

OCORRÊNCIA DE CHUMBO E CÁDMIO EM FÍGADO DE  
AVES ABATIDAS NO RIO DE JANEIRO\*

Lídia Maria Basso \*\*

Herta Laszlo \*\*\*

1.0 - RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo principal avaliar o grau de contaminação dos frangos comercializados no Grande Rio por metais pesados, determinando-se o seu conteúdo de chumbo e cádmio. Simultaneamente, verificou-se a possibilidade do uso, para fins de análise de rotina em produtos cárneos, de um espectrofotômetro de absorção atômica com menor resolução e, assim, de preço mais acessível, bem como do emprego da mineralização da matéria orgânica por via seca, com auxílio de coadjuvantes, a fim de evitar o uso de ácidos minerais de alta pureza, importados de elevado custo e de difícil obtenção.

Os resultados mostraram que as aves analisadas não continham teores de Pb e Cd detectáveis pelo método empregado, isto é, não continham teores acima do "ruído" de 0,4 ppm para Pb e 0,04 ppm para Cd. (Valores até 8 e 1 ppm respectivamente, são permitidos pela Legislação Brasileira).

Quanto à técnica da mineralização da matéria orgânica por via seca, com auxílio de coadjuvantes, concluiu-se que ela é aplicável à análise de Pb em produtos cárneos, porém não é recomendável à análise de Cd.

\* Parte do trabalho de tese apresentado à Universidade Federal Fluminense - Faculdade de Veterinária, para obtenção do grau de Mestre em Medicina Veterinária, área de concentração de Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Alimentos de Origem Animal.

\*\* Professora Adjunta da Faculdade de Veterinária da UFF.

\*\*\* Professora Titular da Faculdade de Veterinária da UFF.  
(orientadora)

Um levantamento bibliográfico sobre os problemas toxicológicos referente a estes dois metais focalizados foi também efetuado.

## 2.0 - ABSTRACT

The main aim of this work was to evaluate the rate of heavy metals contamination in chicken marketed in Rio de Janeiro, by determining its lead and cadmium contents. Simultaneously it was checked if a less precise and cheaper atomic absorption spectrophotometer could be used in routine analysis of meat products and if dry ashing technique along with ashing aid in the sample destruction for the atomic absorption analysis of these two metals could be used, in order to avoid employing imported acids of high purity which are very expensive and difficult to get.

The results showed that the chicken that was analysed by this method had no detectable traces of lead and cadmium, there were no traces above the background noise of 0,4 ppm for Pb and 0,04 ppm for Cd. (The Brazilian law allows up to 8 and 1 ppm of Pb and Cd, respectively).

We have concluded that the dry ashing technique with ashing aid is applicable in lead analysis of meat products however not so reliable for cadmium analysis.

A review of the literature about toxicological problems caused by these two metals was also made.

## 3.0 - INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente por metais pesados provenientes do uso indiscriminado de produtos químicos os mais variados levou, no mundo inteiro, ao estudo de sua possível ocorrência em alimentos.

Em várias regiões do mundo, a presença de traços destes metais nos mais diversos alimentos têm sido detectada em níveis considerados perigosos para a saúde do homem e, por esta razão, a Legislação da maior parte dos países desenvolvidos prevê os teores máximos destes elementos permitidos em cada classe de alimento, tendo como base sua "in-

23

gestão semanal tolerável provisória" (1)\* e a dieta de cada povo.

No Brasil, provavelmente devido ao quase total desconhecimento do grau de contaminação de nossos alimentos, a legislação vigente (2) é pouco específica quanto às diversas classes dos mesmos, além de bastante elástica, quando comparada com a de outros países (3, 4, 5).

Para avaliação de um possível perigo toxicológico devido à presença destes metais em nossos alimentos faz-se necessária uma análise sistemática dos mesmos, levando em consideração as condições e as características de nosso povo.

O presente trabalho se propõe a determinar, em aves de consumo no Rio de Janeiro, pelo moderno método da espectrofluorimetria de absorção atômica, especificamente, com aparelho de menor resolução e, assim, de preço mais acessível, o teor de um dos metais mais pesquisados no exterior - o chumbo.

Embora para análise de cádmio, alguns autores não recomendem as condições utilizadas neste trabalho, é também finalidade do mesmo determinar o teor deste metal ou comprovar a inadequidade de tais condições.

---

\* O conceito de "dose diária aceitável" usado para aditivos e pesticidas, não se aplica a metais tóxicos contaminantes de alimentos, pois estes não têm utilização indicada como aditivos para alimentos nem como pesticidas para aplicação às culturas, por conseguinte, são unicamente contaminantes. Para estes casos, a Comissão de Peritos da FAO/OMS decidiu adotar o conceito de "ingestão semanal tolerável provisória". O termo semanal foi adotado tendo em conta que estes metais têm ação cumulativa e que a ingestão perigosa deve considerar teores ingeridos em períodos de tempo maiores de que um dia. O termo tolerável foi adotado em substituição à aceitável, para indicar maior preocupação com o fato da presente contaminação alimentar com metais tóxicos. A avaliação é provisória porque há incerteza sobre o grau de susceptibilidade individual a estes metais e sobre a exatidão da ingestão calculada.

Este trabalho se reveste de importância não apenas pelo aspecto de saúde pública que representa para os consumidores, mas também pelo aspecto econômico implicado, uma vez que limites de tolerância para metais pesados já tem sido impostos por países importadores de nossos alimentos.

Uma vez que a literatura cita os cereais como um dos alimentos onde mais se concentram o chumbo e o cádmio, especificamente na sua superfície (6, 7, 8), e de onde o homem recebe grande parte destes metais, seja por ingestão direta ou pelo consumo de carnes de animais de corte que se alimentaram destes (8), justifica-se a escolha das aves para este trabalho, pois sua ração baseia-se primordialmente em cereais. Tendo sido levado em consideração, também, que as aves contribuem hoje com uma parcela importante na dieta do brasileiro.

Considerando ainda que um dos locais onde os metais mais se concentram nos animais e no homem é o fígado (7, 9, 10) ele foi a peça anatômica das aves escolhidas para fins deste trabalho. E tendo-se em vista, também, que nas regiões industriais e de maior tráfego de veículos, os animais estariam mais sujeitos à poluição ambiental (6, 11) procurou-se obter, tanto quanto possível, amostras de fígados de aves criadas em tais regiões.

#### 4.0 - PROBLEMAS TOXICOLÓGICOS

Nos alimentos, constituídos basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e, em menor quantidade, de sódio, potássio, fósforo, cálcio e magnésio, foram encontrados traços de elementos metálicos, pelos primeiros pesquisadores do assunto, em quantidades muito pequenas para determinações acuradas pelos métodos disponíveis na época. Estes foram considerados contaminantes indesejáveis, pelo desconhecimento total de suas funções fisiológicas. Porém, mais tarde, com a descoberta de que alguns deles eram essenciais à saúde do homem, estes oligoelementos foram classificados em essenciais, não essenciais e tóxicos. Classificação esta geralmente aceita, porém insatisfatória, uma vez que a ingestão de grandes quantidades de quase todos os elementos, mesmo os essenciais, é nociva e o limite entre o nível de benefício e dano pode ser restrito.

Os metais atualmente conhecidos como essenciais ao

organismo humano ao nível de traços são: o ferro, o <sup>25</sup>co-  
bre, o zinco, o manganês, o cobalto, o molibdênio, o selê-  
nio, o cromo, o níquel, o estanho e o vanádio (6, 12, 13).  
É provável, que outros sejam incluídos nesta lista, a medi-  
da que as técnicas analíticas sejam mais e mais aprimora-  
das.

Entre os principais metais tóxicos que podem ocorrer  
como contaminantes dos alimentos e que tem merecido lu-  
gar de destaque nas pesquisas mundiais devem ser menciona-  
dos: o mercúrio, o arsênio, o chumbo e o cádmio (5, 13).

Para uma abordagem mais completa do problema toxico-  
lógico em que estão envolvidos os dois últimos elementos  
citados, alvo deste trabalho, faz-se necessário focalizar  
aspectos tais como a ocorrência destes metais na natureza,  
a origem e níveis de sua contaminação em alimentos, os dis-  
túrbios que causam ao homem quando presentes em teores  
elevados, etc..

#### 4.1 - CÁDMIO

O cádmio, provavelmente o mais letal dos ele-  
mentos metálicos (14), ocorre na natureza na forma  
de um mineral raro, a grinoquita (Cds) e também a  
companha muitos minérios de zinco, como a blendã  
(Zns) e a calamita ( $Zn_2 SiO_3(OH)_2$ ), dos quais é ge-  
ralmente extraído como subproduto (15, 16). Portan-  
to, através de erosões tem sido um contaminante am-  
biental desde remotas eras, porém este processo natu-  
ral é insignificante, quando comparado com as ativi-  
dades humanas como fonte de poluição (17).

Por algumas de suas propriedades como a resis-  
tência à oxidação e a capacidade de se combinar com  
outros metais, abaixando-lhes o ponto de fusão, é um  
dos metais mais utilizados no setor industrial, nota-  
damente em ourivesaria, no campo elétrico, para a  
fabricação de acumuladores e baterias, na indústria  
automobilística, na elaboração de substâncias plásti-  
cas vinílicas, onde age como estabilizador na forma  
de estearato, na indústria de tintas, vernizes prote-  
tores e cerâmica, e principalmente no processo de  
cadmiagem galvânica, para evitar corrosão de peças  
metálicas (9).

Em consequência deste emprego tão difundido do cádmio, não é de estranhar que traços deste metal sejam encontrados no ar, na água e no solo como resíduos da sua extração e da sua utilização e que, como resultado desta poluição ambiental, seja também encontrado nos organismos vivos e transmitido através da cadeia alimentar, sendo a ingestão a maior via de absorção em animais e no homem não sujeito a exposição ocupacional (18).

Além disto, atribui-se, também, ao uso de fertilizantes, tais como superfosfatos, a causa de sua presença em alimentos (7, 12, 19). RAUTU e col.(19) indicam teores de cádmio em superfosfatos na ordem de 8 µg/g.

Segundo LANG (6) a contaminação de alimentos pelo cádmio pode ainda ter origem em recipientes de zinco que, normalmente, contêm cádmio ou em recipientes revestidos de ligas metálicas contendo este elemento ou galvanizados por ele. Na maior parte dos países, o uso deste tipo de recipiente para alimentos ou peças de máquinas que entram em contato com estes durante seu processamento tecnológico está sendo proibido devido ao perigo de intoxicação pelo cádmio.

SCHROEDER e cols.(20) examinaram o teor de cádmio numa grande variedade de alimentos, inclusive carnes, nas quais variava entre 0,19 e 3,49 ppm, com um teor médio de 0,88 ppm. NORDBERG (21) indica teores de 1,6; 0,5 e 0,62 mg/Kg nos rins de bovinos da Tcheco-Eslováquia, Gran-Bretanha e Suécia, respectivamente. Nos Estados Unidos, 0,04 µg/g de cádmio foram encontrados por SCHROEDER e col. (7) em fígado de galinha. Teores de 2,1 mg/Kg em ostras nos Estados Unidos e 420 mg/Kg em moluscos do Japão foram relatados pela OMS/WHO (22). Estes teores não podem ser tomados como referência para uma generalização, uma vez que, como indicam SCHROEDER e col.(7), eles variam muito em alimentos iguais, de país para país e até mesmo de região para região, dentro do mesmo país. É sem dúvida nos cereais, vísceras (rins de bovinos e suínos) e pescados em que os mais altos níveis de cádmio tem sido encontrados (7).

A dose diária de ingestão de cádmio calculada na República Federal Alemã é de 115 a 330  $\mu\text{g}$  e nos Estados Unidos é de 213 a 469  $\mu\text{g}$  (6).

Segundo a comissão de peritos da FAO/WHO (23) a ingestão provisória tolerável de cádmio é de 400 a 500  $\mu\text{g}$  por semana.

O teor máximo de cádmio permitido em alimentos no Brasil é de 1 ppm, com exceção de bebidas, onde é mais baixo (2).

O cádmio se acumula no homem com a idade, sendo praticamente inexistente em recém-nascidos e atingindo cerca de 30 mg aos 50-60 anos, quando passa a decrescer ligeiramente (6, 7, 12, 18). Depois de absorvido, concentra-se, principalmente, nos rins e no fígado (6, 9) e sua ação tóxica se deve ao seu efeito bloqueador sobre o grupamento sulfidrila (-SH) de proteínas (9, 14). Deste modo, age como competidor de metais essenciais como o zinco (12), na ação de enzimas (5).

Os distúrbios orgânicos devidos a contaminação pelo cádmio se manifestam de diversas formas, diferindo em intoxicações de caráter agudo e de caráter crônico. Nas primeiras prevalecem as perturbações do aparelho respiratório e gástrico, enquanto que nas últimas os efeitos mais notáveis, conseqüentes de um lento e progressivo acúmulo deste elemento, são aqueles verificados na doença de Itai Itai, ocorrida no Japão onde uma grave contaminação por cádmio foi observada. São eles: a osteomalácia a anemia, o enfisema e os distúrbios da função renal (9, 18). Lesão no córtex renal pode ocorrer quando o nível de cádmio excede 200 mg/Kg (6, 12). A hipertensão, além de outros numerosos efeitos tóxicos, foi atribuída ao cádmio por vários pesquisadores sem que, no entretanto, tenham apresentado provas confirmatórias de suas hipóteses (5, 6, 9, 24).

#### 4.2 - CHUMBO

O principal minério de chumbo, de onde provem quase todo o metal do comércio, é a galena (PbS). O chumbo é largamente utilizado no recobrimento de cabos elétricos e na elaboração de diversas ligas, po-

rém, é na forma de um composto orgânico - o chumbo tetraetil (Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) - adicionado a gasolina como anti-detonante, que encontra seu emprego mais nefasto ao meio ambiente (15, 16).

Segundo a "American Chemical Society" (25), uma gasolina média contém 3g de Pb/gal e aproximadamente 2/3 do chumbo consumido é exalado no meio ambiente. Um carro americano médio, trafegando durante um ano emite 2,5 Kg de chumbo (26). Na República Federal Alemã, LANG (6) indica que, no ano de 1969, 7.000 toneladas de chumbo foram emitidas ao ar desta maneira e que em regiões de pouco tráfego o teor de chumbo do ar varia de 0,03 até 0,1 µg/m<sup>3</sup>, enquanto que nas grandes cidades, pode alcançar 15 µg/m<sup>3</sup> e em condições climáticas desfavoráveis até 35 µg/m<sup>3</sup>. Esse chumbo cai inevitavelmente sobre plantações e água, contaminando-as. LANG (6), MOTTO e col. (11), CANNON e col. (28) indicam que o conteúdo de chumbo em plantações aumenta com a proximidade de estradas e com o volume de tráfego.

Uma outra fonte de resíduos de chumbo possível em alimentos, assinalada por LEHNERT e col. (8) e por SOMERS e col. (29), é o uso de pesticidas como o arseniato de chumbo, que também se acumula em plantações e solos.

O teor de chumbo em alguns alimentos da República Federal Alemã, fornecido por LANG(6), está relacionado na Tabela 1.

Segundo o mesmo autor, estes teores sofrem um aumento de 3 a 5 vezes os valores indicados, quando estes alimentos crescem próximo a estradas de tráfego intenso.

BOGEN (30) determinou o teor de chumbo em alguns alimentos e encontrou valores relativamente altos em carnes - 0,420 ppm.

LEHNERT e col. (8) analisaram o conteúdo de chumbo de vários alimentos de distintas regiões da Alemanha Ocidental e, para aves (frangos), encontraram teores oscilando entre 0,12 e 0,33 µg/g.

DALTON e col. (31) analisaram o teor de chumbo em diversas partes anatômicas de suínos, bovinos e aves (perus) dos Estados Unidos. Os mais altos níveis

foram encontrados em corações de suínos (valor médio de 8,86  $\mu\text{g/g}$ ), rins de bovinos (valor médio de 12,2  $\mu\text{g/g}$ ) e fígados de perus (valor médio de 10,9  $\mu\text{g/g}$ ).

TABELA 1: Conteúdo de Pb em alguns alimentos da Alemanha, em mg/Kg de peso fresco.

ALIMENTOS	TEORES DE Pb ppm
Vegetais aéreos	0,2 - 4,0
Vegetais subterrâneos (batata)	0,1 - 0,5
Frutas	0,2 - 0,5
Cereais	0,3 - 8,0
Carnes	0,1 - 0,2
Leite	0,02 - 0,05
Queijo	0,02 - 1,0
Ovos	0,64 - 1,3
Peixe	0,07 - 0,3

FONTE: K. LANG, página 120

LANG (6) e NEUHAUS (12) calcularam em 300 a 600  $\mu\text{g}$  e 200 a 400  $\mu\text{g}$ , respectivamente, a dose diária de chumbo que penetra no organismo humano e indicam os alimentos como fonte principal, além de menores contribuições provenientes do ar e da água. Ressaltam ainda que, aproximadamente, 10% do chumbo ingerido é absorvido, enquanto que para o chumbo inalado, esta taxa sobe para aproximadamente 40%, dependendo, porém, do tamanho da partícula.

Segundo a Comissão de Peritos da FAO/WHO (23) a dose provisória tolerável de chumbo é de 3 mg por semana, que corresponde a 0,05 mg/Kg de peso corporal por semana. Isto perfaz uma dose diária tolerável de 0,43

mg de chumbo por dia. Como estes valores são provisórios, e como ainda existe muita controvérsia a respeito dos níveis toleráveis de chumbo no organismo humano, não se pode ignorar as quantidades reais deste metal tóxico ingerido através dos alimentos (32).

Para a maior parte dos países desenvolvidos, os limites legais prescritos para o conteúdo de chumbo em alimentos é de 2 ppm (5). No Brasil, este limite se estende para 8 ppm, com exceção de bebidas, onde é mais baixo (2).

O chumbo se acumula no homem com a idade (33), tendo sido avaliado seu nível normal no homem em 130 mg (6). Depois de absorvido, se distribui, principalmente, para os ossos, o fígado, os rins e o trato respiratório superior (10, 32). Sua ação tóxica, segundo LANG (6) e OEHME (10), se deve, também, como foi visto para o cádmio, à combinação com grupamentos sulfidrila (-SH) de aminoácidos e proteínas, resultando na inibição de enzimas.

Ressalte-se, do ponto de vista toxicológico a perturbação ocasionada pelo chumbo em quase todas as fases da formação da hemoglobina (6). Estudos efetuados indicam que um dos primeiros sinais de intoxicação por chumbo é a porfirinúria (10).

Entre as manifestações clínicas que resultam da retenção de chumbo no organismo podem ser citadas: a anemia, as encefalopatias e a lesão renal (6,12).

## 5.0 - MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 - MATERIAL

5.1.1. EQUIPAMENTOS - Além dos equipamentos de uso comum em laboratórios, foram utilizados:

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo 1200, com sensibilidade e limite de detecção para chumbo de, respectivamente, 0,11 e 0,02 µg/ml e para cádmio de, respectivamente, 0,011 e 0,0006 µg/ml, para análise por chama, nos comprimentos de onda de maior sensibilidade, e, que na elaboração deste trabalho foi operado nas seguintes condições:

FONTE - lâmpadas de cátodo oco específicas para <sup>31</sup> chumbo e cádmio, correntes de 3 a 5 mA, respectivamente, e lâmpada de hidrogênio de espectro contínuo, corrente 10 mA.

COMPRIMENTO DE ONDA - 217,10 nm para chumbo e 288,90 nm para cádmio.

FENDA - 1 mm para chumbo e 0,5 mm para cádmio.

FLUXO DE COMBUSTÍVEL - acetileno (chama oxidante para ambos os elementos) + 0,8 l/min. para chumbo e + 0,5 l/min. para cádmio (acertados diariamente para rendimentos máximos).

FLUXO DE COMBURENTE - ar (10,5 l/min.).

SENSIBILIDADE - 0,17 µg/ml para chumbo e 0,016 µg/ml para cádmio.

- Instalação para pré-incineração das amostras de montagem própria com material disponível, baseada na montagem de THIERS (34), modificada por DALTON (31). (Figura 1)

5.1.2. VIDRARIA - O material de vidro graduado empregado pertencia a classe A.

5.1.3. REAGENTES - Todos os reagentes utilizados foram de classe pró-análise (PA) e a água empregada no preparo de soluções padrão e demais soluções, foi destilada e deionizada.

5.1.4. SOLUÇÕES PADRÃO - As soluções padrão de chumbo e cádmio foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento:

- Solução Padrão de Chumbo (35): Dissolveram-se 1,5985 g de nitrato de chumbo, previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas, em água destilada e deionizada, adicionaram-se 10 ml de ácido nítrico a 65% e diluiu-se a solução para 1.000 ml (cada ml contém 1 mg de Pb). A partir desta solução estoque, prepararam-se, diariamente, soluções de trabalho, nas concentrações oportunamente indicadas.

- Solução Padrão de Cádmio: Diluiu-se o conteú-

do de uma ampola de padrão de cádmio para 1.000 ml com água destilada e deionizada (cada ml contém 1 mg de Cd). A partir desta solução estoque prepararam-se, diariamente, soluções de trabalho, nas concentrações oportunamente indicadas.

5.1.5. AMOSTRAS - As amostras de fígado de frangos, provenientes de seis regiões distintas, foram preparadas eliminando-se, tanto quanto possível, a gordura e tecido conjuntivo e homogeneizando-se em liquidificador, tendo-se o cuidado de evitar o superaquecimento do mesmo. Após serem distribuídas em frascos de amostras, foram guardadas em freezer (-20°C) até o momento da análise.

## 5.2 - MÉTODOS

5.2.1. Abertura da Amostra por Via Seca - Utilizou-se uma técnica baseada naquela descrita por DALTON e col. (31), obtendo-se as cinzas, com ajuda de nitrato de magnésio, em forno de mufla na temperatura de 440 - 460°C, após pré-incineração. O branqueamento e dissolução das mesmas foi feito com ácido nítrico.

5.2.2. Teste de Recuperação - Com a finalidade de averiguar possíveis perdas na mineralização, foram realizados testes de recuperação. Para isto, a cada um de seis cadinhos contendo aproximadamente 10 g de amostra (pesada com precisão de 0,1 mg), cujo teor dos elementos analisados já havia sido previamente estimado em "zero", adicionaram-se quantidades conhecidas de solução padrão de chumbo e cádmio.

Foram adotadas quantidades correspondentes aos limites permitidos pela Legislação Brasileira para estes elementos, isto é 8 µg/g e 1 µg/g, respectivamente. Porém, como após a dissolução das cinzas e sua diluição, as concentrações das soluções medidas no aparelho de absorção atômica corresponderiam a, aproximadamente, 4 e 0,4 µg/ml, respectivamente, e, assim, estariam abaixo do limite das respectivas faixas ótimas de trabalho do aparelho para estes elementos (5,0 a 20,0 µg/ml para Pb e 0,5 a 2,0 µg/ml para cádmio).

mio) (36, 37), outras quantidades conhecidas dos mesmos foram adicionadas, após a dissolução das cinzas.

A análise foi efetuada em triplicata e para cada tomada de amostra procedeu-se da seguinte forma:

A cada porção de aproximadamente 10 g de amostra, pesada com precisão de 0,1 mg de cada um dos seis cadinhos; juntou-se 1 ml de solução padrão diluída contendo 84 µg de chumbo e 8,4 µg de cádmio e prosseguiu-se a mineralização como indicado em 5.2.1.. Visando, proceder a análise pelo método de adição de padrão à amostra (5, 13, 37), após a dissolução das cinzas reunidas de seis cadinhos e sua diluição para 100 ml, tomaram-se duas alíquotas de 20 ml; à primeira adicionou-se 1 ml de solução padrão diluída contendo 100 µg de chumbo e 10 µg de cádmio e completou-se o volume para 25 ml com branco (cada ml desta diluição correspondeu a 4 µg de chumbo e 0,4 µg de cádmio, adicionados após a mineralização); à segunda adicionaram-se 2 ml de solução padrão diluída, contendo 100 µg de chumbo e 10 µg de cádmio por ml e completou-se o volume para 25 ml com branco (cada ml desta diluição correspondeu a 8 µg de chumbo e 0,8 µg de cádmio, adicionados após a mineralização).

O branco, a fim de conter as mesmas quantidades de ácido nítrico e nitrato de magnésio empregadas na mineralização e dissolução da amostra, foi preparado com as mesmas quantidades destas substâncias utilizadas na obtenção das cinzas.

O procedimento para o teste de recuperação de chumbo e cádmio com 8 ppm e 1 ppm no fígado, respectivamente, está esquematizado nas tabelas 2 e 3.

As absorvâncias referentes a chumbo e a cádmio das alíquotas foram lidas no aparelho de absorção atômica, com as lâmpadas específicas, após o ajuste deste para cada uma e foram corrigidas dos possíveis interferentes pelos valores encontrados com lâmpada de hidrogênio. As leituras foram efetuadas com integração, de 10 segundos, por três vezes, intercalando-se branco a cada leitura da amostra.

TABELA 2: Adição de chumbo e cádmio à amostra antes da mineralização e seu correspondente valor na solução de cinzas.

PADRÃO ADICIONADO ANTES DA MINERALIZAÇÃO µg*		VOLUME DE DILUIÇÃO ml	ALÍQUOTA					
			INICIAL			FINAL		
Pb	Cd		VOL. ml	Pb µg	Cd µg	VOL. ml	Pb µg/ml	Cd µg/ml
504	50,4	100	20	100,08	10,08	25	4,03	0,403

\* Refere-se ao conjunto de seis cadinhos

TABELA 3: Adição de chumbo e cádmio à solução de cinzas e seu correspondente valor na diluição.

IDENTIFICAÇÃO	ALÍQUOTA			SOLUÇÃO FINAL		
	VOL. ml	Pb µg	Cd µg	VOL. ml	Pb µg/ml	Cd µg/ml
a.	20	100	10	25	4,00	0,400
b.	20	200	20	25	8,00	0,800

Para o cálculo dos teores destes elementos nas soluções finais das alíquotas "a", foi utilizada a seguinte fórmula (5, 13, 37):

$$\frac{X}{X+a} = \frac{A_1}{A_2}$$

onde: X = concentração do elemento na amostra após diluição;

A<sub>1</sub> = absorvância da amostra contendo apenas branco;

a = concentração do elemento adicionado, calculado após a diluição;

A<sub>2</sub> = absorvância da amostra contendo a adição de padrão, e para o cálculo da percentagem de recuperação na mineralização levou-se em consideração, apenas, as quantidades adicionadas antes desta.

O teor encontrado referente a alíquota "a", descontou-se o valor adicionado posteriormente, para efeito de levar a leitura para a faixa ótima de trabalho.

5.2.3 - Teor de Chumbo e Cádmio em Fígado de Aves - Para a determinação da concentração de chumbo e cádmio nas amostras de fígado de aves provenientes das distintas regiões fornecedoras ao mercado, do Grande Rio, procedeu-se a mineralização das mesmas e dissolução das cinzas como indicado em 5.2.1, trabalhando-se com tomada de amostra de, aproximadamente, 10 g + 0,1 mg, contidas em um cadinho e diluindo-se a dissolução das cinzas para 25 ml.

Ao estimar o teor destes elementos contidos nas amostras, a fim de calcular a quantidade de padrão que deveria ser adicionada para o procedimento da análise pelo método de adição de padrão, verificou-se que as absorvâncias lidas com as lâmpadas de chumbo e de cádmio eram do mesmo valor do que as lidas com lâmpada de hidrogênio. Por este motivo não houve necessidade de prosseguir a análise.

6.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO6.1 - TESTE DE RECUPERAÇÃO

Os resultados obtidos para o teste de recuperação estão reunidos nas tabelas 4 e 5.

TABELA 4: Recuperação de chumbo adicionado à amostra de fígado de aves.

Amostra e respect. alíquota nº	Pb teórico na alíquota em µg/ml			Absorbância	Pb encontrado na alíquota "a" em µg/ml		Recuperação %
	Total	Adic. às cinzas	Adic. à amostra		Total	ref. à adic. à amostra	
1 <sub>Aa</sub>	8,03	4,00	4,03	0,195	7,36	3,36	83,4
1 <sub>Ab</sub>	12,03	8,00	4,03	0,301	-	-	-
1 <sub>Ba</sub>	8,03	4,00	4,03	0,180	7,35	3,35	83,1
1 <sub>Bb</sub>	12,03	8,00	4,03	0,278	-	-	-
1 <sub>Ca</sub>	8,03	4,00	4,03	0,191	7,28	3,26	81,4
1 <sub>Cb</sub>	12,03	8,00	4,03	0,296	-	-	-

Dos valores de recuperação para chumbo que se encontram na tabela 4, obtém-se a média de 82,6% ± 3,2% rel. indicada com limite de confiança relativo que foi calculado

pela fórmula :  $\frac{K_n R}{\alpha} \times 100$ , na qual  $K_n$  é uma constante tabelada ( $\alpha=0,05$ ) (38).

Do ponto de vista da propagação de erro, considerou-se o erro da medida de volumes com vidraria de classe A, para a adição de padrões à amostra, insignificante perante o erro da determinação no aparelho de absorção atômica. Por isso, não houve necessidade de adição de erros e o erro relativo dos resultados da recuperação é o mesmo dos teores experimentais obtidos para a solução das cinzas.

Tratando-se de uma análise de traços, uma recuperação desta ordem pode ser considerada satisfatória. GORSUCH (39) trabalhando com mineralização em forno de mufla, numa temperatura de 450°C, e utilizando ácido nítrico ou nitrato de magnésio como coadjuvante da incineração, encontrou valores de recuperação de 98% em cacau, para uma adição de 1 ppm de chumbo em forma de nitrato. O mesmo autor, empregando diferentes matérias orgânicas (cacau e cloreto de polivinila) adicionadas de 10 ppm de chumbo em forma de cloreto e incinerado a 450°C, com ácido sulfúrico como coadjuvante, demonstrou a influência da matriz sobre a recuperação, que foi de 97% com cacau e de apenas 59% com cloreto de polivinila.

ANDERSON (40) relata recuperação de 90% em tecido de peixe, empregando, também, mineralização por via seca a 500°C, usando cápsula de porcelana e sem coadjuvante de incineração.

DALTON e col. (31) em tecido muscular e órgãos de animais de açougue, isto é, em matéria orgânica semelhante a empregada neste trabalho, variando temperatura, tempo de incineração e outros fatores (entre eles adição de coadjuvantes), obtiveram uma recuperação em torno de 80%.

No que se refere à determinação de cádmio, o preparo da amostra para análise por absorção atômica, quanto a destruição da matéria orgânica, não foi feito nas condições recomendáveis (39), porém, aproveitando-se a amostra preparada para a análise de chumbo, tentou-se determinar ao mesmo tempo aquele elemento. Entretanto, o valor médio de recuperação sendo igual a  $62,1\% \pm 17,2\%$  rel., não pode ser considerado satisfatório.

GORSUCH (39) também relata recuperação relativamente baixa de cádmio. Incinerando cacau contendo 10 ppm de cádmio num sistema fechado, em atmosfera de oxigênio, utilizando

para isso um frasco de sílica com passagem de ar, obteve, com uso de ácido nítrico ou de nitrato de magnésio, 76 e 78%, respectivamente, e indica como causa da perda de cádmio (principalmente por volatilização), a presença destes coadjuvantes de incineração. Verifica-se, também por seus resultados, que ao empregar ácido nítrico a perda por retenção no cadinho de sílica foi bem superior a que ocorreu ao utilizar nitrato de magnésio.

KIRKPATRICK e col. (32) por sua vez relatam, para uma adição de 0,20 ppm de cádmio à carne curada, uma recuperação média de  $96,1\% \pm 4,8$ , incinerando a  $450^{\circ}\text{C}$  e com ajuda de ácido nítrico.

TABELA 5: Recuperação de cádmio adicionado à amostra de fígado de aves.

Amostra e respect. alíquota nº	Cd teórico na alíquota em $\mu\text{g/ml}$			Absorbância	Cd encontrado na alíquota "a" em $\mu\text{g/ml}$		Recuperação %
	Total	Adic. às cinzas	Adic. à amostra		Total	ref. à adic. à amostra	
1Aa	0,803	0,400	0,403	0,210	0,672	0,272	67,5
1Ab	1,203	0,800	0,403	0,335	-	-	-
1Ba	0,803	0,400	0,403	0,203	0,639	0,239	59,3
1Bb	1,203	0,800	0,404	0,330	-	-	-
1Ca	0,803	0,400	0,403	0,192	0,640	0,240	59,6
1Cb	1,203	0,800	0,403	0,312	-	-	-

ANDERSON (40), sem uso de coadjuvantes, indica uma recuperação média de 95% em peixe adicionado de 50 ppm de cádmio.

39

Neste trabalho, as tentativas de incineração das amostras de fígado nos cadinhos de sílica, sem uso de nitrato de magnésio como coadjuvante, resultaram numa camada delgada de cinzas que se aderiu às paredes dos cadinhos de tal maneira que não permitiu sua remoção, nem por dissolução, nem mecanicamente e teve como consequência a perda dos respectivos cadinhos.

Uma possível interferência de chumbo na determinação de cádmio foi demonstrado (41) não existir, por um teste de recuperação de cádmio em presença de quantidade dez vezes maior de chumbo.

#### 6.2 - TEOR DE CHUMBO E CÁDMIO EM FÍGADOS DE FRANGOS

Como já foi mencionado em 5.2.3, as absorbâncias obtidas tanto com a lâmpada específica para chumbo como com a específica para cádmio foram iguais as lidas com a lâmpada de hidrogênio, cuja finalidade é corrigir interferentes. Isto significa que as amostras não continham quantidades detectáveis de chumbo e cádmio nas condições empregadas.

#### 7.0 - CONCLUSÃO

Na contingência de indicar um método de rotina para a determinação de chumbo e cádmio em carnes de diversas espécies de animais de açougue, com utilização de reagentes de relativo baixo custo e de fabricação nacional, tentou-se empregar, no preparo da amostra para análise por espectrofotometria de absorção atômica, a mineralização por via seca, apesar de já haver sido relatada por alguns autores e volatilidade dos dois metais pesados em questão.

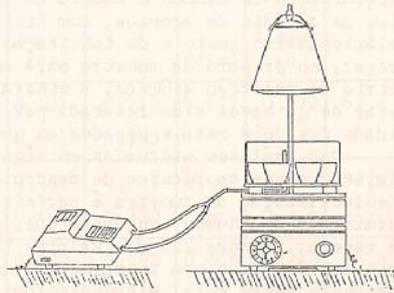
Das análises efetuadas em fígados de frangos, concluiu-se que esta técnica de destruição da matéria orgânica e solubilização da amostra é perfeitamente viável para a determinação de chumbo, enquanto que, para a de cádmio, se pode esperar, apenas 2/3 dos valores realmente existentes na amostra. Por isso, em amostras que contiverem quantidades de tectáveis deste metal altamente tóxico, quando não for possível executar uma abertura da amostra por via úmida, deverá levar em consideração, ao indicar os resultados, a perda que ocorre na mineralização, e corrigir os mesmos por um fator a ser determinado.

Nas condições experimentais desta pesquisa só poderiam ser detectadas quantidades acima de 0,4 ppm de chumbo e 0,04 ppm de cádmio. Portanto, se existe contaminação por estes metais nas carnes de aves de mercado do Rio de Janeiro que foram analisadas neste trabalho, ela é igual ou inferior a estes valores, o que está em concordância com os teores encontrados em frangos por LEHNERT e cols. (8) na Alemanha Ocidental para chumbo (0,33 ppm) e por SCHROEDER e cols. (7) nos Estados Unidos para cádmio (0,04 ppm).

Porém, sob o ponto de vista de Saúde Pública e de análise fiscal, este fato não se reveste de maior importância uma vez que os teores de cádmio e chumbo que possam existir e que não tenham sido detectados correspondem, para o primeiro elemento, a tanto ou menos do que 1/25 de sua tolerância de 1 ppm, enquanto que para o segundo equivalem a tanto ou menos do que a vigésima parte da exigência da Legislação Brasileira de 8 ppm. Quanto a reclamos de possíveis países importadores de nossas carnes de animais de açougue, o limite de 2 ppm para chumbo, geralmente imposto pelas Normas Regulamentares Estrangeiras (3,4) é passível de verificação pelo método empregado, uma vez que, através dele, já uma quarta parte deste teor pode ser detectada.

FIGURA 1:

Placa elétrica sobre a qual se apoia, por intermédio de calços de alumínio, uma placa de dessecador onde são colocados os cadinhos. O sistema é coberto por um cristalizador (190 x 100 mm), com circulação de ar fornecida por bombinha de aquário, através de tubo de vidro. Uma lâmpada de raios infravermelhos complementa a dessecação e pré-ignição das amostras.



- 1 - ALMEIDA, W.F. Contaminação ambiental e alimentar por mercúrio e suas conseqüências. Biológico, 41(7):208-220, 1975.
- 2 - BRASIL. Decreto 55871 de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto 50040 de 24 de janeiro de 1961, referente a norma reguladora do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto 691 de 31 de março de 1962. Diário Oficial, Brasília, 9 de abril de 1965, p. 570.
- 3 - FAO. Inspección y vigilancia de aditivos alimentarios en Canada. Inspección y vigilancia de aditivos alimentarios, n.1, Roma, 1959
- 4 - FAO. Inspección y vigilancia de aditivos alimentarios en Australia. Inspección y vigilancia de aditivos alimentarios, n.4, Roma, 1961.
- 5 - ROWE, C.J. Food Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. Springvale, Varian Techtron Pty. 1973, p.7-9, 20,32.
- 6 - LANG, K. Wasser, Mineralstoffe, Spurenelemente. Darmstadt, Steinkopff, 1974, p.53-61,114-116,119-121.
- 7 - SCHROEDER, H.A. & BALASSA, J.J. Abnormal trace metals in man: cadmium. J. Chronic Diseases, Washington, 2(14): 236-258, 1961.
- 8 - LEHNERT, G. et al. Usuelle bleibelastung durch nahrungsmittel und getränke. Archiv Hyg. Bakteriol., Munich, 153(5): 403-412, 1969.
- 9 - CABASSI, E. & SOANA, S. Cadmio e ambiente. Rivista di Zootechnia e Veterinaria, 5: 389-398, 1975.
- 10 - OEHME, F. W. Mechanisms of heavy metal toxicities. Clinical Toxicology, 5(2): 151-167, 1972.
- 11 - MOTTO, H.L. et al. Lead in soils and plants: its relationship to traffic volume and proximity to highways. in: SOMERS, E. & SMITH, D.M. Food Cosmet. Toxicol., 9: 185-193, 1971.

- 12 - NEUHAUS, J. W. G. Trace elements in food. Food Technology in Australia, 27(5): 195-201, 1975.
- 13 - DUNCAN, Ludmilla. Clinical Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. Springvale, Varian Techtron Pty., 1976, p. 7.
- 14 - NILSSON, R. Same facts about cadmium. In: CABASSI, E. & SOANA, S. Rivista di Zootecnia e Veterinaria, 5: 389-398, 1975.
- 15 - BABOR, J.A. & IBARZ, J.A. Química General Moderna, 6 ed. Barcelona, Ed. Marin, 1963, p.742, 767.
- 16 - PAULING, L. Química Geral, 2 ed. Rio de Janeiro, Livro Técnico e Ed. da Universidade de São Paulo, 1966, p. 551, 552.
- 17 - FLEISCHER, M. et al. Environ. Health Perspect, in: WEBB, M. Brit. Med. Bull., London, 31(3): 246-250, 1975.
- 18 - WEBB, M. Cadmium. Brit. Med. Bull., London, 31(3): 246-250, 1975.
- 19 - RAUTU, R. & SPORN, A. Beiträge zur bestimmung der cadmiumzufuhr durch lebensmittel. Nahrung, Berlin, 14 (1): 25-31, 1970.
- 20 - SCHROEDER, H.A. et al. J. Chronic Diseases, Washington, 20: 179, 1967. In: KIRKPATRICK, Diane C. & COFFIN, D. E. J. Sci. Food Agr., London, 24: 1595-1598, 1973.
- 21 - NORDBERG, G.F. Ambio, III, 55, 1974. In: CABASSI, E. & SOANA, S. Rivista di Zootecnia e Veterinaria, 5: 389-398, 1975.
- 22 - OMS/WHO. Risques pour la santé du fait de l'environnement. In: CABASSI, E. & SOANA, S. Rivista di Zootecnia e Veterinaria, 5: 389-398, 1975.
- 23 - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Technical Report Series, n. 505, Genf., 1972. In: LANG, K. Wasser, Mineralstoffe, Spurenelement. Darmstadt, Steinkopff, 1974.
- 24 - KENDREY, G. & ROE, F.J.C. Cadmium toxicology. Lancet, London, 14: 1206-1207, jun., 1969.

- 25 - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. The chemical basis for action. In: SOMERS, E. & SMITH, D.M. Food Cosmet. Toxicol., 9: 185-193, 1971.
- 26 - BERNHART, A.P. Engng.J., dec., 1969, p. 12. In: SOMERS, E. & SMITH, D.M. Food Cosmet. Toxicol., 9:185-193, 1971.
- 27 - CANNON, H.L. & BOWLER, J.M. Science, Washington, 137: 765-766, 1962. In: HOOVER, W.L. et al. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, 52(4): 708-714, 1969.
- 28 - WARREN, H.V. & DELAVAUULT, R.E. J. Sci. Food Agr., London, 13: 96-98, 1962. In: HOOVER, W.L. et al. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, 52(4):708-714, 1969.
- 29 - SOMERS, E. & SMITH, D.M. Source and occurrence of environmental contaminants. Food Cosmet. Toxicol., 9: 185-193, 1971.
- 30 - BOGEN, D.C. Stable lead investigations at HASL, 1968, U. S. Atomic energy commission, UCRL 18140, 4. In: KIRKPATRICK, Diane C. & COFFIN, D.E. J. Sci. Food Agr., London, 24: 1595-1598, 1973.
- 31 - DALTON, E.F. & MALANOSKI, A.J. Atomic absorption analysis of cooper and lead in meat and meat products. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, 52(5): 1035-1038, 1969.
- 32 - KIRKPATRICK, Diane C. & COFFIN, D.E. Cadmium, lead and mercury content of various cured meats. J. Sci. Food Agr., London, 24: 1595-1598, 1973.
- 33 - SCHROEDER, H.A. & TIPTON, I.H. Arch. Environ. Health, Chicago, 77: 965, 1968. In: KIRKPATRICK, Diane C. & COFFIN, D.E. J. Sci. Food Agr., London, 24:1595-1598, 1973.
- 34 - THIERS, R.E. Methods Biochemic. Anal., N.Y., 5: 279, 1957. In: DALTON, E.F. & MALANOSKI, A.J. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, 52(5): 1035-1038, 1969.

- 35 - LANGE'S Handbook of Chemistry. 11 ed., New York, Mc Graw-Hill, 1973.
- 36 - AMOS, M.D. Basic Atomic Absorption Spectroscopy. 1 ed., Springvale, Varian Techtron Pty., 1975, p. 80.
- 37 - ANALYTICAL Methods for Flame Spectroscopy. Australia, Varian Techtron Pty., 1972.
- 38 - ECKSCHLAGER, K. Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis. London, Von Nostrand Reinhold Cia, 1969, p. 89, 99, 114, 126.
- 39 - GORSUCH, T.T. Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. Analyst, Cambridge, 84: 135-173, 1959.
- 40 - ANDERSON, J. Wet digestion versus dry ashing for the analysis of fish tissue for trace metals. Atomic Absorption Newsletter, 11(4): 88-89, 1972.
- 41 - ANALYTICAL Methods Committee. Analyst, Cambridge, 94: 1153-1158, 1969.