

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL E BIOACESSÍVEL DE METAIS EM EXTRATOS E MOLHOS DE TOMATES

DAISA HAKBART BONEMANN¹; ANA CLÁUDIA LUCKOW²; CAMILA CORRÊA PEREIRA²; ALEXANDER OSSANES DE SOUZA²; ADRIANE MEDEIROS NUNES³; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO⁴

¹Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – daisa_bonemann@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – anaclaudialuckow@yahoo.com.br; camila.cpereira@hotmail.com; alexander.souza@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, PPGQ/CCQFA – adriane.mn@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas, PPGQ/CCQFA – andersonsch@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O tomate é uma das frutas mais populares e consumidas no mundo, sendo importante na redução de doenças cardiovasculares e certos tipos de cânceres, como, por exemplo, o de próstata, de pulmão e o de estômago. Além disso, ele fornece nutrientes essenciais ao organismo humano, contribuindo para a ingestão de fibras, vitaminas, substâncias antioxidantes e minerais. Pode ser consumido em sua forma *in natura* ou processada, na forma de molhos, extratos e outros produtos, através da aplicação de tratamentos térmicos, os quais afetam significativamente a firmeza, a viscosidade e a consistência do produto. (HERNANDEZ et al., 2007; FRAGNI et al., 2018).

Diante da importância do consumo de tomates e de seus subprodutos no dia a dia da população, é extremamente importante avaliar a concentração total dos elementos presentes em amostras de molhos e extratos de tomates, a fim de garantir segurança alimentar para o consumidor e um controle de qualidade para as indústrias. Uma vez que a planta pode absorver uma concentração elevada de elementos essenciais e potencialmente tóxicos provenientes dos solos (KASA et al., 2015; FAN et al., 2017).

Para avaliar se os elementos estão em concentrações essenciais ou potencialmente tóxicas, é necessário estudos de bioacessibilidade que avaliam a quantidade do composto ou elemento que será liberado de sua matriz e será solúvel no trato gastrointestinal. (MINEKUS et al., 2014; PEREIRA et al., 2018). Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo determinar a concentração total e bioacessível de Cu, Mn, Pb e Zn em amostras de molho e extrato de tomate por MIP OES com sistema multimode (MSIS).

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho, duas amostras de extratos e duas amostras de molhos de tomates de diferentes marcas foram adquiridas no comércio local de Pelotas-RS. Para a determinação da concentração total, foram pesadas 4 g das amostras, que equivale a 0,5 g de massa seca, diretamente nos tubos digestores, com posterior adição de 5,0 mL de HNO₃, levou-se ao bloco digestor e acoplou-se um sistema de refluxo, com temperatura de resfriamento a 15 °C, para evitar perdas de reagente e analitos por volatilização. A solução permaneceu no bloco aquecido a 150 °C por 3 h. Após este período adicionou-se 1,0 mL de H₂O₂ e levou-se ao bloco por mais 1 h. As soluções resultantes, após resfriamento, foram transferidas para frascos de polipropileno e avolumadas a 20 mL com água desionizada.

Para avaliar a exatidão do método, foi utilizado o teste de adição para três diferentes níveis de concentrações, sendo 1,2; 1,8 e 2,4 mg kg⁻¹, e também, foi realizado um estudo comparativo com um método que utiliza o sistema fechado com frasco de politetrafluoroetileno (PTFE).

Para os estudos de bioacessibilidade, seguiu-se o procedimento descrito por MINEKUS et al. (2014), que consiste na simulação do sistema gastrointestinal (boca, estômago e intestino). Para isso, foram pesadas aproximadamente 5,0 g de cada amostra. Na simulação do processo que ocorre na boca (primeira etapa), foram adicionados 4,0 mL de saliva, 1,0 mL de CaCl₂ 7,5 mM e o pH foi ajustado a 7,0 com NaOH 1,0 mol L⁻¹. Posteriormente, as soluções foram encaminhadas ao banho dubnoff com agitação e aquecimento a 37 °C, por 10 min. Na simulação do processo que ocorre no estômago (segunda etapa), adicionaram-se 9,1 mL de suco gástrico, 700 µL de CaCl₂ 2,0 mM e o pH foi ajustado para 3,0 com adição de HCl 1,0 mol L⁻¹. Após, as soluções foram novamente encaminhadas ao banho dubnoff com agitação e aquecimento a 37 °C, por 2 h. Na simulação da digestão intestinal (terceira etapa), adicionaram-se 18,5 mL de suco intestinal, 1,35 mL de CaCl₂ 9,0 mM, ajustou-se o pH para 7,0 com adição de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e as soluções foram encaminhadas ao banho dubnoff 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 10 min, para separação da parte sólida (fração não bioacessível) e retirada do sobrenadante (fração bioacessível). A fração sólida passou pelo mesmo procedimento de decomposição ácida com sistema de refluxo, citado acima, para determinar a fração não bioacessível, a fim de validar a simulação do sistema digestório através de cálculos do balanço de massas.

As concentrações dos analitos Cu, Mn, Pb e Zn foram determinadas pelo espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) com sistema de introdução de amostras *multimode* (MSIS), que possibilita a introdução da solução de amostra e a geração química de vapor, simultaneamente, utilizando soluções de NaBH₄ 0,5% (m/v) e NaOH 0,5% (m/v) como meio para estabilizar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os parâmetros de méritos obtidos, observaram-se curvas de calibração com boa linearidade e bons coeficientes de correlação linear para todos os analitos investigados ($R^2 > 0,99$) na concentração total e bioacessível. Os resultados obtidos de Cu, Mn, Pb e Zn para a adição de analito apresentaram valores de recuperação de 81 a 116 %.

Além disso, para comparação entre os dois métodos foram utilizados o teste estatístico *t Student* pareado para um limite de confiança de 95 %, o que demonstrou que não há diferenças significativas entre os resultados encontrados, comprovando a exatidão do método proposto. Em relação a concentração total para as amostras de molho e extrato, os resultados estão apresentados na Figura 1.

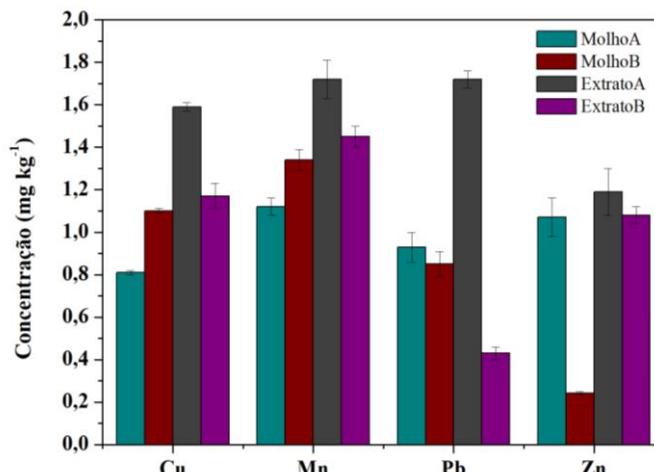


Figura 1. Concentrações totais de Cu, Mn, Pb e Zn nas amostras de molho e extrato de tomate obtidos por MIP OES.

Observa-se que para todos os elementos a amostra de extrato A foi a que apresentou as maiores concentrações, principalmente para Pb, que é um elemento potencialmente tóxico. Para verificar se as amostras estudadas contribuem para a ingestão diária recomendada de Cu, Mn e Zn e se Pb está acima do limite máximo recomendado de ingestão, foi feito estudos de bioacessibilidade e os resultados estão apresentados na Figura 2.

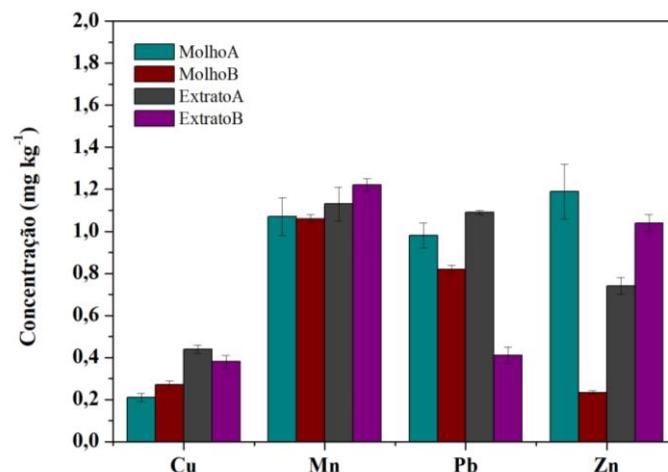


Figura 2. Concentrações bioacessíveis de Cu, Mn, Pb e Zn nas amostras de molho e extrato de tomate obtidos por MIP OES.

Com os estudos de bioacessibilidade, observa-se que todas as amostras apresentaram concentrações bioacessíveis para todos os elementos investigados. O Cu e o Mn apresentaram concentrações mais elevadas para as amostras de extrato A e B. Em relação a concentração de Pb, observa-se que a maioria das amostras apresentou elevadas concentrações bioacessíveis. Já para o Zn, as amostras de molho apresentaram valores de concentração bioacessível distintos, na qual a amostra A apresentou maior concentração bioacessível.

Comparando os valores encontrados para os elementos com o limite diário médio de ingestão recomendado, atribuindo o consumo de 100 g de molho ou extrato de tomate, para homens e mulheres adultos de diferentes faixas etárias, os valores de Cu, Mn e Zn são de 0,9; 2 e 9 mg, respectivamente (INSTITUTE OF MEDICINE, 2011). Já para o Pb o valor máximo recomendado de ingestão diária é de 36 µg (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Sendo assim, observa que para os elementos essenciais, embora apresentem elevadas concentrações bioacessíveis, os valores ficaram abaixo do estabelecido como recomendado, ficando evidente que molhos e extratos de tomates, embora industrializados, podem contribuir com a liberação de elementos essenciais para posterior absorção pelo organismo. Já para o Pb, todas as amostras apresentaram concentrações acima do valor máximo recomendado, o que merece atenção por parte das indústrias de processamento, no controle de qualidade, uma vez que este elemento é considerado potencialmente tóxico ao organismo.

4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, foi possível observar que existe a liberação dos elementos essenciais no trato gastrointestinal, contribuindo para a necessidade fisiológica do organismo humano. Entretanto o Pb, que é um elemento potencialmente tóxico, apresentou valores bioacessíveis superior ao limite máximo recomendado, comprovando a necessidade de haver um controle dos analitos nas amostras de molho e extrato de tomates, uma vez que eles podem se tornar um risco à saúde, se sua concentração extrapolar o limite máximo permitido de consumo diário. Dessa forma, é de suma importância para indústria fazer um controle rigoroso das matérias primas utilizadas na produção, principalmente do tomate, no intuito de identificar a possível fonte de contaminação do Pb.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

FAN, Y.; LI, H.; XUE, Z.; ZHANG, Q.; CHENG, F. Accumulation characteristics and potential risk of heavy metals in soil-vegetable under greenhouse cultivation condition in Northern China. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 367-373, 2017.

HERNÁNDEZ S. M.; RODRÍGUEZ, R. E.; DÍAZ, R. C. Mineral and trace element concentrations in cultivars of tomatoes. **Food Chemistry**, v. 104, p. 489-499, 2007.

INSTITUTE OF MEDICINE, 2011. **Dietary Reference Intakes (DRIs)**. Disponível em:
http://nationalacademies.org/hmd/~/media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRI-Tables/6_%20Elements%20Summary.pdf?la=en Acesso em: 22 de agosto de 2018.

KASA, E.; CONTIN, M.; & GJOKA, F. Accumulation of heavy metals in vegetables from agricultural soils. **Albanian Journal of Agricultural Science**, v. 14, p. 169-175, 2015.

MINEKUS, et al. A standardized static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. **Food Function**, v. 5, p. 1113-1124, 2014.

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