

## DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL E DA BIOACESSIBILIDADE DE METAIS EM FRUTAS VERMELHAS

CAMILA C. PEREIRA<sup>1</sup>; ALEXANDER O. SOUZA<sup>2</sup>; EMANUELI N. SILVA<sup>3</sup>;  
SOLANGE CADORE<sup>3</sup>; ANDERSON S. RIBEIRO<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – [camila.cpereira@hotmail.com](mailto:camila.cpereira@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – [alexander.souza@hotmail.com](mailto:alexander.souza@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química – [manu\\_bing@hotmail.com](mailto:manu_bing@hotmail.com);  
[cadore@iqm.unicamp.br](mailto:cadore@iqm.unicamp.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – [andersonsch@hotmail.com](mailto:andersonsch@hotmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se no cenário mundial como um dos maiores produtores de frutas, principalmente por apresentar elevado consumo do mercado interno, devido ao seu valor nutritivo, auxiliando em uma dieta saudável. Entretanto, deve haver um controle de metais presentes nas frutas comercializadas, já que a planta pode absorver uma concentração elevada de elementos essenciais e tóxicos provenientes dos solos. Esse aumento dos elementos químicos no solo se deve a utilização de fertilizantes, poluição atmosférica, águas pluviais, entre outros (HUA et al., 2014; PRAMOD & DEVENDRA, 2014).

A concentração total dos elementos determinados em alimentos não condiz com informações nutricionais indicadas para uma dieta, uma vez que nem toda quantidade de analito ingerido é absorvido pelo organismo. Desta forma, estudos de bioacessibilidade são importantes, visando uma melhor avaliação dos teores de elementos presentes em diversas amostras de alimentos. Nestes estudos, a fração bioacessível refere-se à quantidade do composto ou elemento que é liberado de sua matriz e que é solúvel no trato gastrointestinal tornando-se, assim, disponível para ser absorvido pelo epitélio intestinal (SILVA et al., 2013; PEIXOTO et al., 2013; MINEKUS et al., 2014).

Com a importância do consumo de frutas vermelhas para o bem estar da saúde, fica evidente a necessidade do conhecimento da concentração liberada dos analitos no organismo. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a concentração total, bem como a concentração da fração bioacessível em amostras de amora, framboesa, mirtilo e morango.

### 2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do procedimento proposto e verificação das concentrações dos analitos, foram utilizadas amostras de morango adquiridas de um produtor da cidade de Itatiba, SP. As amostras de amora, framboesa e mirtilo congeladas foram adquiridas no comércio de Campinas, SP. Para a determinação da concentração total, foi feita uma decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas. Pesou-se aproximadamente 0,5 g de amostra, em relação a massa seca, e foram adicionados 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> e 3,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A solução resultante foi transferida para frascos volumétricos e o volume completado a 15 mL com água desionizada. A validação do método foi feita pesando aproximadamente 0,5 g de Material de Referência Certificado (CRM), aplicando a mesma metodologia descrita acima para as amostras de frutas.

Para a determinação da fração bioacessível foi utilizado o método proposto por MINEKUS et al. (2014), com as adaptações necessárias. Primeiramente,

pesou-se aproximadamente 5 g de cada amostra (amora, framboesa, mirtilo e morango). Na primeira etapa (boca) foram adicionados 4 mL de saliva e 1 mL de  $\text{CaCl}_2$  7,5 mmol  $\text{L}^{-1}$  às amostras, resultando em uma solução com pH 7, após ajuste com adição de NaOH 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , as quais foram posteriormente submetidas ao banho Dubnoff com agitação e aquecimento a 37 °C, por 10 min. Já na segunda etapa (estômago) foram adicionados 9,1 mL de suco gástrico, 700  $\mu\text{L}$  de  $\text{CaCl}_2$  2 mmol  $\text{L}^{-1}$  e o pH final da solução foi ajustado para 3 com adição de HCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , sendo novamente encaminhadas ao banho com agitação e aquecimento a 37 °C, por 2 h. Na terceira etapa (intestino) adicionou-se 18,5 mL de suco intestinal, 1,35 mL de  $\text{CaCl}_2$  9 mmol  $\text{L}^{-1}$  e o pH foi ajustado para 7 com adição de NaOH 1 mol  $\text{L}^{-1}$ . As soluções resultantes foram encaminhadas ao banho com agitação e aquecimento a 37 °C, por 2 h. Ao final, as amostras foram colocadas em banho de gelo por 20 min e posteriormente foram centrifugadas a 10.000 rpm, por 30 min., para separação da parte sólida e retirada do sobrenadante, que representa a fração bioacessível.

Para ambas as determinações foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Perkin Elmer modelo Optima 8300 DV (Norwalk, CT, EUA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação da concentração total de Al, Ba, Cu e Zn nas amostras de amora, framboesa, mirtilo e morango (Denominação do produtor: morango 1 – pequeno; morango 2 – grande) estão apresentadas na Figura 1.

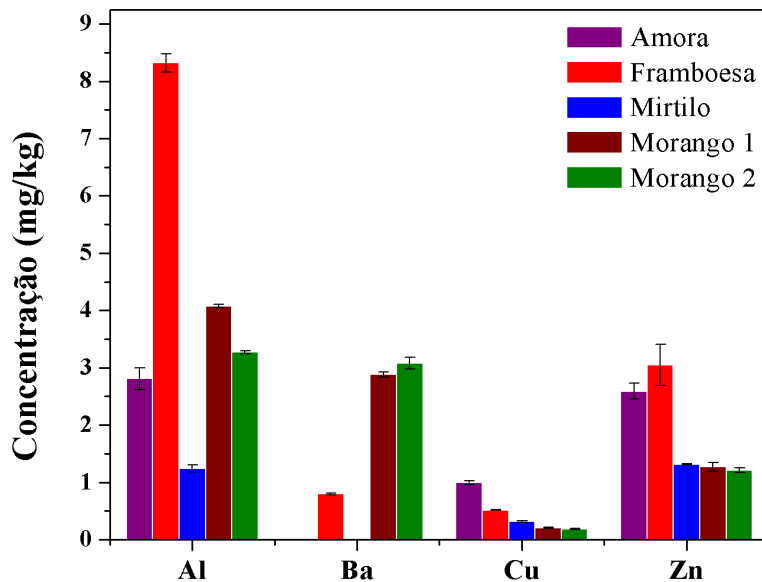


Figura 1. Gráfico de barras para as concentrações de Al, Ba, Cu e Zn nas amostras de frutas vermelhas.

Como pode ser observado na Figura 1, a amostra de framboesa apresentou maior concentração de Al e Zn; o mirtilo foi a amostra que apresentou menores concentrações para quase todos os elementos estudados; em relação aos morangos 1 e 2, os valores se mostram próximos para quase todos elementos, exceto para Al, que apresentou valor de concentração maior para morango 1, e Ba, cuja concentração foi maior para morango 2.

Para verificar a exatidão do método foram utilizados quatro CRMs, os quais apresentaram recuperações de 81 a 115 %, demonstrando a eficiência da decomposição.

Além da determinação da concentração total dos analitos, também é de extrema importância a avaliação da fração bioacessível. A determinação dos analitos Al, Ba, Cu e Zn nas amostras de frutas vermelhas estão apresentadas nas Tabela 1 e 2.

Tabela 1. Concentração da fração bioacessível das frutas amora, framboesa e mirtilo, obtidos por ICP OES.

Analito	Concentração, mg kg <sup>-1</sup>					
	Amora	Fração bioacessível (%)	Framboesa	Fração bioacessível (%)	Mirtilo	Fração bioacessível (%)
<b>Al</b>	0,085 ± 0,004	3,0	0,201 ± 0,032	2,4	0,419 ± 0,042	33,8
<b>Ba</b>	-*	-*	0,622 ± 0,029	78,3	-*	-*
<b>Cu</b>	0,379 ± 0,009	38,1	0,219 ± 0,006	42,2	0,137 ± 0,010	43,1
<b>Zn</b>	0,235 ± 0,075	9,1	0,366 ± 0,008	12,0	0,185 ± 0,016	14,0

Média ± desvio-padrão; -\*: Para esses elementos os valores de concentração total ficaram abaixo do LOD<sub>(m)</sub> do método.

Tabela 2. Concentração da fração bioacessível das frutas morango 1 e morango 2 obtidos por ICP OES.

Analito	Concentração, mg kg <sup>-1</sup>			
	Morango 1	Fração bioacessível (%)	Morango 2	Fração bioacessível (%)
<b>Al</b>	0,183 ± 0,020	4,5	0,116 ± 0,018	3,5
<b>Ba</b>	1,84 ± 0,04	63,9	2,28 ± 0,04	74,0
<b>Cu</b>	0,048 ± 0,001	23,2	0,117 ± 0,001	62,2
<b>Zn</b>	0,238 ± 0,012	18,7	0,672 ± 0,011	55,5

Média ± desvio-padrão.

Para Al, Cu e Zn obtiveram-se resultados para as frações bioacessíveis em todas as frutas. Para Ba, não foi possível quantificar a fração bioacessível para as amostras de amora e mirtilo, pois a concentração total desse elemento ficou abaixo do LOD<sub>m</sub>.

Considerando o limite máximo permitido de ingestão diária, o valor para Al é de 2 mg kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo. Já os valores médios recomendados para o consumo diário de Cu e Zn em adultos são de aproximadamente 0,9 e 9 mg, respectivamente (FOOD AND NUTRITION BOARD, 2001; AZEVEDO & CHASIN, 2003). Para Ba não existe valor recomendado ou tolerável para alimentos, uma vez que é um elemento potencialmente tóxico.

Relacionando os valores obtidos de bioacessibilidade para 400 g de frutas, que é a quantidade recomendada para o consumo diário (FIGUEIRA et al., 2016), os valores máximos ingeridos são de 0,17; 0,91; 0,15 e 0,27 mg para Al, Ba, Cu e Zn, respectivamente. Dessa forma, observa-se que os valores bioacessíveis encontrados no presente estudo estão abaixo do limite recomendado de ingestão diária para Cu e Zn, o que mostra que as frutas são partes complementares de uma dieta saudável, e que o consumo ideal para o ser humano deveria ser superior ao recomendado, além da necessidade de outras fontes de ingestão para suprir a necessidade diária para esses elementos.

Para Al, os valores bioacessíveis determinados ficaram abaixo do limite tolerável, o que mostra que não há riscos de intoxicação por esse elemento através da ingestão dessas frutas.

#### 4. CONCLUSÕES

De acordo com resultados obtidos no presente estudo, é possível afirmar que as frutas vermelhas são complementares para uma dieta ideal, já que podemos observar que alguns elementos essenciais são bioacessíveis, estando assim disponíveis para absorção pelo organismo humano. Entretanto, não deve ser descartada a necessidade de haver um controle dos analitos nas amostras de frutas, uma vez que esses analitos podem se tornar um risco a saúde se sua concentração extrapolar o limite máximo permitido de consumo diário.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

FIGUEIRA, T. R.; LOPES, A. C. S.; MODENA, C. M. Barreiras e fatores promotores do consumo de frutas e hortaliças entre usuários do programa academia da saúde. **Revista de Nutrição**, v. 29, p. 85-95, 2016.

Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. **Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc**. Washington, DC: National Academy Press; 2001

HUA, Z.; ZHEN-YU, W.; XIN, Y.; HAI-TIAN, Z.; YING-CHUN, Z.; AI-JUN, D.; JING, J.; JING, W. Determination of free amino acids and 18 elements in freeze-dried strawberry and blueberry fruit using an Amino Acid Analyzer and ICP-MS with micro-wave digestion. **Food Chemistry**, v. 147, p. 189–194, 2014.

PRAMOD, H. P.; DEVENDRA J, H. Determination of specific heavy metals in fruit juices using atomic absorption spectroscopy (AAS). **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, v. 8, p. 163-168, 2014.

PEIXOTO, R. R. A.; MAZON, E. A. M.; CADORE, S. Estimation of the bioaccessibility of metallic elements in chocolate drink powder using an in vitro digestion method and spectrometric techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 884-890, 2013.

SILVA, E. N.; LEME, A. B. P.; CIDADE, M.; CADORE, S. Evaluation of the bioaccessible fractions of Fe, Zn, Cu and Mn in baby foods. **Talanta**, v. 117, p. 184–188, 2013.

MINEKUS, M., ALMINGER, M., ALVITO, P., BALLANCE, S., BOHN, T., BOURLIE, C., CARRIÈRE, 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.