

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CRÔMIO, FERRO, ZINCO E CÁLCIO EM MASSAS ALIMENTÍCIAS COMERCIALIZADAS EM SÃO PAULO

Celina Luízar-Obregón^{*}, Vera A. Maihara^{**} e Renato Baruffaldi^{*}

^{*}Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, FCF / USP
Caixa Postal 66083
05315-970, São Paulo, Brasil

^{**}Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Equipamentos feitos de aço inoxidável, que possui em sua estrutura cromo, ferro e zinco entre outros elementos, são normalmente utilizados no processamento industrial de alimentos. Em particular as massas alimentícias entram em contato com o aço inoxidável durante a sua elaboração industrial. Para verificar se ocorre alguma interação entre os constituintes do aço inoxidável com as massas alimentícias, foram analisadas 4 diferentes marcas de macarrão, comercializadas em São Paulo. Foi empregado o método de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI), determinando-se os elementos Cr, Fe, Zn e Ca em níveis de $\mu\text{g/g}$ a ng/g . Foi observada a provável migração do elemento cromo para o alimento, não ocorrendo para os outros elementos analisados.

Palavras Chaves: massas alimentícias, elementos essenciais, análise por ativação com nêutrons

I. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de massas alimentícias tem aumentado com o decorrer dos anos. Atualmente, as linhas de produção processam 2000 kg por hora de massa num processo contínuo e automático [1], tornando-se um dos alimentos mais frequentemente consumidos.

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos [2] define como massa alimentícia ou macarrão o produto não fermentado, obtido pelo amassamento da farinha de trigo, da semolina, ou da sêmola de trigo com água, adicionado ou não de outras substâncias permitidas. A definição inclui as massas extrudadas sólidas (espaguete e talharim), as massas extrudadas ocas (macarrão, como por exemplo rigatoni ou caneloni, concha ou caramujo) e as massas cilíndricas e cortadas (talharim) [3].

Considerações sobre os Micronutrientes Analisados.

Crômio. É considerado micronutriente essencial. Entre outras funções atua junto à insulina para ajudar na

biodisponibilidade dos carboidratos, melhorando a tolerância à glicose em adultos e em especial em diabéticos[4]. A maior parte dos alimentos contém quantidades muito pequenas, o que elimina a possibilidade de intoxicação a partir deles [5]. Nos processos industriais de alimentos, normalmente são utilizados equipamentos constituídos por aço inoxidável, cuja composição inclui cromo, entre outros elementos. Os casos de intoxicação com cromo estão limitados a centros de trabalho onde compostos de cromo VI são utilizados em processamentos industriais [6].

Ferro. Alguns fatores que predispoem à deficiência de ferro estão relacionados com as mudanças que vêm sofrendo a dieta do homem [7]. O ferro é mal absorvido quando a dieta consta fundamentalmente de cereais inteiros e legumes [8,9]. Por outro lado, a ingestão excessiva de ferro pode afetar a absorção de micronutrientes. A intoxicação com ferro (frequente em crianças menores de 6 anos) provoca lesão na mucosa intestinal e outros sintomas, isto como consequência de uma inadequada suplementação dietética.

Zinco. A necessidade do zinco na alimentação do homem é freqüentemente relacionada com o crescimento, mas também apresenta outras funções importantes [10]. O conteúdo de zinco nos alimentos é muito variável; as carnes, mariscos e gérmen de cereais são fontes ricas desse elemento. Alimentos de origem vegetal são pouco biodisponíveis em relação ao zinco. O principal efeito tóxico está relacionado com o metabolismo do cobre, induzindo à anemia, por deficiência deste último, sobretudo em pessoas com alimentação parenteral [11].

Cálcio. Junto ao fósforo tem funções reguladoras na transmissão neuromuscular dos estímulos químicos e elétricos, secreção celular, coagulação do sangue, transporte do oxigênio e atividade enzimática, assim como influi na conformação do esqueleto e dos tecidos do organismo humano.

II. OS PROCESSOS INDUSTRIAIS E A MIGRAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS.

Diversas pesquisas indicam que existe a possibilidade de enriquecimento ou contaminação dos alimentos com o cromo e outros metais como ferro e zinco durante o processo industrial. Em determinadas condições como baixos valores de pH (em torno de 2,4), em temperatura de ebulição [12], ou em diferentes tempos de preparação em eletrodomésticos [13], foi observada somente a migração de cromo.

A contaminação nas massas alimentícias pode ocorrer durante alguma operação no processo de panificação [14] e/ou no processamento de outros produtos derivados de cereais [15], em especial, quando os alimentos entram em contato com aços inoxidáveis, principalmente quando são usados misturadores industriais ou manuais [16].

Existindo a possibilidade de que em grande escala na indústria de massas alimentícias, ocorra uma adição dos elementos constituintes do aço inoxidável, principalmente em relação ao elemento cromo, sobretudo onde os equipamentos tenham sofrido desgaste contínuo, o presente trabalho tem o objetivo de verificar os teores dos elementos cromo, ferro, zinco e cálcio em algumas massas alimentícias comercializadas no varejo da cidade de São Paulo. Para a análise desses elementos foi empregado o método de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI).

III. ELABORAÇÃO DAS MASSAS ALIMENTÍCIAS.

As principais etapas do processamento industrial das massas alimentícias estão representadas na Figura 1.

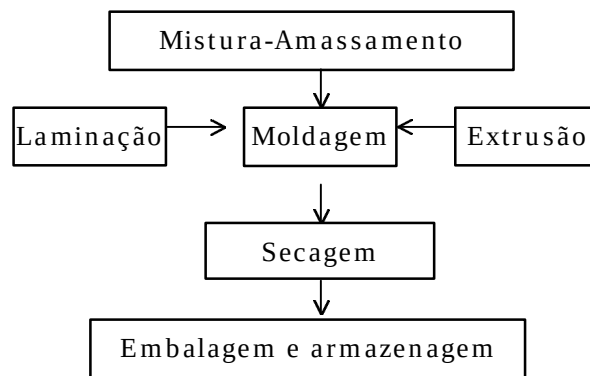
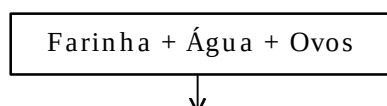


Figura 1.- Processo de produção de massas alimentícias

Equipamentos Utilizados para a Elaboração de Massas Alimentícias. Na dosagem e mistura utilizam-se misturadores que trabalham em altas velocidades (>50 rpm) com pás acopladas no eixo horizontal. A gramola é o equipamento empregado para amassar a mistura de farinha e água, tendo dois ou três rotores cônicos, sendo que o rotor pode ter superfície corrugada ou lisa [3]. A maioria das prensas são construídas com duas câmaras para extrusão, onde uma rosca sem-fim homogeneiza a massa e a força através da trefila. Algumas têm um pistão auxiliar, que possibilita a compactação da massa antes da extrusão. As trefilas são construídas com um revestimento de teflon. As massas longas são cortadas com facas de aço inoxidável e estendidas em barras horizontais, e por último são transportadas em vagões ou carretas para cabinas de secagem equipadas com ventiladores e aquecedores [3]. Atualmente estes equipamentos são automáticos e obedecem a um processo contínuo.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Massas Alimentícias. Foram coletadas 4 marcas de massas alimentícias contendo cada uma 1 Kg de material. Todas foram adquiridas em supermercados de São Paulo. Assim, foram codificadas como MA, MB, MR e MP. As massas alimentícias MA, MR e MP são de procedência nacional, enquanto a massa da marca MB é importada, de origem italiana. A coleta foi feita com todas as precauções a fim de se evitar a contaminação ou o contato com aço inox.

Materiais de Referência. Os materiais de referência : Oyster Tissue SRM 1566a e Spinach Leaves SRM 1570a analisados foram escolhidos por apresentarem valores certificados para os elementos cromo, ferro, zinco e cálcio.

Padrões. Utilizaram-se padrões multielementares, com concentrações de Cr (5000 ng), Fe (250 µg), Zn (25 µg) e Ca (1734,6 µg).

Metodologia na Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

As amostras foram moídas e homogeneizadas individualmente, utilizando um almofariz de ágata até a granulometria de 80 mesh. A seguir foram codificadas e armazenadas sob refrigeração em frascos de polietileno, previamente limpos com HNO_3 e água deionizada.

Pesaram-se cerca de 150 a 200 mg de cada uma das amostras, que foram codificadas e colocadas em envelopes de polietileno também previamente limpos.

Condições da Irradiação e Contagem da Atividade.

Todos os materiais indicados anteriormente, foram irradiados sob fluxos de nêutrons térmicos da ordem de 10^{12} a 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹ por um tempo que variou de 1 minuto a 8 horas no Reator IEA-R1m. Os tempos de decaimento foram de 3 minutos, para a análise de cálcio, e de duas semanas para a determinação de ferro, crômio e zinco. Após os tempos de decaimento apropriados as amostras, padrão e/ou materiais de referência foram colocados em suportes de alumínio para medir as atividades no espectrômetro de raios gama. Os radioisótopos considerados foram ⁴⁹Ca ($t_{1/2}$ 8,72 min), ⁵¹Cr ($t_{1/2}$ 27,7 d), ⁵⁹Fe ($t_{1/2}$ 44,5 d) e ⁶⁵Zn ($t_{1/2}$ 243,9 d).

Os fotopicos obtidos nos espectros para cada análise foram identificados utilizando-se a Tabela da IAEA - TECDOC[17].

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Exatidão e Precisão. A precisão e exatidão do método foram avaliadas pela análise dos materiais de referência OYSTER TISSUE SRM 1566a e SPINACH SRM 1570a. Pela Tabela 1 pode-se observar que os valores de desvio padrões relativos e dos erros relativos (ER) obtidos pela análise dos materiais de referência foram menores do que 20% e 9%, respectivamente.

TABELA 1: Concentração Média de Cálcio, Crômio, Ferro e Zinco nos Materiais de Referência Oyster Tissue SRM 1566a e Spinach Leaves SRM 1570a

Materiais de Referência (Média $\pm$ DP) ^a						
	Oyster Tissue SRM1566a			Spinach Leaves SRM1570a		
	Este Trabalho	Valor NIST	ER %	Este Trabalho	Valor NIST	ER %
Ca mg/g	1,86 $\pm$ 0,11	1,96 $\pm$ 0,19	5,7	16,7 $\pm$ 0,5	15,27 $\pm$ 0,41	8,7
Cr mg/g	1,49 $\pm$ 0,20	1,43 $\pm$ 0,46	4,0	2,11 $\pm$ 0,46	1,92 $\pm$ 0,04	8,9
Fe μ g/g	557 $\pm$ 22	539 $\pm$ 15	3,2	298 $\pm$ 28	293 $\pm$ 6	1,7
Zn μ g/g	899 $\pm$ 50	830 $\pm$ 57	7,7	88 $\pm$ 10	82 $\pm$ 3	6,8

a: Média e Desvio Padrão de 3 determinações individuais

Massas Alimentícias. As concentrações dos elementos Ca, Cr, Fe e Zn foram determinadas em 4 marcas de macarrão em níveis de μ g/g a ng/g. O elemento cálcio foi determinado empregando tempos de irradiação de 1 minuto, enquanto que Fe, Cr e Zn foram determinados

após irradiações de 8 horas e tempo de decaimento de 2 semanas. Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para a análise das massas alimentícias.

A amostra MB, importada, apresentou teor de Ca maior e uma menor concentração de Cr em relação às outras marcas analisadas. Esta amostra foi a única que apresentou nível de crômio próximo ao limite máximo, que segundo a legislação brasileira estabelece o valor de 100 ng/g como limite máximo de segurança para crômio em alimentos prontos para o consumo [18].

Em estudo anterior, Luizar e colaboradores [19] observaram a não concordância entre o teor de Cr nas matérias primas das massas alimentícias, farinha de trigo e ovo integral, com o produto final. O grande aumento da concentração de Cr nas massa alimentícias foi explicado como consequência da fricção do alimento com o aço inoxidável do equipamento na fase de sua preparação. Esta alteração não ocorreu com o demais elementos analisados, sendo que os teores de Fe, Zn e Ca estavam nos mesmos níveis tanto nas matérias primas como no produto final (as massas alimentícias).

TABELA 2. Valores das Concentrações Médias dos Elementos Ca, Cr, Fe e Zn nas Massas Alimentícias obtidos por ANNI

Massas Alimentícias (Média $\pm$ DP) ^a em peso seco				
	MA	MB	MR	MP
Ca μ g/g	179 $\pm$ 25	422 $\pm$ 25	192 $\pm$ 24	194 $\pm$ 22
Cr ng/g	323 $\pm$ 40	118 $\pm$ 9	694 $\pm$ 34	309 $\pm$ 48
Fe μ g/g	17 $\pm$ 2	18 $\pm$ 1	24 $\pm$ 3	26 $\pm$ 3
Zn μ g/g	13 $\pm$ 4	14 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1

a: Média e Desvio Padrão obtidos a partir de três determinações individuais

Os teores de Cr nas três marcas nacionais analisadas (MA, MR e MP) foram bastante superiores aos encontrados nas farinhas de trigo (68 a 185 ng/g) e nos ovos integrais (122 a 137 ng/g), determinados em outro estudo [20], acreditando-se que houve um aumento do nível desse elemento durante a fabricação industrial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às pessoas que direta ou indiretamente participaram na realização deste trabalho. Em especial à FAPESP pela ajuda econômica e ao IPEN pela infra-estrutura e ampla colaboração.

REFERÊNCIAS

- [1] KLAUS, L.L., KULP, K. - **Handbook of cereal science and technology**. New York: Marcel Dekker. 1991. 882p.

- [2] BRASIL. **Leis, decretos, etc. - Resolução da CNNPA. Nº 12/17 de dezembro de 1978.** In: Associação Brasileira Das Indústrias Da Alimentação (ABIA) .- Compendio da legislação de alimentos. consolidação de Normas e padrões de alimentos. v.1/A, p.7.11-7.18. 1997.
- [3] CIACCO, C.F., CHANG, Y.K. - **Tecnologia de massas alimentícias.** São Paulo: Secretaria da Indústria, Comercio, Ciencia e Tecnologia.1986. 187p.
- [4] ANDERSON, A. - **Nutritional and toxicologic aspects of chromium intake: An Overview.** In: MERTZ, W., ABERNATHY, C.O, STEPHEN S.O. - Risk assessment of essential elements. Washington: International Life Sciences Institute Press. p.187-196. 1994.
- [5] JORHEM, L., SUNDDSTROM, B. - **Levels of Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn and Co in foods on the Swedish Market,** 1983 - 1990. J. Food Compos. Anal., San Diego, v.6, n.3,. p.223 -241, 1993.
- [6] LANGARD, S. - **The carcinogenicity of chromium compounds in man and animals.** In BURROUS, D. - Chromium metabolism and toxicity. CRC Press, Boca Raton, FL, p.13-90, 1983.
- [7] EATON, S.B., KONNER, M.- **Paleolithic nutrition. A consideration of its nature and current implications.** N.Engl. J. Med 312: 283-289. 1985.
- [8] HALLBERG, L. **Bioavailability of iron in man.** Annu. Rev. Nutr. 1:123-147.
- [9] CHARLTON, R.W., BOTHWELL, T.H. **Iron absorption.** Annu. Rev. Med. 34:55-68.
- [10] HAMBDGE, H.M., CASEY,C.E., KREBS, N.F., **Zinc.** In: Trace elements in human and animal nutrition. vol. 2. ed.5., (W. Mertz) p. 1-137, Academic Press, Orlando, F.L 1986.
- [11] PRASAD, A.S., BREWER, G.J. SCHOOMAKER, RABANI, P. **Hypochromemia induced by zinc therapy in adults.** JAMA, 240: 2166-2168.
- [12] KULIGOWSKI, J., HALPERIN, K.M. - **Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium and iron.** Arch. Environ. Contamin. Toxicol., v.23, n.2, p.211-215, 1992. Apud: COMPREHENSIVE Medline. Peabody: EBSCO, 1997. [CD-ROM].
- [13] OFFENBACHER, E.G, PI-SUNYER, F.X. - **Temperature and pH effects of release of chromium from stainless steel into water and fruit juices.** J. Agric. Food Chem., Washington, v.31, n.1, p.89-92, 1983.
- [14] MORRIS E.R., GREENE., F.E. - **Distribution of lead, tin, cadmium, chromium, and selenium in wheat and wheat products.** Fed. Proc., v.29, n.2, p.500, 1970.
- [15] TANUSSI, S., SUZUKI, Y., NISHIYAMA, K. E. - **Effects of processing on the mineral content of cereals and pulses.** J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci. v.45, n.2, p.155-162. 1992. Apud: COMPREHENSIVE Medline. Peabody: EBSCO, 1997. [CD-ROM].
- [16] RASMUSSEN, G. - **Release of trace elements (As, Ca, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn) from kitchen utensils.** Publikation Statensleunedsmiddelinstitut. v.77, p.75, 1984. Apud: COMPREHENSIVE Medline. Peabody: EBSCO, 1997. [CD-ROM].
- [17] IAEA - TECDOC- 564 - **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory.** Vienna, 1990.
- [18] **Brasil, Leis e decretos- Decreto nº 55.871, de 26/03/1965.** In: Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação (ABIA) - Compêndio da legislação de alimentos:consolidação de normas e padrões de alimentos. Cap.3: aditivos, p. 3.5-3.6, 1997.
- [19] LUIZAR-OBREGON, C.; MAIHARA, V.A.; BARUFFALDI, R. **Determinação do conteúdo de Cr, Fe, Zn e Ca nas matérias primas de massas alimentícias pelo método de análise por ativação.** Anais do IV Encontro de Aplicações Nucleares- ENAN, Poços de Caldas, MG, CD ROM, 1997.
- [20] LUÍZAR-OBREGON, C. **Variação do teor de cromo durante o processo de elaboração de massas alimentícias.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

ABSTRACTS

Foods, in particular pastes, in the industrial manufacture process are in contact with equipments made of stainless steel, containing Cr, Fe and Zn in their structures. The aim of this study is to verify Cr, Fe and Zn migration from the stainless steel equipment to the food during the industrial process. Instrumental neutron activation analysis was applied to determine the concentrations of Cr, Fe, Zn and Ca in four brands of pastes. Only the migration of chromium was observed.