AVALIAÇÃO DO COBRE E ZINCO EM ALIMENTOS DE CONSUMO DIÁRIO

ELIANE ROSE SERPE*

RENATO JOÃO SOSSELA DE FREITAS**

Foram determinados os teores de cobre e zinco em 9 tipos de alimentos de consumo diário, representados por 3 a 6 amostras de cada produto. A análise foi efetuada pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados mostraram que os alimentos analisados não ultrapassaram o máximo permitido pela legislação brasileira para o cobre e zinco, demonstrando que os produtos não representam riscos de contaminação para o consumidor.

1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados também são componentes inevitáveis em nosso ambiente. Com o progresso da civilização humana houve aumento nas quantidades de diferentes metais na atmosfera. Determinados metais como cobre, ferro e zinco são essenciais em pequenas quantidades, mas são considerados tóxicos quando ingeridos em quantidades elevadas (24).

O cobre é amplamente distribuído na natureza. É geralmente encontrado como sulfeto, em quantidades de $7 \times 10^{-3}\%$ da crosta terrestre (8). Concentrações médias no solo estão na ordem de $18 \mu\text{g/g}$ e de 4 a $28 \mu\text{g/g}$ nas vegetações e pastagens. É usado como estimulante no crescimento de suínos e na agricultura, como fungicida e inseticida (8).

O cobre é um elemento-traço essencial para os animais. Desempenha papel na promoção da hematopoiese, como também é exigido para atividade biológica normal de muitas enzimas (8).

O cobre quando ingerido em quantidade excessiva ocasiona lesões no fígado e nos rins, além da "doença de Wilson", causada pelo acúmulo de cobre nos tecidos (6). Concentrações sanguíneas aumen

* Professor do Departamento de Saúde Comunitária da Universidade Federal do Paraná.

** Professor do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná.

tadas têm ocorrido em infecções, infarto do miocárdio, doenças hepáticas, doenças malignas, várias anemias, tirotoxicose e esquizofrenia (24).

A ingestão média diária de cobre pelo homem é de 2 a 5 mg e a absorção ao redor de 0,6 a 1,6 mg. De 0,5 a 1,3 mg de cobre é excretado pela biliar, 0,01 a 0,06 mg pela urina e grande proporção pelas fezes (1).

O cobre é amplamente distribuído em produtos alimentícios. As melhores fontes do metal são carne, fígado, rim, coração, bem como peixe e vegetais verdes. Cereais refinados e leite de vaca são fontes pobres, usualmente menos que 100 µg/kg de cobre (21).

O zinco está presente principalmente como sulfeto e carbonato. Na crosta terrestre sua concentração está na ordem de $8 \times 10^{-3}\%$, enquanto que nas forragens varia de 20 a 60 µg/g (8). A concentração média nos solos dos Estados Unidos foi registrada por Shacklette, citado por DOYLE & SPAULDING (8), como sendo de 44 µg/g. O zinco é usado extensivamente na indústria, especialmente na galvanização do ferro (8).

O zinco participa no metabolismo de proteínas, ácidos nucleicos, carboidratos e lipídios através de enzimas (14).

O zinco é encontrado em altas concentrações em muitos tecidos, sendo maiores na próstata, fígado, rim, músculo, pâncreas, baço e adrenal (25).

A intoxicação pelo zinco pode ocorrer como resultado de três processos distintos: a) ingestão de quantidades tóxicas de zinco em alimentos ou bebida; b) contato direto da pele com zinco ou sais de zinco e c) inalação de altas concentrações recentemente formadas de fumos de óxido de zinco. Vômito, um mecanismo protetor, ocorre após ingestão de grandes quantidades ou exposição a fumos contendo zinco. Além do vômito, os sintomas da toxicidade do zinco nos homens incluem desidratação, desequilíbrio eletrolítico, dor estomacal, náusea, letargia, tontura e descoordenação muscular (11).

A ingestão diária de zinco pelo homem é de 12 a 15 mg. A absorção é de 20 a 30% da dose ingerida, e a excreção diária é de aproximadamente 0,05 mg pela urina, 1 a 2 mg pelo trato gastrointestinal e 0,5 mg pelo suor (1).

Há grande variação de valores publicados na literatura para o mesmo alimento devido aos diferentes métodos de análise, fontes e variedade de alimento. Em geral, carne, ovos, produtos lácteos e mariscos (ostras em particular) são as maiores fontes de zinco. Frutas e vegetais são fontes pobres (11).

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o grau de contaminação de alguns alimentos destinados ao consumo humano, por cobre e zinco, através da espectrofotometria de absorção atômica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Os teores de cobre e zinco foram determinados em nove tipos de alimentos de consumo diário, representados por três a seis amostras de cada produto, de marcas ou procedências diferentes, obtidos no comércio de Curitiba, PR.

2.2 MÉTODOS

Antes de iniciar a análise, todo o material de vidro foi descontaminado com solução de ácido nítrico a 10% e lavado três vezes com água deionizada.

2.2.1 Destruição da matéria orgânica

O método analítico empregado foi baseado nas técnicas descritas pelas normas da Association of Official Analytical Chemists (2), FREITAS et al (10) e PERKIN-ELMER (19).

Foram pesados 5 g da amostra em cadinho de porcelana novo, carbonizados em chapa elétrica e incinerados em mufla a temperatura de 480-500°C, até resíduo de coloração branca ou cinza esbranquiçada. Após incineração, foram adicionados ao resíduo cerca de 10 ml de solução de ácido clorídrico a 10% e levado ao banho-maria durante 15 minutos, para melhor dissolução. O material foi recebido em balão volumétrico de 100 ml, lavado com água deionizada quente, e após resfriamento, completado o volume com água deionizada.

Realizou-se prova em branco de reagentes para proceder as leituras no aparelho, juntamente com as amostras, usando-se os padrões preparados a partir das soluções estoques de cada um dos metais, com quantidades iguais de reagentes da amostra.

2.2.2 Reagentes

- . Cobre eletrolítico
- . Zinco metálico
- . Ácido clorídrico concentrado e a 10%
- . Ácido nítrico concentrado e a 10%

Todos os reagentes empregados foram de alto grau de pureza.

2.2.3 Solução padrão de cobre

Solução estoque (1.000 ppm):

Dissolveu-se 1,0000 g de cobre eletrolítico em 5 ml de ácido nítrico concentrado, completando-se o volume para 1 litro com água deionizada. Preparou-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de cobre.

2.2.4 Solução padrão de zinco

Solução estoque (1.000 ppm):

Dissolveu-se 1,0000 g de zinco metálico em 5 ml de ácido clorídrico concentrado, completando-se o volume para 1 litro com água

deionizada. Preparou-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 2,0 e 4,0 ppm de zinco.

2.2.5 Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, modelo C.G. AA-7000 BC (12).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COBRE

Os teores de cobre determinados nas amostras dos nove tipos de alimentos analisados podem ser visualizados na Tabela 1.

TABELA 1 - TEORES DE COBRE EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS DE CONSUMO DIÁRIO

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UNIDADE (%)	COBRE (ppm)		
			mínimo	máximo	médio
Farinha de trigo	3	14,64	1,81	3,27	2,59
Pão francês	3	21,25	1,76	3,40	2,66
Batata inglesa	6	76,10	1,43	4,53	2,67
Tomate	6	94,62	1,04	5,48	2,27
Banana caturra	6	72,18	1,15	2,91	1,85
Arroz	3	12,72	2,31	3,68	3,14
Feijão preto	3	11,85	5,10	9,97	8,28
Carne	3	74,14	0,94	1,80	1,37
Leite pasteurizado tipo C	6	87,15	0,08	0,35	0,22

Todas as amostras apresentaram conteúdos de cobre dentro dos limites admissíveis pela legislação brasileira (30,00 ppm) (26).

PENNINGTON & CALLOWAY analisando os conteúdos de cobre de vários alimentos, encontraram médias e variações de 2,0 (0,9 a 3,9) ppm para a farinha de trigo; 2,3 (1,6 a 3,4) ppm para o pão branco; 3,4 (2,5 a 4,8) ppm para a batata; 0,8 (0,3 a 1,3) ppm para o tomate; 1,7 (0,7 a 3,0) ppm para a banana; 2,7 (2,0 a 3,3) ppm para o arroz; 7,4 (-) ppm para o feijão preto; 0,8 (0,1 a 1,8) ppm para a carne e 0,41 (0,02 a 4,0) ppm para o leite processado (18).

Os valores máximos encontrados no presente trabalho estão bem próximos daqueles apresentados por PENNINGTON & CALLOWAY (18), com exceção do tomate que está acima e do leite que está abaixo. Em relação à amostra de feijão preto, o nível médio está acima dos resultados obtidos por aqueles autores.

LINDOW et al encontraram valores de cobre de 1,7; 1,0 a 8,6; 1,9; 0,6; 1,7; 0,15; e 0,8 a 1,2 ppm, para amostras de farinha de trigo, feijão, arroz, tomate, batata, leite e carne, respectivamente, e valores de 2,1 e 3,4 ppm para banana e pão (16), resultando estes acima e aqueles abaixo dos valores médios determinados neste estudo, exceto para a amostra de feijão.

ZOOK et al (27) registraram valores de cobre para amostras de pão e farinha de trigo, de 2,1 e 1,8 ppm, em base seca, respectivamente, os quais aproximam-se daqueles citados por SCHROEDER (23) ou seja, 2,3 e 1,5 ppm.

DALTON & MALANOSKI encontraram para amostras de carne valores de 0,52 a 0,75 ppm e média de 0,65 ppm, enquanto Spaulding, citado por DOYLE & SPAUDING (8), encontrou 2,70 ppm.

BENZO et al registraram níveis de cobre em amostras de arroz, banana e feijão nos teores de 2,90, 5,40 e 10,70 ppm, respectivamente (40).

Valores de cobre em amostras de batata, revelados por WOLNIK et al (28), foram 0,96 (0,14 a 2,7) ppm, enquanto BAETZ & KENNER (3) registraram valores de 1,14 e 1,20 ppm, níveis abaixo dos observados no presente trabalho.

O nível mínimo de cobre no tomate obtido neste estudo aproximou-se do valor 1,17 ppm, encontrado por PICK et al (20). JANSON & ALLEN citam valores de sete países diferentes, variando de 6 a 45 ppm e mencionaram registros de uma literatura italiana de cerca de 100 ppm, em base seca (13).

JARRET (14), num estudo de revisão dos importantes elementos-traços em produtos lácteos, registrou valores de cobre para amostras de leite de várias fontes: Murthy et al, 0,086 (0,044 a 0,190) ppm; Antila & Antila, 0,058 (0,039 a 0,080) ppm e 0,100 (0,029 a 0,400) ppm da Federação Internacional de Produtos Lácteos.

3.2 ZINCO

Os conteúdos de zinco nas amostras de alimentos estudados encontram-se na Tabela 2.

De acordo com a legislação brasileira (26), os resultados obtidos não excederam o valor máximo tolerado (50,00 ppm).

O Codex Alimentarius não estabelece limites máximos de zinco para os produtos analisados neste estudo (9).

Os valores de zinco em alimentos selecionados da Amazônia, publicados por ROCHA & SHRIMPTON (22), foram 10,0; 5,0; 39,0; 2,0 a 10,0 e 1,0 ppm para o arroz, farinha de trigo, feijão, banana e tomate, respectivamente, valores que correspondem aos obtidos no presente trabalho, com exceção da farinha de trigo, que está um pouco abaixo do teor mínimo.

HALSTED et al (11) registraram valores, respectivos de 47,0; 3,40; 5,70; 2,90 e 2,00 ppm de zinco para amostras de carne, leite, pão, batata e tomate, que são compatíveis com os dados deste estudo.

TABELA 2 - TEORES DE ZINCO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS DE CONSUMO DIÁRIO

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE (%)	Z I N C O (ppm)		
			mínimo	máximo	médio
Farinha de trigo	3	14,64	6,69	10,76	9,05
Pão francês	3	21,25	7,57	11,04	9,57
Batata inglesa	6	76,10	2,18	8,60	4,50
Tomate	4	94,65	0,81	2,66	1,82
Banana caturra	5	72,25	1,53	8,68	3,39
Arroz	4	13,01	7,54	15,33	10,28
Feijão preto	5	12,83	30,11	37,96	34,89
Carne	4	74,40	27,86	57,99	43,69
Leite pasteurizado do tipo C	6	87,15	2,04	4,03	3,39

Os conteúdos de zinco em amostras de batata, registrados por - BAETZ & KENNER (3), foram 5,02 e 5,05 ppm, enquanto que WOLNIK et al (28) obtiveram níveis de 3,1 (1,1 a 7,0) ppm.

Murthy et al, Antila & Antila e Underwood, segundo JARRET (14), revelaram valores de zinco para amostras de leite de 2,30 a 5,10; 3,80 a 4,20 e 3,0 a 5,0 ppm, respectivamente. CASEY (5) encontrou 3,98 ppm. MUZZARELLI et al (17) obtiveram 3,83 a 5,83 ppm, apresentando dados de outros autores de 0,90 a 4,50 ppm. Frazeur registrou o valor médio de 5,10 ppm, mencionado no trabalho de JIMENES et al (15).

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- . Os teores de cobre e zinco encontrados nas amostras dos produtos analisados adquiridos no comércio de Curitiba, enquandram-se nos limites fixados pela legislação brasileira;
- . os conteúdos de cobre e zinco nas amostras estudadas apresetaram-se dentro da faixa de variação registrada por vários autores de diversos países.

Abstract

Coper and zinc of nine daily consumed food, represented by 3 and 6 samples of each product were determined by atomic absorption spectrofotometry. The results demonstrated that all food submitted to analysis has not surpassed the safety limit to consumer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 ANGELUCCI, E., MANTOVANI, D.M.B. Contaminantes metálicos em alimentos. Campinas : ITAL, 1981. 50 p.
- 02 ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 14.ed. Washington, 1984. 1141 p.
- 03 BAETZ, R.A., KENNER, C.T. Determination of heavy metals in foods. J.Agr.Food Chem., v. 21, n. 3, p. 436-40, 1973.
- 04 BENZO, Z., SCHORIN, H., VELOSA, M. Simultaneous quantitative determination of manganese, iron, copper and zinc by atomic absorption spectroscopy in tropical cereals, fruit and legume materials. J.of Food Science, v. 51, n. 1, p. 222-4, 1986.
- 05 CASEY, C.E. Concentrations of some trace elements in human and cow's milk. Proceedings of the University of Otago Medical School, v. 54, p. 7-8, 1976.
- 06 DAHER, A.L.K., FREITAS, R.J.S. de. Determinação do cobre em bebidas. Arg.Biol.Tecnol., Curitiba, v. 23, n. 1, p. 1-9, 1980.
- 07 DALTON, E.F., MALANOSKI, A.J. Meat and meat products. Atomic absorption analysis of copper and lead in meat and meat products. J.of AOAC, v. 52, p. 1035-38, 1969.
- 08 DOYLE, J.J., SPAULDING, J.E. Toxic and essential trace elements in meat: a review. J.of Animal Science, v. 47, n. 2, p. 398-419, 1978.
- 09 FAO/WHO. Food standards programme. Codex Alimentarius Commission. Contaminants. Rome, 1984. 33 p. (CAC/v. 17).
- 10 FREITAS, R.J.S.de, DAHER, A.L.K., SANTOS, M.A.B., TIBONI, E. B., CECATO, E. Técnicas analíticas de alimentos. Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná, 1979. p. 1-114.
- 11 HALSTED, J.A., SMITH JR, J.C. IRWING, M.J. A conspectus of research on zinc requirements of man. The Journal of Nutrition, v. 104, n. 3, p. 345-378, Mar.1974.
- 12 INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS C.G. Manual do equipamento C.G. AA 700 BC. São Paulo, 1986.
- 13 JANSON, J.T., ALLEN, C.E. Metallic contamination of foods. Canadian Chemistry and Process Industries, p. 389-394, Aug. 1940.
- 14 JARRET, W.D. A review of the important trace elements in dairy products. The Australian Journal of Dairy Technology v. 34, n. 1, p. 28-34, 1979.
- 15 JIMENEZ, A.M. et al. Elementos traça en alimentos. Alimentaria, n. 155, p.51-59, 1984.

- 16 LINDOW, C.W. et al. The copper content of plant and animal foods. The Journal of Biological Chemistry, v. 82, p. 465-471, 1929.
- 17 MUZZARELLI, R.A.A. et al. Atomic absorption determination of chromium, manganese, iron, copper and zinc in human, cow's and powdered milk. Milchwissenschaft, v. 38, n. 8, p. 453-457, 1983.
- 18 PENNINGTON, J.T., CALLOWAY, D.H. Copper content of foods. Journal of the Am.Dietetic Ass., v. 63, p. 143-153, 1973.
- 19 PERKIN-ELMER. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Connecticut, 1971.
- 20 PICK, F.E., DE BEER, P.R., VAN DICK, L.P. Copper content of South African fruits and vegetables. B.Environ.Contam. Toxicol., v. 37, p. 81-86, 1986.
- 21 REILLY, C. Metal contamination of food. London: Applied Science Pub., 1980. 227 p.
- 22 ROCHA, Y.R., SHRIMPTON, R. Conteúdo de zinco em alimentos selecionados da Amazônia. Cien.Tecnol.Aliment., v. 4, n. 1, p. 68-78, 1984.
- 23 SCHROEDER, H.A. The role of chromium in mammalian nutrition. The Am.J.of Clinical Nutrition, v. 21, n. 3, p. 230-44, 1968.
- 24 SCHROEDER, H.A., NASSON, A.P. Trace element analysis in clinical chemistry. Clinical Chemistry, v. 17, n. 6, p. 461-474, 1971.
- 25 UNDERWOOD, E.J. Trace elements in human and animal nutrition 4.ed. New York : Academic Press, 1977. 545 p.
- 26 VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Coletânea de atos em vigor pertinentes à atual legislação sanitária: de drogas, medicamentos, insumos farmacêuticos, produtos dietéticos e correlatos, alimentos, produtos de higiene, cosméticos, perfumes e saneantes domissanitários e de portos, aeroportos e fronteiras. s.l., 1979. v. 2.
- 27 ZOOK, E.G., GREENE, F.E., MORRIS, E.R. Nutrient composition of selected wheats and wheat product. VI. Distribution of manganese, copper, nickel, zinc, magnesium, lead, tin, cadmium, chromium and selenium as determined by atomic absorption spectroscopy and colorimetry. Cereal Chemistry, v. 47, p. 720-31, 1970.
- 28 WOLNIK, K.A. et al. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 2. Others elements in lettuce, peanuts, potatoes, soybeans, sweet corn, and wheat. J.Agric. Chem., v. 31, n. 6, p. 1244-49, 1983.