porcentagem da fração bioacessível (% FB) para os elementos avaliados nas cultivares de pêssego analisadas

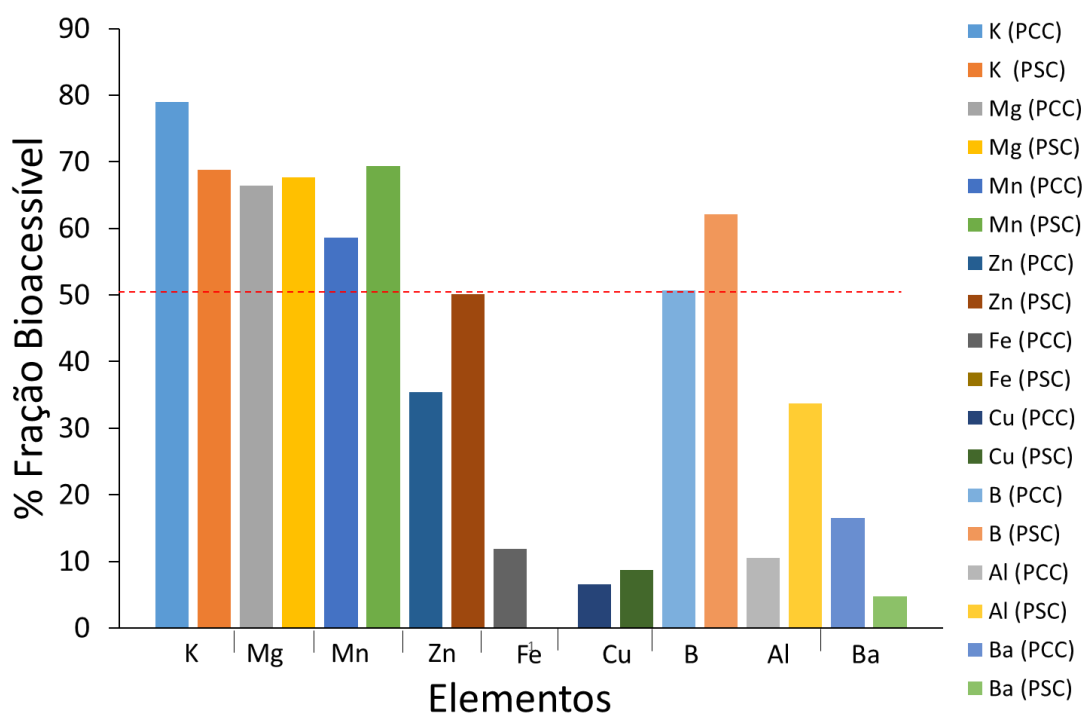


Figura 1 – Comparação entre as médias das frações bioacessíveis dos elementos avaliados em pêssegos inteiros (pêssego com casca – PCC) e apenas na polpa (pêssego sem casca – PSC).

Apêndice E - Gráfico referentes à Tabela 16, com relação ao conteúdo de polifenóis totais em amostras das partes do pêssgo.

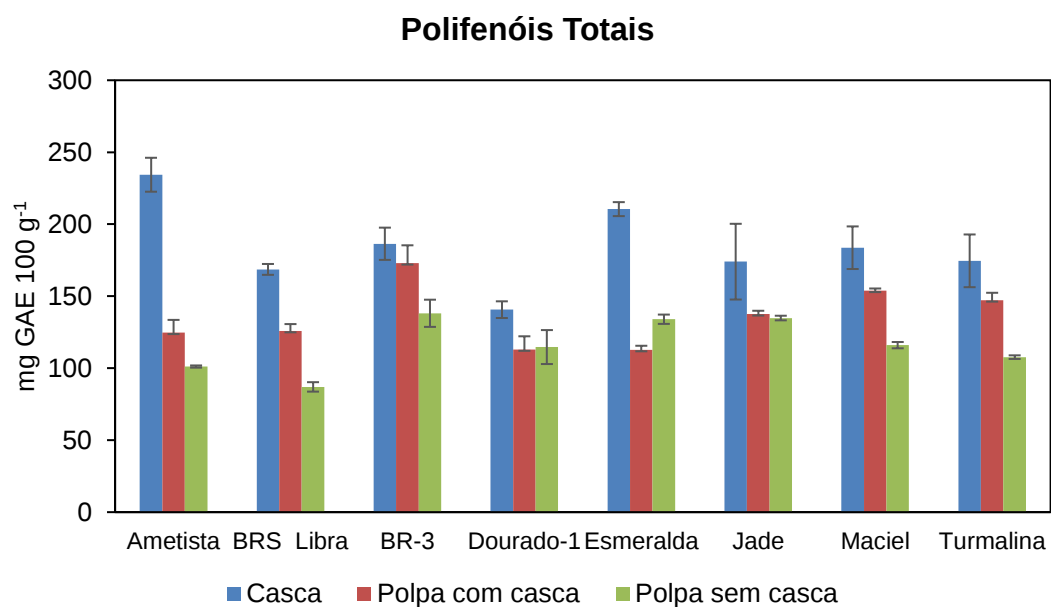


Figura 1 – Comparação entre os conteúdos de polifenóis totais em amostras de partes do pêssgo de diferentes cultivares, por UV-Vis.