

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE CRÔMIO, ZINCO, FERRO E CÁLCIO NAS MATÉRIAS-PRIMAS DE MASSAS ALIMENTÍCIAS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

Celina Lufzar-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

Foi realizado um estudo das matérias primas de massas alimentícias e seus produtos industriais com a finalidade de verificar se ocorre variação no conteúdo de micronutrientes, como consequência do processamento industrial. Amostras de farinha de trigo e ovo integral, ambos comercializados em São Paulo, e massas alimentícias, preparadas em pequena escala, foram analisadas pelo 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 .

I. INTRODUÇÃO

As ingestões inadequadas de micronutrientes podem levar a diversas anomalias deteriorando a saúde do homem. O consumo de alimentos refinados ou processados poderia ser uma razão para ocorrerem deficiências em micronutrientes [1].

Sabe-se que a moagem de grãos ocasiona perdas significativas de micronutrientes [2], já que as frações que os contêm em maior proporção não são empregadas para alimentação humana. Na refinação, do açúcar por exemplo, um composto orgânico volátil de cromo é perdido pelo tratamento brusco e pela temperatura elevada a que são submetidos os melaços [3].

Por outro lado, poderia também ser importante a quantidade dos metais, que são agregados nos alimentos durante seu processamento [4,5,6] e preparação, pois os recipientes de aço inoxidável podem liberar crômio, em maior quantidade se neles são aquecidas soluções ácidas [5]. Os materiais usados frequentemente na preparação de alimentos na indústria ou em casa são os aços inoxidáveis [6], os quais na realidade são atacados pelos ácidos inorgânicos [5], particularmente às temperaturas de ebulição [7].

Por isso, considera-se que alguns elementos constituintes da liga podem migrar para o alimento. No entanto, as concentrações destes poderiam não implicar em prejuízo para os consumidores [8, 9].

Devido a importância dos micronutrientes, foi iniciado um estudo para determinar o conteúdo desses elementos em matérias primas de massas alimentícias, como farinha e ovos, que são alimentos muito consumidos pela população.

Em seguida, para verificar se há alguma alteração significativa no conteúdo desses elementos foram analisadas as massas alimentícias preparadas em escala semi-industrial a partir dessas matérias primas. O método de análise de ativação com nêutrons instrumental foi empregado para determinar os elementos por meio dos radioisótopos de vida longa ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{65}Zn e ^{47}Ca .

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação de Massas Alimentícias. A massa alimentícia é definida como o produto não fermentado, obtido pelo amassamento de farinha de trigo, da semolina e

da sêmola do trigo com água, com ou sem adição de outras substâncias permitidas [10]. As principais matérias-primas são: material farináceo, água e ovos[11].

Na primeira etapa deste trabalho preparou-se massa alimentícia em escala semindustrial nos laboratórios do Departamento de Tecnologia de Bioquímico-Farmacêutica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP.

As matérias primas foram farinha de trigo e ovo integral, ambos escolhidos ao acaso no comércio. O processo foi semelhante ao apresentado na Fig. 1, mas não foi adicionada água.

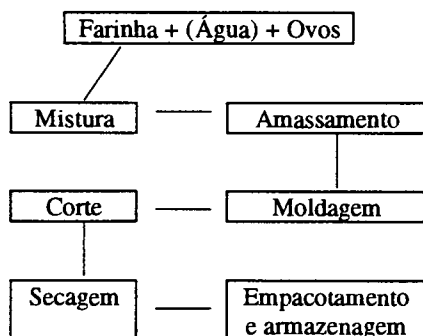


Figura 1. Processo de Produção de Massas Alimentícias

Utilizou-se um misturador de eixo em Z, tipo 6.0T manufaturado pela Read Machinery CO. York, P.A.. Utilizou-se a laminadora de dois cilindros Pasiani e a cortadora Florença. A secagem das massas foi por ventilação a temperatura ambiente.

Amostragem. A coleta das amostras foi feita com todas as precauções a fim de se evitar a contaminação ou contato com aço inox.

A farinha foi misturada e homogeneizada. Os ovos foram liofilizados, moídos em almofariz de ágata e homogeneizados. A massa alimentícia foi colhida após a etapa de secagem, liofilizada e homogeneizada em almofariz de ágata até granulometria de 80 mesh.

Cada uma das amostras analíticas foi pesada, codificada e armazenada em envelopes de polietileno previamente limpos com HNO₃ e água deionizada.

Metodologia na Análise por Ativação com Nêutrons (AANI). Foram preparados padrões de Fe, Zn, Cr e Ca a partir da diluição de volumes adequados das soluções padrão elementares de BDH (British Drug House).

As condições de irradiação e contagem das amostras e dos padrões são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1. Condições de Tempo de Irradiação, Decaimento e Medida dos Elementos Considerados

| | |
|---------------------|---|
| Fluxo de Nêutrons | 10 ¹² n.cm ⁻² s ⁻¹ |
| Peso das Amostras | ≈ 300 mg |
| Invólucro da Série | plástico e papel alumínio |
| Tempo de Irradiação | 8 h |
| Tempo de Decaimento | 1 a 2 semanas |
| Tempo de Contagem | ≈ 15 h |

As irradiações das amostras se realizaram sob fluxos de 10¹² n. cm⁻²s⁻¹ no Reactor Nuclear IEA-R1. Os espectros de radiação gama foram analisados por sistemas de espectrometria gama compostos por detector de Ge hiperpuro, placa ACE de 8192 canais e eletrônica associada. A análise dos espectros foi realizada utilizando o programa VISPECT2.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise dos Materiais de Referência. Foram analisados os materiais biológicos OYSTER TISSUE SRM 1566a, TOTAL DIET SRM 1548 e SPINACH SRM 1570a nas condições experimentais do trabalho. Os resultados obtidos para concentrações de cromo, zinco, ferro e cálcio foram utilizados na avaliação da precisão e exatidão do método analítico e são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Valores Médios dos Elementos Cr, Fe, Zn e Ca em Materiais de Referência

| Elemento | Material Certificado (Média ± DP) ^a | | |
|---|--|---------------------------------------|----------------------------|
| | Oyster Tissue | Total Diet | Spinach |
| Cr Nt ^b µg/g Cert. ^c | 1,48 ± 0,29 1,43 ± 0,46 | 0,124 ± 0,016 (0,131) ^d | 1,82 ± 0,05 1,92 ± 0,04 |
| Fe Nt µg/g Cert. | 481 ± 91 539 ± 15 | 34,4 ± 2,5 32,6 ± 3,6 | 263 ± 2 293 ± 6 |
| Zn Nt µg/g Cert. | 893 ± 14 830 ± 57 | 32,8 ± 0,9 30,8 ± 1,1 | 82 ± 4 82 ± 3 |
| Ca Nt % Cert. ^c | 0,15 ± 0,03 0,196 ± 0,019 | 0,17 ± 0,02 0,174 ± 0,007 | 1,57 ± 0,09 1,53 ± 0,04 |

a. Média e desvio padrão de pelo menos 3 determinações individuais

b. Valor obtido neste trabalho;

c. Valor certificado pelo National Institute of Standard & Technology (NIST)

d. Maihara, 1996^[12]

Os valores de desvio padrão relativos nas determinações dos materiais de referência oscilam entre 0,8% e 20%. Os resultados do erro relativo apresentam um valor inferior a 10%, sendo o cálcio uma exceção quando comparado com o valor de Oyster Tissue.

Estes resultados mostram que o método apresenta precisão e exatidão razoáveis para a determinação dos elementos considerados.

Materiais Analisados. Os resultados apresentados são valores preliminares por constituírem o início do estudo. As médias dos valores encontrados na farinha de trigo, ovo integral e na massa alimentícia preparada, a partir das matérias primas num processo semindustrial, estão apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3. Valores Médios dos Elementos Cr, Fe, Zn, e Ca em Farinha de Trigo, Ovo e Massa Alimentícia Obtidos pela AANI

| | Materiais Analisados (Média ± DP) ^a | | | | | |
|-----------|--|------------------|----------------|--------------|----------------|-----------------|
| | N ^b | Farinha de trigo | N ^b | Ovo integral | N ^b | Massa Preparada |
| Cr (ng/g) | 5 | 57 ± 4 | 2 | 41 ± 4 | 5 | 4248 ± 393 |
| Fe (µg/g) | 5 | 21 ± 4 | 3 | 70,7 ± 0,5 | 5 | 39 ± 2 |
| Zn (µg/g) | 3 | 13,4 ± 0,2 | 1 | 49,1 ± 0,4 | 3 | 18,1 ± 0,2 |
| Ca (%) | 4 | 272 ± 30 | 4 | 1451 ± 25 | 4 | 422 ± 1 |

a. Média e desvio padrão

b. N= Número de determinações consideradas

A farinha de trigo apresenta concentrações de cálcio de (272 ± 30)% e, como se esperava, o ovo integral é muito rico em Ca (1451 ± 25)%, enquanto que na massa alimentícia o teor deste metal é (422 ± 1)%.

TABELA 4. Concentração Média de Cr, Fe e Zn em Farinha de Trigo e Pão Consumidos em Diferentes Regiões do Egito.

| Material analisado | Cr (µg/g) | Fe (µg/g) | Zn (µg/g) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Farinha de trigo: | | | |
| extração de 72% | < 0,3 | 27,9 | 14,1 |
| extração de 82% | < 0,4 | 29,9 | 15,1 |
| Pão de trigo: | < 0,77 | 68,5 | 14,2 |

Fonte: Adaptado de ISKANDER, F.Y., DAVIS, K.R. (1992)^[13].

A farinha de trigo analisada apresenta o valor médio de cromo semelhante daquele encontrado por ISKANDER^[13] para farinhas que são utilizadas na panificação. Além disso, existe uma concordância entre os valores de ferro e zinco nos dois estudos, como se pode observar comparando os valores da Tabela 3 com aqueles da Tabela 4.

Em relação ao ovo integral quando comparamos os nossos resultados com os apresentados por LAIYAN et col.^[14], resumidos na Tabela 5, observamos que a concentração de cromo encontrado por eles é maior, mas a concentração de zinco é concordante.

TABELA 5. Concentração (µg/g) de Cr, e Zn em diversos alimentos

| Amostras | Cr | Zn |
|------------------|-------------|-----------|
| Farinha de Trigo | 0,2 - 0,4 | 15 - 17 |
| Ovos | 0,08 - 0,16 | 5,7 - 7,3 |
| Cereais | 0,2 - 0,4 | 13 - 15 |

Fonte: Adaptado de LAIYAN, S. (1991)^[14].

A partir dos resultados preliminares obtidos neste trabalho, observa-se que não existe concordância entre os teores dos elementos nas matérias primas consideradas e as concentrações obtidas nas massas preparadas.

Acredita-se que o aumento do teor de cromo seja consequência da fricção entre as massas alimentícias e o aço inox dos equipamentos, em alguma etapa de sua preparação. Por tal motivo, continuará sendo estudado o processo de fabricação das massas alimentícias.

Quanto aos elementos ferro e zinco, aparentemente não há alteração no produto final, ainda assim, são necessários estudos mais aprofundados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio recebido para a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] ANDERSON, R.A. Chromium. In: MERTZ, W.-The trace elements in animal a human nutrition. 5. ed. New York: Academic Press, 1986. v.1, p. 225-244.
- [2] MARISONI, R., WOLF, W.R., MERTZ., W.-Chromium in refined and unrefined sugar. Possible nutritional implications on the etiology of cardiovascular diseases Bull. W H O. Geneve, v.49, p.322-328, 1973.
- [3] SCHROEDER, H.A. - Losses of vitamins and trace minerals resulting from processing and preservation of foods . Am. J. Clin. Nutr., Bethesda, v.25, p.562-573, 1986.
- [4] OFFENBACHER, E.,G., SPENCER, H., DOWLING, H.J., PI-SUNYER, F.X. - Methabolic chromium

balances in men. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, n. 44, p.77-82, 1986

[5] 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 Mediline*. Peabody: EBSCO, 1995. [CD-ROM].

[6] MORRIS E.R., GREENE., F.E. -**Distribution of lead, tin, cadmium, chromium, and selenium in wheat and wheat products.** *Fed. Proc.- Federation Am. Societ. Exp. Biol.* v.29, n.2, p.500, 1970. Apud: *COMPREHENSIVE Mediline*. Peabody: EBSCO, 1995. [CD-ROM].

[7] RASMUSSEN, G. - **Release of trace elements (As, Ca, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn) from kitchen utensils.** *Publikation Statensleunedsmidtelinstitut. N.77*, p.75, 1984. Apud: *COMPREHENSIVE Mediline*. Peabody: EBSCO, 1995. [CD-ROM].

[8] TANUSSI, S., SUZUKI, Y., NISHIYAMA, K. E. - **Effects of processing on the mineral content of cereals and pulses.** *J. Japanese Societ. Nutr. Food Science.* v.45, n.2, p.155-162. 1992. Apud: *COMPREHENSIVE Mediline*. Peabody: EBSCO, 1995. [CD-ROM].

[9] TOWILL, L.E., SHRINER, C.R., DRURY, J.S., HAMMONS, A.S., HOLLEMAN, J.W. -**Reviews of the environmental effects of pollutants: III Chromium.** Cincinnati: Oak Ridge National Laboratory; US. Environmental Protection Agency. Apud: BOREL, J.S., ANDERSON, R.A., Chromium. In: FRIEDEN, E., ed. *Biochemistry of essential ultra trace elements*. New York: Plenum Press, 1984. p.175-199

[10] CÓDIGO SANITÁRIO. São Paulo: IMESP, 1983. p. 226-227, 259-261. (Decreto nº. 12486, NTA 34).

[11] CIACCO, C.F., CHANG, Y.K. - **Massas: Tecnologia e qualidade.** São Paulo: Icone; 1986, 128p. (Coleção Ciência e Tecnologia ao alcance de todos: Série Tecnologia de alimentos).

[12] MAIHARA, V.A. - **Avaliação do conteúdo de alguns elementos essenciais e tóxicos em dietas de crianças e idosos pelo método de análise por ativação com nêutrons.** São Paulo 1996. Tese (Doutorado) IPEN-USP.

[13] ISKANSER ISKANDER, F.Y., DAVIS, K.R.,- **Mineral and trace elements contents in bread.** *Food Chem.* v.45, p. 269-277, 1992.

[14] LAIYAN, S., FENGYING,L., RONGWEI, S., HOUXI, Z. -**Determination and evaluation of some trace**

elements in chinese foodstuffs. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, v.151, n.2, p.277-285, 1991.

ABSTRACT

With the objective of describe the variation content in trace nutrients as result of food industrialization process, was carried out the analysis of wheat flour, integral egg and pastes made from these raw materials by NAA. The concentration of the elements Cr, Fe, Zn and Ca were reported in level about ng/g and µg/g.