

Bromo, um contaminante de preocupação emergente em couve portuguesa

Bromine, a contaminant of emerging concern in Portuguese cabbage

Marta Ventura^{1,2}, Inês Delgado¹, Inês Coelho¹, Mariana Ribeiro¹, Marta Ferreira³, Maria Helena Costa², Isabel Castanheira¹

marta.ventura@insa.min-saude.pt

(1) Departamento de Alimentação e Nutrição. Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Lisboa, Portugal.

(2) Centro de Ciências do Mar e do Ambiente. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal.

(3) Escola de Ciências e Tecnologias da Saúde, Universidade Lusófona, Lisboa, Portugal.

_Resumo

O bromo é um dos principais halogéneos da tabela periódica e tem vindo a ser classificado como contaminante de preocupação emergente, porque devido à sua bio-magnificação pode constituir um risco para a saúde humana. Os compostos bromados são contaminantes não biodegradáveis que se acumulam nos diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar. O objetivo deste trabalho foi avaliar os teores de bromo em amostras de couve portuguesa (*Brassica Oleracea* var. *costata* DC), uma hortícola do género brássica bastante consumida pela população portuguesa. Foram recolhidas cento e dezassete amostras durante o período 2015-2017 em diferentes locais representativos de cada distrito de Portugal, em dois períodos de colheita. O teor de bromo foi determinado por espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS), precedido por uma extração alcalina com Tetrametilhidróxido de amónia (TMAH). Os valores de bromo encontrados na primeira colheita estavam compreendidos entre 0,5 e 14,5 mg/kg e na segunda colheita os valores observados estavam compreendidos entre 1,0 e 7,8 mg/kg. As amostras foram organizadas de acordo com a Nomenclatura de Unidades Territoriais NUTS II para Portugal e constatou-se que as regiões com valores mais elevados de bromo foram a Região do Algarve e a Região Autónoma da Madeira. Em comparação com o LMR (limite máximo de resíduos) para os teores do ião brometo em alimentos da espécie brássica (30 mg/kg) verificou-se que nenhuma das amostras analisadas ultrapassou esse valor estipulado. No entanto, serão necessários estudos adicionais sobre a avaliação da exposição, bem como sobre a toxicologia deste contaminante, para que entidades reguladoras possam avaliar a pertinência da revisão da legislação em vigor.

_Abstract

*Bromine is one of the principal halogens of the periodic table and has been classified as a contaminant of emerging concern because due to its bio-magnification it may pose a risk to human health. Brominated compounds are non-biodegradable contaminants that accumulate at different trophic levels in the food chain. The main goal of this work was to evaluate the bromine contents in samples of Portuguese cabbage (*Brassica Oleracea* var. *Costata* DC), a vegetal of the *Brassica* genus that is widely consumed by the Portuguese population. One hundred and seventeen samples were collected between 2015-2017 in different representative locations of each district of Portugal. This was done in two harvest periods. The Bromine contents were analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), preceded by an alkaline extraction with 25% ammonium tetramethylhydroxide (TMAH). The Bromine amounts found in the first crop were*

between 0.5 and 14.5 mg/kg and in the second crop between 1.0 and 7.8 mg/kg. The samples were organized according to the Nomenclature of NUTS II Territorial Units for Portugal and it was found that the regions with the highest bromine contents were the Algarve Region and the Autonomous Region of Madeira. Compared to the MRL (maximum residue limit) for bromide ion contents in foods of the Brassica species (30 mg/kg), none of the analysed samples exceeded this legislated value. However, further studies on the exposure assessment as well as the toxicology of this contaminant will be required, so that regulatory authorities can assess the relevance of the review of existing legislation.

_Introdução

O Bromo (Br) é o 35º elemento e é um dos principais halogéneos da tabela periódica, à temperatura ambiente forma um líquido vermelho-acastanhado denso que é extremamente tóxico para a saúde humana ⁽¹⁾.

Este elemento químico tem apenas dois isótopos estáveis na natureza; ⁷⁹Br (50.57%) e ⁸¹Br (49.43%), no entanto no meio ambiente pode encontrar-se em várias formas químicas, mas é sobretudo na sua forma inorgânica, o ião brometo, que integra a maioria dos compostos ⁽²⁾. Encontra-se na crosta terrestre em águas do mar, massas de água em geral e ainda pode ser encontrado em solos, plantas e animais ⁽³⁾.

A presença, e respetivas concentrações, de Br no ambiente são essencialmente atribuídas à libertação antropogénica do elemento, através da utilização de pesticidas, fertilizantes e fumigantes na agricultura, emissões industriais, mineração, uso de desinfetantes e retardadores de chama bromados (*brominated flame retardants* - BFRs), estes últimos são compostos aplicados na indústria têxtil, equipamentos elétricos, eletrónicos, plásticos, materiais de construção e mobiliário de forma a aumentar a resistência a incêndios, evitando a

combustão (4). Estes compostos têm a capacidade de ficar retidos no meio ambiente de forma persistente e duradoura, com posterior efeito bioacumulador na cadeia alimentar, como é o caso de produtos de origem marinha (contaminação através do ambiente aquático) e vegetais (contaminação através dos solos e águas de rega) que serão posteriormente consumidos pela população (5).

A maior classe dos compostos BFRs são os difenil éter polibromados (*Polybrominated diphenyl ethers* - PBDEs) que são considerados contaminantes de preocupação emergente e disruptores endócrinos pois podem influenciar o metabolismo do iodo, ao nível da produção das hormonas tiroideias, no sentido de provocar uma diminuição de iodo na tiroide ou aumentar a excreção renal de iodo (6). A ingestão foi reconhecida como a principal via de exposição a PBDEs no ser humano (7).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um consumo diário de hortícolas entre 3 e 5 porções diárias. Para além dos benefícios nutricionais as hortícolas de folha, como é o caso das couves (*Brassica oleracea* L.), são alimentos acumuladores de metais pesados e sinalizadores de contaminantes ambientais, como é o caso do bromo.

Uma das espécies de brássica mais consumida pela população portuguesa é a couve tronchuda ou, como é mais conhecida, a couve portuguesa (*Brassica Oleracea* var. *costata* DC) (8-10). A avaliação do teor de bromo neste tipo de alimentos é de extrema relevância uma vez que é considerado um indicador do teor de compostos bromados no ambiente e na cadeia alimentar. A avaliação do bromo em alimentos tem despertado o interesse da comunidade científica pois continua a existir algum desconhecimento sobre a toxicidade, e o seu comportamento, a nível ambiental e humano.

_Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a determinação dos teores de bromo em amostras de folha de couve portuguesa representativas de todos os distritos de Portugal, uma hortícola bastante consumida pela população em Portugal, através do método de ICP-MS.

_Materiais e métodos

Foram recolhidas um total de cento e dezassete amostras em diferentes locais representativos de cada distrito de Portugal, em dois períodos distintos, no primeiro período (ano 2015) foram recolhidas 99 amostras em todas as regiões de Portugal e no segundo período (ano 2017) foram recolhidas 18 amostras apenas da região centro do país. As amostras foram agrupadas em 39 *pools*, cada uma constituída por 3 folhas exteriores de 3 couves diferentes.

O teor de bromo foi determinado por espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS), precedido por uma extração alcalina com Tetrametilhidróxido de amónia (TMAH) 25%. Os resultados foram obtidos através de procedimentos analíticos que refletiram os requisitos de garantia da qualidade, descritos na norma ISO/IEC 17025:2005 (11). A concentração foi expressa, em mg de bromo/kg de couve pela média de três réplicas.

_Resultados e discussão

As amostras recolhidas no primeiro período de colheita apresentaram valores de bromo compreendidos entre 0,5 e 14,5 mg/kg. No segundo período de colheita os valores de bromo obtidos para as amostras compreenderam valores entre 1,0 e 7,8 mg/kg.

De acordo com o Regulamento (UE) n.º 839/2008 (12), os limites máximos de resíduos (LMR) para os teores do ião brometo em brássicas, como é o caso da couve portuguesa, correspondem a 30 mg/Kg. Os resultados obtidos neste trabalho não ultrapassaram este valor legislado.

Constatou-se que 59% das amostras analisadas apresentaram valores entre 0 e 2,9 mg de bromo por kg de amostra.

As 39 amostras analisadas em forma de *pools*, foram organizadas de acordo com a Nomenclatura de Unidades Territoriais NUTS II para Portugal presente no Regulamento (UE) n.º 868/2014 (13). Como se pode observar no gráfico 1, a Região do Algarve (7,0 mg/kg) e a Região Autónoma da Madeira (6,5 mg/kg) apresentaram os valores de bromo mais elevados.

O Centro é a região onde foi observado o teor mais baixo de bromo (1,8 mg/kg).

Valores semelhantes aos deste estudo são reportados por Yuita e colaboradores, que concluíram que os valores de bromo presentes em solos e em plantas aumentariam com a proximidade da área costeira ⁽¹⁴⁾.

No gráfico 2 pode-se observar a diferença do teor de bromo entre os dois períodos de recolha nos locais da região centro do país, e constatou-se que em todas as amostras os valores mais elevados foram encontrados no 2º período, exceto no caso das amostras com os números 34 e 39, em que se verificou um decréscimo no 2º período.

_Conclusões

Em comparação com os LMR estipulados no Regulamento (UE) nº 839/2008 para os teores do ião brometo em alimentos da espécie brássica (30 mg/kg) verificou-se que nenhuma das amostras analisadas ultrapassou esse valor estipulado, não representando um perigo para o consumidor.

Até ao momento, em Portugal, estão publicados poucos dados sobre o bromo em alimentos representativos da dieta nacional. O plano de recolha e de análise das amostras de couve portuguesa seguiu uma abordagem de forma a garantir a representatividade das amostras nacionais, o que permitiu a integração dos dados em bases de dados de âmbito europeu como as da

Gráfico 1: Avaliação do teor bromo de acordo com a classificação das Unidades Territoriais-NUTS II.

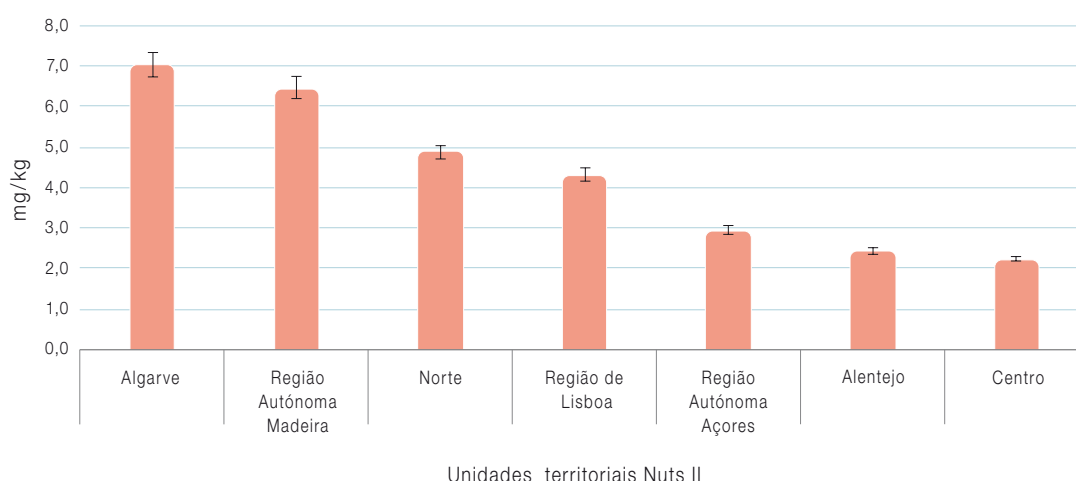
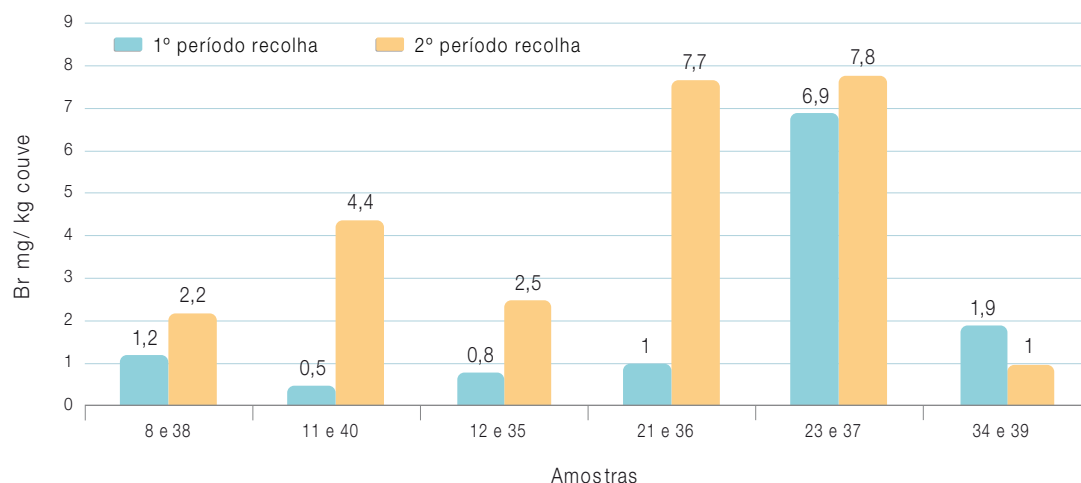


Gráfico 2: Comparação dos teores de bromo entre os dois períodos de recolha de couve portuguesa na região centro de Portugal.



Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA, na sigla em inglês).

Este trabalho permitiu então constatar que os teores de bromo nas amostras de couve portuguesa representativas do consumo da população, não constituem risco para a saúde humana. No entanto, os resultados aconselham estudos adicionais sobre a avaliação da exposição a este contaminante. Os dados analíticos obtidos quando combinados com os dados de consumo podem ser um ponto de partida fiável que permitirá às entidades reguladoras avaliar a pertinência da revisão da legislação em vigor.

Financiamento:

Este trabalho teve o apoio financeiro do Projeto PRO-METROFOOD, o qual recebeu financiamento do programa de investigação e inovação Horizonte 2020 da União Europeia ao abrigo do contrato de subvenção 739568.

Referências bibliográficas:

- (1) Mesko MF, Toralles IG, Hartwig CA, et al. Bromine and Iodine Contents in Raw and Cooked Shrimp and Its Parts. *J Agric Food Chem*. 2016 ;64(8):1817-22.
- (2) van Leeuwen FX, Sangster B. The toxicology of bromide ion. *Crit Rev Toxicol*. 1987;18(3):189-213.
- (3) Shtangeeva I, Perämäki P, Niemelä M, et al. Potential of wheat (*Triticum aestivum* L.) and pea (*Pisum sativum*) for remediation of soils contaminated with bromides and PAHs. *Int J Phytoremediation*. 2018;20(6):560-566.
- (4) Silva MV, Rodrigues AM, Cardoso VV, et al. Retardantes de Chama Bromados: Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs). *Acta Farm Port*. 2014;3(1):67-78. <http://www.actafarmaceuticaportuguesa.com/index.php/afp/article/view/42>
- (5) Ceko MJ, O'Leary S, Harris HH, et al. Trace Elements in Ovaries: Measurement and Physiology. *Biol Reprod*. 2016;94(4):86.
- (6) García-Españeira MC, Tejeda-Benítez LP, Olivero-Verbel J. Toxic Effects of Bisphenol A, Propyl Paraben, and Triclosan on *Caenorhabditis elegans*. *Int J Environ Res Public Health*. 2018;15(4). pii: E684. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5923726/>
- (7) Cruz R, Cunha SC, Casal S. Brominated flame retardants and seafood safety: a review. *Environ Int*. 2015;77:116-31.
- (8) Ferreres F, Souza C, Valentão P, et al. Tronchuda cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *costata* DC) seeds: Phytochemical characterization and antioxidant potential. *Food Chem*. 2007;101(2):549-58.
- (9) Pereira J. Composição química e actividade antioxidante das folhas internas da couve tronchuda. In: *Actas do 8o Encontro Química dos Alimentos*, 2007.
- (10) Sousa C, Valentão P, Pereira DM, et al. Phytochemical and antioxidant characterization of *Brassica oleracea* var. *costata* extracts . In: Govil J. (ed). *Recent progress on medicinal plants*, 2009, pp. 311-39.
- (11) Instituto Português da Qualidade. NP EN ISO/IEC 17025:2005.Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.

- (12) Comissão Europeia. Regulamento n.º 839/2008, da Comissão, de 31 de julho de 2008, que altera o Regulamento (CE) n.º 396/2005 do Parlamento Europeu e do Conselho no que se refere aos anexos II, III e IV relativos aos limites máximos de resíduos de pesticidas no interior e à superfície de determinados produtos. JO 30.8.2008: L 234/1-216. <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/839/oj>
- (13) União Europeia. Regulamento n.º 868/2014, da Comissão, de 8 de agosto de 2014, que altera os anexos do Regulamento (CE) n.º 1059/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo à instituição de uma Nomenclatura Comum das Unidades Territoriais Estatísticas (NUTS). JO 13.8.2014: L 241/1-54. <http://data.europa.eu/eli/reg/2014/868/oj>
- (14) Yuita K. Iodine, bromine and chlorine contents in soils and plants of Japan: III. iodine, bromine and chlorine contents in the andosols and in plants of central honshu. *Soil Sci. Plant Nutr*. 1983;29(4): 403-28.