

## DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE MINERAIS NA CASCA E POLPA DE PÊSSEGOS DA REGIÃO SUL POR MIP OES

ANA RENATA DA ROSA LOUZADA<sup>1</sup>; LETÍCIA DE OLIVEIRA OLIZ<sup>2</sup>; MARIANA ANTUNES VIEIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [louzada\\_renata@hotmail.com](mailto:louzada_renata@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [leticia\\_oliz@hotmail.com](mailto:leticia_oliz@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [maryanavieira@hotmail.com](mailto:maryanavieira@hotmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O pêssigo (*Prunus pérsica* L.) é uma fruta de origem asiática pertencente à família *Rosaceae*, sendo valorizado no mercado mundial, devido ao sabor, aparência e valor econômico no âmbito da cadeia produtiva. O estado do Rio Grande do Sul destaca-se como maior produtor nacional, com média de 146 mil toneladas/ano, correspondendo a 65% da produção total do país, onde a produção concentra-se mais fortemente na Serra e na região Sul, principalmente no município de Pelotas. Esta última é uma área tradicional, caracterizando-se como maior produtora nacional de pêssigos para indústria de conservas e consumo *in natura* (RASEIRA et al., 2014).

As propriedades nutricionais do pêssigo estão associadas principalmente à presença de açúcares naturais, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, vitaminas (A e C), flavonóides, antocianinas, fibras dietéticas e minerais. Em sua composição elementar, o pêssigo pode conter macro e microminerais importantes para a saúde humana (K, Ca, Mg, Na, Fe, Zn, Mn e Cu) (MAHAN & ESCOTT-STUMP, 2003). Porém, existem riscos eminentes de que os frutos do pessegueiro possam absorver algum tipo de elemento tóxico e/ou potencialmente tóxico (B, Ba, Al, Cd, Cr, Hg, Pb) oriundos de diversas fontes tais como irrigação, fertilizantes, pesticidas, poluição, dentre outros (REZAEI et al., 2019).

Estudos demonstram que as cascas de frutas possuem mais nutrientes do que as polpas. No entanto, para que se tenha um aporte adequado de macro e micronutrientes, de acordo com a ingestão diária recomendada (IDR), é importante determinar a concentração elementar nas frutas. Porém, outro fator que deve ser considerado no que tange ao consumo de pêssigos *in natura* com casca e/ou o reaproveitamento das cascas geradas como resíduos da agroindústria, para a alimentação, é a possível presença de minerais tóxicos, sendo fundamental a sua quantificação para garantir a segurança alimentar (BRAMONT et al., 2018).

Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi desenvolver uma metodologia de decomposição com um sistema de refluxo (semifechado), utilizando ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) diluído e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para a determinação da concentração total dos elementos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em amostras de casca e polpa de pêssigo, empregando a técnica de MIP OES.

### 2. METODOLOGIA

As amostras foram fornecidas pela EMBRAPA Clima Temperado (Pelotas, RS, Brasil), a partir de três cultivares de pessegueiros instalados no campo experimental desta unidade (BR-3, Dourado-1 e Turmalina). Ao chegarem no laboratório, os pêssigos foram lavados com água deionizada, descartando os caroços e, as cascas e polpas separadas, homogeneizadas em *mixer* e congeladas a -16 °C. A otimização do método de decomposição foi realizada utilizando o cultivar Dourado-1, monitorando a concentração de HNO<sub>3</sub>, massa de amostra,

temperatura e tempo de decomposição e volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A eficiência do processo de decomposição foi avaliada através dos resultados da acidez remanescente obtida por titulometria, sólidos dissolvidos e carbono residual, determinado no MIP OES. Após estabelecer as melhores condições, pesaram-se 500 mg de amostra (base seca) diretamente no tubo de decomposição, com adição de 2 mL de água deionizada e 3 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (solução  $9 \text{ mol L}^{-1}$ ). A mistura foi aquecida num bloco digestor com sistema de refluxo semifechado (dedo frio) a  $135^\circ\text{C}$  durante 3 h. Após o arrefecimento das soluções, adicionaram-se 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% (m/v) e, em seguida, as soluções foram reaquecidas no bloco digestor por mais 1 h à  $120^\circ\text{C}$ . As soluções foram filtradas no papel filtro quantitativo C42 e transferidas para frascos de polipropileno, sendo avolumados a 50 mL com água deionizada e diluídas duas vezes, para posterior análise no MIP OES. Os mesmos procedimentos foram aplicados no preparo das soluções do material de referência certificado CRM-AGRO C1004a (polpa de tomate), a fim de avaliar a exatidão do método. Também foram aplicados testes de adição e recuperação para os elementos Al e Ba, não determinados no material certificado. As concentrações adicionadas foram baseadas na faixa linear das curvas analíticas obtidas por MIP OES. Todas as amostras foram decompostas em triplicata e os brancos foram preparados da mesma forma. Os parâmetros de mérito avaliados neste trabalho foram: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, precisão e exatidão. A exatidão do método foi estimada através dos valores de recuperação e através do teste Z score. As curvas de calibração foram preparadas utilizando soluções em branco e soluções padrão em  $\text{HNO}_3$  2% (v/v), com faixa linear empregada de 0,1 a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As melhores condições de decomposição ácida das amostras de pêssego foram: 500 mg de amostra (base seca), 2 mL de água deionizada e 3 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (solução  $9 \text{ mol L}^{-1}$ ), 3 h de decomposição a  $135^\circ\text{C}$  e, adição de 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com mais 1 h de decomposição a  $120^\circ\text{C}$ . A solução obtida após a decomposição ficou dentro das condições de trabalho estabelecidas pelo fabricante do MIP OES (acidez  $< 5\%$  v/v e sólidos dissolvidos  $< 3\%$  m/v), com acidez de 4,5% (v/v), sólidos dissolvidos 0,27% (m/v) e carbono residual 0,17% (m/v). Nessas condições, foi calculada a eficiência da decomposição, a partir do teor de carbono residual, encontrando-se 83%, o que comprova a capacidade de regeneração do  $\text{HNO}_3$  diluído e confirma a boa decomposição das amostras.

Foram encontrados bons valores de correlação linear ( $R^2 > 0,99$ ), indicando que a faixa linear de trabalho utilizada foi adequada para o procedimento proposto. Os limites de detecção variaram de 0,02 a  $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$  para todos os analitos e são adequados para a determinação elementar em amostras de pêssegos. A análise do CRM forneceu intervalos de recuperação entre 87 a 108% e valores de teste Z score menores que 2, indicando uma boa exatidão e desvios padrões relativos (RSD) inferiores a 10%, atestando também uma boa precisão. Para Al e Ba, a precisão foi avaliada através do teste de adição avaliando três níveis de concentração de padrões inorgânicos para uma amostra de polpa de pêssego (5,3; 8,0 e  $10,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Todas as amostras foram enriquecidas antes do procedimento de decomposição. As recuperações variaram de 81 a 105%, indicando uma boa exatidão, com valores de RSD menores que 10%, indicando também uma boa precisão.

O método desenvolvido foi eficiente para a determinação dos minerais em cascas e polpas de frutos de pêssegos mostrando que, no geral, as concentrações

dos elementos investigados foram superiores nas cascas às encontradas nas polpas. O macroelemento de maior expressividade foi o K, seguido por Ca, Mg e Na. O conteúdo de K variou de 1288 a 1631 mg Kg<sup>-1</sup> na casca e de 1326 a 1815 mg Kg<sup>-1</sup> na polpa das cultivares de pêssago estudadas, com valores encontrados concordantes com os de MANZOOR et al. (2012) que apresentaram concentrações variando entre 1287 mg kg<sup>-1</sup> na casca e de 1597 mg kg<sup>-1</sup> na polpa de diferentes cultivares de pêssago. O Mg variou entre 105 e 234 mg kg<sup>-1</sup> na casca e, de 72 a 146 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. Os conteúdos de Ca ficaram entre 73 e 139 mg kg<sup>-1</sup> na casca e, entre 34 e 89 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. Os níveis de Na oscilaram de 79 a 105 mg kg<sup>-1</sup> na casca e de 34 a 135 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. Na literatura, MITIC et al. (2019) encontraram concentrações elevadas para Ca, com variações de 168 a 295 mg kg<sup>-1</sup> na casca e 119 a 228 mg kg<sup>-1</sup> na polpa; para Mg as concentrações ficaram próximas ao presente estudo, com variações de 82 a 274 mg kg<sup>-1</sup> na casca e 34 a 192 mg kg<sup>-1</sup> na polpa e; para o Na as concentrações ficaram um pouco menores, com variações de 82 a 274 mg kg<sup>-1</sup> na casca e 34 a 192 mg kg<sup>-1</sup> na polpa dos cultivares de pêssago.

Os microelementos essenciais tiveram maiores concentrações nas cascas, predominando o Fe como maior constituinte, seguido de Mn, Zn e Cu. Os teores de Fe variaram entre 4,93 e 6,28 mg kg<sup>-1</sup> na casca e entre 2,73 e 4,07 mg kg<sup>-1</sup>, na polpa; com resultados próximos aos reportados na literatura para casca (6,23 mg kg<sup>-1</sup>) e mais elevados na polpa (1,70 mg kg<sup>-1</sup>) de pêssago (MANZOOR et al., 2012). A concentração de Mn variou de 1,57 a 2,38 mg kg<sup>-1</sup> na casca, enquanto 1,11 a 1,54 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. O zinco variou de 1,99 a 2,59 mg kg<sup>-1</sup> na casca e de 1,69 a 2,49 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. Para o cobre foram encontradas concentrações ficando entre 1,13 a 1,92 mg kg<sup>-1</sup> na casca e 1,03 a 1,27 mg Kg<sup>-1</sup>, na polpa. Os teores de Zn foram maiores do que os reportados na literatura para casca (0,71 a 0,88 mg kg<sup>-1</sup>) e polpa (0,70 a 0,76 mg kg<sup>-1</sup>) de pêssago (MITIC et al., 2019). Já os valores de Mn ficaram menores que os valores apresentados por BASAR (2006) para casca (4,76 mg kg<sup>-1</sup>) e polpa de pêssago (3,29 mg kg<sup>-1</sup>).

Dentre os microelementos não essenciais, B e Al tiveram maiores concentrações, seguidos do Ba. Boro é um elemento essencial para as plantas, mas que não consta ainda nas tabelas de composição de alimentos, seus teores variaram de 2,46 a 4,10 mg kg<sup>-1</sup> na casca e 1,99 a 3,46 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. O teor de Al variou de 2,48 a 3,99 mg kg<sup>-1</sup> na casca e de 1,50 a 1,96 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. Na literatura foram encontradas concentrações para o B, que variaram de 4,0 a 9,8 mg kg<sup>-1</sup> na casca e, entre 1,45 a 7,2 mg kg<sup>-1</sup> na polpa com valores máximos mais elevados e; para o Al os valores relatados variaram de 2,7 a 7,5 mg kg<sup>-1</sup> na casca e, entre 4,9 a 13,8 mg kg<sup>-1</sup> na polpa, com valores mais elevados para a polpa, quando comparados com o presente estudo (MITIC et al., 2019). Segundo a OMS, a dose de Al permitida em alimentos é 60 mg, estando muito superior aos teores encontrados nas amostras analisadas (WHO, 2003). As concentrações de Ba variaram de 1,65 a 2,80 mg kg<sup>-1</sup> na casca e de 0,64 a 1,29 mg kg<sup>-1</sup> na polpa. Na literatura não foram encontrados informações sobre os níveis máximos de Ba permitidos em frutas *in natura*, contudo foram relatados valores que variaram de 0,33 a 1,77 mg kg<sup>-1</sup> em frutas secas (ALTUNDAG & TUZEN, 2011) e valores de 0,32 a 7,97 mg kg<sup>-1</sup> em frutas nativas da região Sul do Brasil (Pereira et al., 2014).

#### 4. CONCLUSÕES

O método desenvolvido foi eficiente para a determinação dos minerais em cascas e polpas de frutos de pêssago, ficando comprovado que, no geral, as cascas têm níveis mais altos de minerais do que as polpas, o que sugere que a remoção da casca dos frutos de pêssago pode induzir a perdas de nutrientes e, por isso a ingestão desta fruta juntamente com casca pode ser mais benéfica como fonte potencial de nutrientes de elevado valor.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

BASAR, H. Elemental composition of various peach cultivars. **Scientia Horticulturae**, v. 107, p. 259-263, 2006.

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, *no prelo*, 2018.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**. São Paulo: Roca, 2003, 10, ed., 1052p.

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

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.

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.

RASEIRA, M. do C. B.; PEREIRA, J. F. M.; CARVALHO, F. L. C. **Pessequeiro**. 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**, China, v. 32, n.11, p. 839-853, 2019.

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