



## Perfil de minerais e elementos vestigiais em néctares e sumos de fruta: uma contribuição para o estudo de dieta total

Dina Sardinha<sup>1</sup>, Sandra Gueifão<sup>2</sup>, Inês Coelho<sup>2</sup>  
Ana Cláudia Nascimento<sup>2</sup>, Isabel Castanheira<sup>2</sup>

isabel.castanheira@insa.min-saude.pt

(1) Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz.

(2) Departamento de Alimentação e Nutrição, INSA.

### Introdução

Os estudos de dieta total (TDS) complementam os estudos de monitorização e vigilância na avaliação do aporte nutricional e na ingestão de contaminantes. Os TDS têm um impacto muito relevante em saúde pública, em virtude de promoverem e evidenciarem junto da opinião pública e também dos legisladores a presença de contaminantes nos alimentos como consumidos (1, 2).

É neste sentido que relatórios da *European Food Safety Authority* (EFSA) recomendam metodologias de amostragem e procedimentos analíticos que evidenciem resultados fiáveis e reprodutíveis. Estas recomendações surgem pela necessidade de comparar resultados analíticos nacionais obtidos em anos diferentes e também quando é necessário relacionar os dados nacionais, entre países a nível europeu ou mesmo mundial. Estas análises críticas comparativas são feitas tanto na análise de ocorrência e caracterização, como nos estudos de ponderação sobre o risco e benefício associado ao consumo de cada bebida ou de cada alimento, bem como nos estudos de avaliação de risco.

Os estudos de dieta total, com resultados fiáveis, são orientados por metodologias de amostragem e seleção de alimentos representativos do consumo e da forma como estes são consumidos no país em questão.

Os sumos de fruta em garrafa e em lata são, depois da água, o grupo de bebidas mais consumido em Portugal, tendo o seu consumo aumentado exponencialmente nos últimos vinte anos. Esta tendência é semelhante à que ocorre nos restantes países da União Europeia.

Em virtude deste aumento, os sumos de fruta passaram a constituir um grupo específico na lista de alimentos a analisar nos estudos de dieta total.

### Objetivo

Este trabalho tem como objetivo analisar o perfil de nutrientes e contaminantes inorgânicos, existentes em sumos e néctares consumidos em Portugal. São aplicadas metodologias de amostragem e de análise balizadas nos procedimentos já desenvolvidos no projeto europeu "Total Diet Studies Exposure" (3).

### Materiais e métodos

Foram analisadas 26 amostras de sumos e néctares consumidos em Portugal e representativos do mercado nacional. As amostras, adquiridas em maio de 2014 na região de Lisboa, foram recolhidas aleatoriamente em supermercados de implementação nacional.

O perfil de minerais habitualmente em maior concentração – Cálcio, Ferro, Fósforo, Magnésio, Potássio e Sódio – foi determinado por espectrometria de emissão atômica acoplada com plasma indutivo (ICP-OES). O grupo dos elementos em concentrações vestigiais – que compreende alguns nutrientes – Cobre, Manganês, Cobalto, Selénio e Zinco – e os contaminantes vulgarmente designados por metais pesados – Arsénio, Cádmio, Crómio e Chumbo – foram analisados por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP-MS) (4). A pesquisa de arsénio inorgânico foi efetuada pela técnica hifenada de HPLC-ICP-MS.

A análise dos 19 elementos foi precedida por uma digestão por micro-ondas, em vaso fechado, em meio ácido, por forma a destruir a matéria orgânica presente nas amostras. Os resultados foram obtidos em condições de garantia da qualidade, estando os ensaios para os elementos acreditados pela Norma NP EN ISO/IEC 17025 (5). No que respeita à identificação das espécies as amostras foram diluídas e filtradas antes de serem introduzidas no sistema HPLC-ICP-MS. Por forma a garantir que não ocorreu interconversão entre espécies durante o ensaio, foram adicionados às amostras volumes individuais de soluções padrão de arsenobetaina (AsB),

artigos breves\_ n. 11

dimetilarsénico (DMA), arsenito (As III) e de arseniato (As V). Nos ensaios de especiação o valor da recuperação de cada uma das espécies de arsénio foi utilizado como critério de aceitação da qualidade analítica, destes ensaios.

Cada unidade recolhida foi analisada em triplicado e os resultados expressos em mg.100 mL<sup>-1</sup> de bebida ou µg.L<sup>-1</sup> de bebida tratando-se de análise por ICP-OES ou por ICP-MS e HPLC-ICP-MS, respetivamente.

**\_Resultados**

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia analítica harmonizada com os procedimentos europeus de determinação e quantificação de metais e metaloides e das espécies de arsénio em sumos e néctares.

Na **Tabela 1** são apresentados alguns dos resultados obtidos para os elementos vestigiais. No grupo dos contaminantes o Cádmio é o que ocorre em menor quantidade, visto todos os valores estarem abaixo do Limite de Quantificação (LQ). Relativamente ao Chumbo apenas o sumo de uva apresenta este elemento numa concentração elevada enquanto todos os outros estão abaixo do LQ. O Crómio foi o metal pesado encontrado em maior quantidade.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, pois para o Chumbo os valores estão entre 3 – 29 µg de elemento /L de sumo ou néctar, o Cádmio entre 0.5 – 8 µg de elemento /L de sumo ou néctar e para Arsénio entre 5 – 89 µg de elemento /L de sumo ou néctar (6).

Em alguns sumos analisados foi encontrado arsénio acima do limite de quantificação. A subsequente análise de especiação destas amostras revelou que o arsénio inorgânico, na forma de arsenito (As III) e arseniato (As V), é predominante, conforme se mostra nos cromatogramas apresentados nos **Gráficos 1 e 2**.

No **Gráfico 3** são apresentados alguns dos resultados obtidos para os minerais. Verifica-se que nos sumos em análise o fósforo é o mineral em maior quantidade. O sumo de uva apresenta-se como o mais pobre nos 4 minerais estudados.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, pois para o Cálcio os valores encontram-se entre 1.3 e 18.8 mg/100 mL, para o Magnésio entre 0.1 e 24.7 mg/100 mL, para o Sódio entre 0.4 e 31.9 e para o Potássio entre 0.2 e 201 mg/100 mL (7).

**Tabela 1:** Resultados obtidos na determinação de elementos traço por ICP-MS expressos em µg de elemento /L de sumo ou néctar (n=3; cv ≤ 10 %).

	Cr		Mn		Co		Cu		Zn		As		Cd		Pb	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Sumo laranja	15	1,5	379	9	3,5	0,2	403	6,7	235	24	3,5	0,1	<2	n.a.	<4	n.a.
Sumo de Uva	22	1,9	964	19	23,6	0,8	19	0,8	394	5	2,8	0,2	<2	n.a.	13,0	0,5
Sumo de Maça	7,5	0,7	289	2	19,2	1,2	79	0,2	96	2	2,8	0,2	<2	n.a.	<4	n.a.
Sumo de Pera	15	0,9	376	11	11,4	0,7	514	3,7	750	36	2,0	0,1	<2	n.a.	<4	n.a.
Sumo multifrutos	30	1,5	439	11	2,9	0,1	359	5,7	435	9	2,3	0,1	<2	n.a.	<4	n.a.
Sumo de Ananas	40	2,3	13800	5	5,0	0,2	592	41	882	9	<2	n.a.	<2	n.a.	<4	n.a.
Néctar manga laranja	7,1	0,4	141	3	<2	n.a.	149	4,7	134	3	<2	n.a.	<2	n.a.	<4	n.a.
Néctar laranja	10	0,6	197	15	<2	n.a.	202	17	117	2	<2	n.a.	<2	n.a.	<4	n.a.
Néctar maracujá	n.d.		170	11	2,8	0,3	188	8,4	406	13	<2	n.a.	<2	n.a.	<4	n.a.
Néctar Pêssego	17	0,8	206	4	<2	n.a.	295	7,3	234	3	<2	n.a.	<2	n.a.	<4	n.a.

DP- desvio padrão; n.d. - não determinado; n.a. - não aplicável

artigos breves\_ n. 11

Gráfico 1: Perfil cromatográfico de um padrão de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  das espécies químicas arsenobetaina (AsB), As (III), dimetilarsénico (DMA) e As (V).

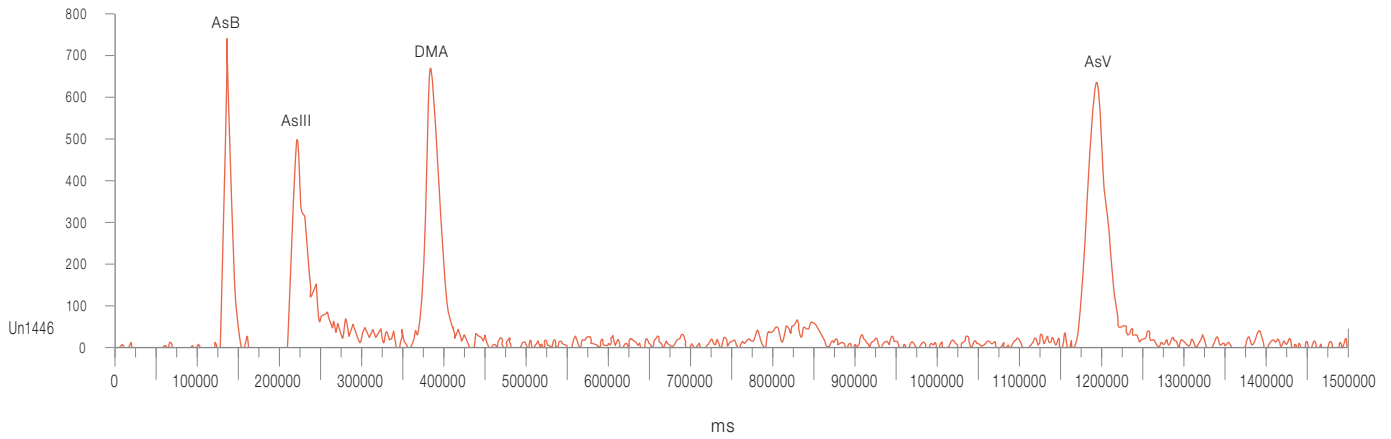


Gráfico 2: Perfil cromatográfico das espécies de arsénio identificadas nas amostras de sumos e néctares, em estudo.

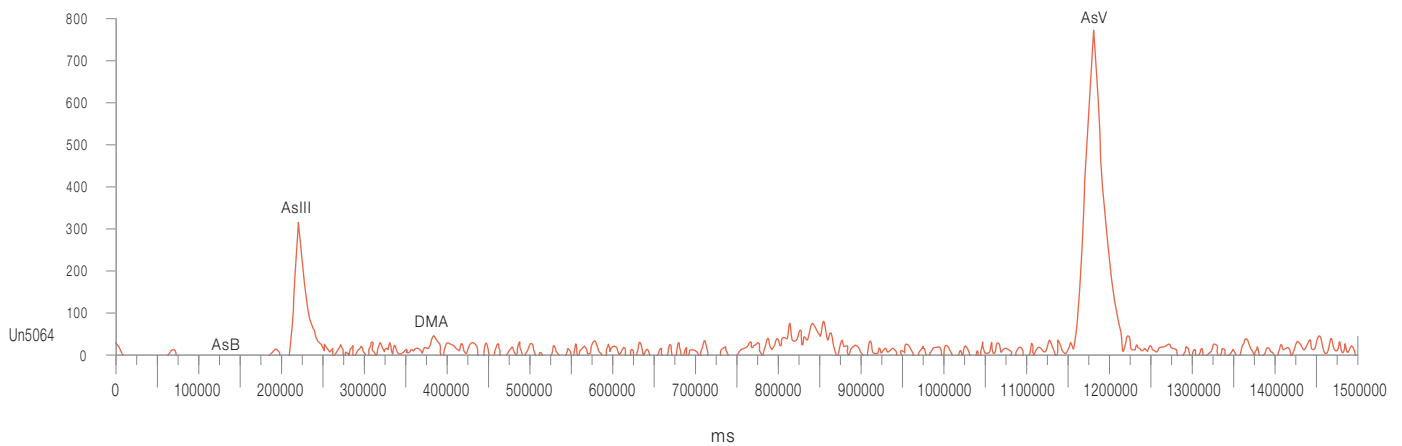
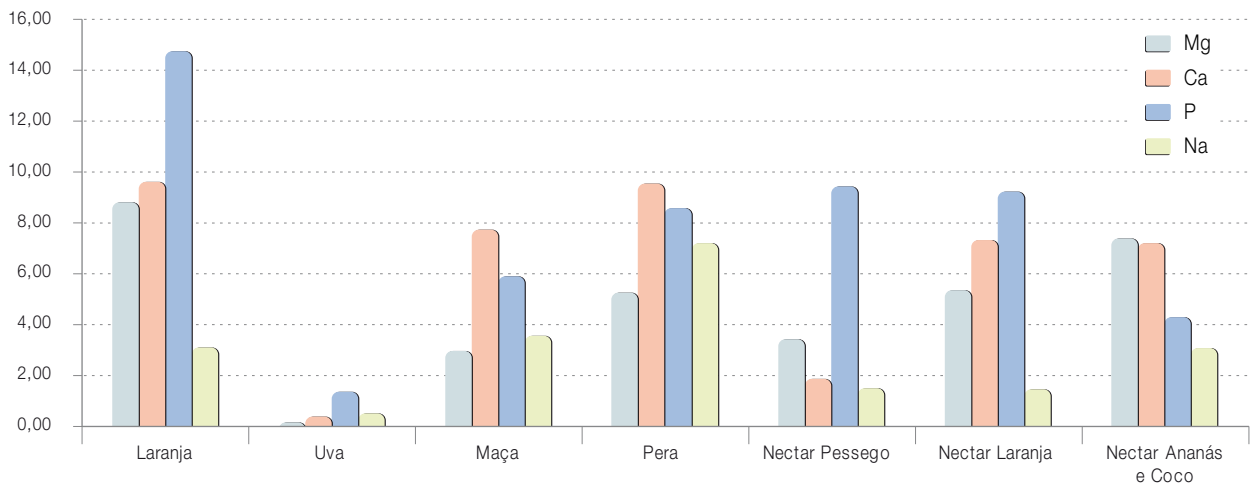


Gráfico 3: Teores de minerais prioritários, analisados por ICP-OES, expressos em mg de elemento /100 mL de sumo ou néctar (n=3; cv ≤ 10 %).





## Discussão e conclusões

A experiência obtida neste trabalho permitirá ao Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA) realizar vigilância e monitorização de contaminantes inorgânicos e das espécies de arsénio com técnicas analíticas que permitem quantificar e detectar estes contaminantes muito abaixo dos limites de deteção atualmente legislados para água de consumo.

Estas metodologias vão permitir obter, futuramente, análises de tendência e de risco de exposição acumulada a contaminantes inorgânicos. As avaliações de risco serão estimadas por cálculos iterativos através da combinação entre os dados de consumo e os valores analíticos, utilizando para os valores analíticos inferiores ao limite de quantificação as duas hipóteses recomendadas pelas metodologias TDS (3): 1) todos os valores iguais ao Limite de Quantificação; 2) todos os valores iguais a zero.

Os resultados de caracterização e ocorrência sugerem que os sumos e néctares podem ser uma fonte de minerais na alimentação diária. No grupo de sumos apresentados os metais e metalóides de toxicidade conhecida encontram-se em valores inferiores aos limites máximos legislados para água destinada ao consumo humano. Porém, não existindo legislação europeia para o arsénio em sumos, a presença deste metaloide e da suas espécies mais tóxicas deve ser objeto de um estudo mais exaustivo que vá permitir esclarecer as origens destas espécies.

Os resultados obtidos, por serem fundamentados em metodologias de amostragem e de análise robustas, são um contributo credível para as decisões dos reguladores e avaliadores de risco nacionais assim como para a Autoridade Europeia de Segurança dos Alimentos, para a Comissão Europeia e para a Organização Mundial de Saúde.

## Referências bibliográficas:

- (1) Welcome to Total Diet Study Exposure/TDS-Exposure [Em linha]. [consult. 1/9/2014]. [LINK](#)
- (2) INSA participa em Projeto Europeu de harmonização de estudos da dieta total (TDS) [Em linha]. [consult. 1/9/2014]. [LINK](#)
- (3) Joint guidance of EFSA, FAO and WHO. Towards a harmonised Total Diet Study approach: a guidance document. EFSA Journal 2011;9(11):2450 [66 pp.]. [LINK](#)
- (4) British Standards Institution. BS EN 15765:2009 – Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of tin by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) after pressure digestion
- (5) Instituto Português da Qualidade. NP EN ISO/IEC 17025 – Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração. Lisboa: IPQ, 2005.
- (6) Millour S, Noël L, Kadar A, et al. Pb, Hg, Cd, As, Sb and Al levels in foodstuffs from the 2nd French total diet study. Food Chem. 2011;126(4):1787-99.
- (7) Chekri R, Noël L, Millour S, et al. Calcium, magnesium, sodium and potassium levels in foodstuffs from the second French Total Diet Study. J Food Compos Anal. 2012;25:97-107.