

RESIDUAL DE COMPOSTOS CIANOGENICOS EM FARINHAS DE MANDIOCA COMERCIALIZADAS NO ESTADO DE PARÁ

Abreu LF¹, Carvalho AV¹, Thomáz KTC², Thomáz BC³, Cardoso TN⁴

¹Embrapa Amazônia Oriental, ²Universidade do Estado do Pará (UEPA), ³Universidade Federal do Pará (IQ/UFPA), ⁴Universidade Federal do Pará (FEA/UFPA).

Introdução

A farinha é um importante complemento alimentar para a população da região norte do país, especialmente para os paraenses. A mandioca, matéria-prima utilizada para produção de farinha, é reconhecidamente rica em compostos cianogênicos.

Quando o tecido da planta de mandioca é danificado, o glicosídeo cianogênico linamarina é hidrolisado por uma enzima endógena denominada linamarase, resultando inicialmente na formação do intermediário cianidrina e por final na liberação do cianeto na forma de ácido cianídrico (HCN). O conjunto destas substâncias é analisado como cianeto total (ou potencial) expresso em termos de ácido cianídrico (glicosídeos cianogênicos + cianidrina + cianeto livre) (Montagnac; Davis; Tanumihardjo, 2009; Essers, *et al.*, 1993).

O consumo de cianeto em altas concentrações, de 0,5 a 3,5 mg HCN/kg de peso corpóreo, pode levar ao envenenamento letal e, em pequenas quantidades, é totalmente convertido a tiocianato e eliminado na urina. Já o consumo constante de residuais de cianeto, tem sido relacionado ao desenvolvimento de doenças da toreade (bócio), e dois tipos de paralisia: a paraparesia espástica e neuropatia atáxica tropical, principalmente se o consumidor tiver uma condição nutricional deficiente. Atualmente, existe um limite de ingestão de cianeto total estabelecido pela FAO/WHO, de 10mg de HCN por quilograma de farinha, em base seca (JECFA, 1993; CAC, 1996).

As variedades de mandioca comumente utilizadas na produção de farinha são classificadas como perigosamente venenosas, ou seja, com valores de cianeto total maiores que 100 mgHCN/Kg. As etapas de processamento da farinha têm a finalidade de colaborar com a redução destes compostos no produto final, fazendo uso dos processos de ralação, prensagem e torração (Montagnac; Davis; Tanumihardjo, 2009). Contudo, um certo residual ainda permanece, podendo variar entre as unidades de processamento.

Desta forma, a determinação dos residuais de compostos cianogênicos, em amostras de farinhas comercializadas no Estado do Pará, foi o objetivo deste trabalho.

Material e Métodos

Material

Foram adquiridas cinco diferentes amostras de farinha de mandioca do grupo seca classe grossa (códigos FG1, FG2, FG3, FG4 e FG5). Cinco quilos de cada amostra, foram coletados em alíquotas aleatórias de um quilo cada, nas embalagens habituais de comercialização (sacos de PEBD de um

quilograma). As coletas ocorreram nos principais pontos comerciais da cidade de Belém/PA.

Métodos

Preparo da amostra

As amostras foram quarteadas para homogeneização e retirada de alíquotas de 40g, necessárias para o preparo dos extratos. Os extratos foram preparados em duplicata. Cada alíquota foi misturada em liquidificador, com 200 mL de meio de extração refrigerado (ácido ortofosfórico 0,1M contendo 25% de etanol 96% v/v), com posterior centrifugação (Essers et al., 1993). Cada extrato foi dividido em três alíquotas de 20mL (uma para cada forma de cianeto) e foram acondicionados em frascos plásticos, sob congelamento, até o momento da análise.

Análise de cianeto

Foram analisados os teores de cianeto total, cianeto não-glicosídico e cianeto livre, de acordo com metodologia de Essers *et al.* (1993). Para reação colorimétrica, utilizou-se reagente de cor à base de ácido 1,3 dimetilbarbitúrico/ácido isonicotínico, seguido de leitura em espectrofotômetro, à 605nm de comprimento de onda. As análises foram feitas em triplicata para cada extrato.

Obtenção da enzima linamarase

A enzima utilizada para análise foi obtida de acordo com metodologia descrita por Cooke (1979), a partir de 200g de entrecasca de mandioca da variedade POTI (Banco de Germoplasma Mandioca da Embrapa Amazônia Oriental). A sua atividade foi ajustada para valores próximos de 3U/mL.min.

Curva de calibração

Com a mesma reação utilizada para análise de cianeto livre, a curva de calibração foi construída a partir de uma solução padrão de 1µg/mL de KCN. Foram estabelecidos seis pontos equivalentes a uma faixa de 0,20 a 1,00 µg de HCN por tubo de reação.

Cálculo dos resultados

A partir da Equação 01, calculou-se o correspondente valor de HCN em µg/g (mg/Kg ou ppm) nas amostras.

$$\text{Concentração de cianeto } (\mu\text{gHCN/g}) = (X \cdot V) / (m \cdot v)$$

Equação 01

X: µg de HCN presente na reação, é obtido da curva de calibração; $X = (A_{605} - a)/b$;

V: volume total do extrato (mL); $V = \text{volume de meio de extração} + \text{volume de água na amostra}$;

m: massa da amostra (g);

v: volume de extrato utilizado na análise (mL).

Os resultados foram expressos em mg HCN/Kg de farinha, em base seca. Para determinar o volume de água da amostra e para os cálculos de base seca, foi determinada previamente a umidade das amostras em estufa à 105°C (AOAC, 2002). Utilizou-se a Equação 02, tanto para a média quanto para o desvio padrão.

$$\text{Base seca} = (100 \cdot R) / (100 - U)$$

Equação 02

R: valor a ser transformado (mg HCN/Kg);

U: valor da umidade da farinha (%);

Resultados e Discussão

Na Tabela 01 estão apresentados os resultados de determinação dos residuais de cianeto total, não glicosídico e livre, nas amostras de farinha seca da classe grossa.

Tabela 01 - Cianeto (CN) total, cianeto não glicosídico, cianeto livre e umidade, em amostras comerciais de farinha seca de mesa (b.s.)*

Amostra	CN Total (mgHCN/Kg)	CN não Glicosídico (mgHCN/Kg)	Cianeto Livre (mgHCN/Kg)	Umidade (%)
FG1	57,11 ± 2,80 ^a	1,50 ± 0,14 ^c	1,16 ± 0,04 ^a	4,63 ± 0,01
FG2	44,24 ± 2,86 ^b	1,19 ± 0,10 ^c	0,34 ± 0,06 ^b	5,82 ± 0,20
FG3	17,12 ± 1,20 ^d	15,22 ± 0,65 ^b	0,47 ± 0,06 ^b	8,47 ± 0,03
FG4	19,40 ± 1,85 ^{cd}	17,80 ± 1,21 ^a	1,29 ± 0,18 ^a	7,41 ± 0,19
FG5	21,96 ± 2,73 ^c	<0,004	<0,004	9,36 ± 0,05

*Média de dois extratos.

Os valores de cianeto total das amostras FG1, FG2 e FG5 indicaram que a linamarina não foi suficientemente hidrolisada pela enzima linamarase, durante o processamento das marcas analisadas. Enquanto que nas amostras FG3 e FG4 houve a hidrólise, mas não ocorreu a adequada conversão da cianidrina à cianeto livre. Em todas as amostras, observou-se que os valores residuais de cianeto total foram maiores do que o recomendado pela FAO/WHO, de 10mg/Kg de farinha.

Por ser um produto com grande demanda, os níveis de produção deixaram de ser essencialmente artesanais, para alcançar um maior volume de produção. Alterações de processo podem estar resultando em uma detoxificação ineficiente.

Conclusão

Cinco marcas de farinha comercializadas no Estado do Pará apresentaram níveis de cianeto total acima do recomendado pela FAO/WHO. Há indícios de que as etapas de processamento de algumas marcas, não estão sendo eficientes para reduzir os residuais de cianeto aos níveis considerados seguros atualmente. Constatou-se a necessidade de adequação e controle das etapas de processamento para elaboração deste derivado da mandioca.

Referências

- 1- Horwitz, W. editor. Official methods of analysis of AOAC International. 17th. Washington, DC: AOAC; 2002.

- 2- Codex Alimentarius. Codex Standard for Edible Cassava Flour - CODEX STAN 176 – 1989 (Rev. 1 -1995). . 2nd. ed. Roma, Food and Agriculture Organization of the United Nations; 1996. v. 7. p. 133.
- 3- Cooke RD. Enzymatic assay for determining the cyanide content of cassava and cassava products. 1979, Cali: Centro Internacional de Agricultura Tropical; 1979. 14p.
- 4- Essers AJA, Bosveld M, Grift RMVD, Voragen AGJ. Studies on the quantification of specific cyanogens in cassava products and introduction of a new chromogen. J Sci Food Agric. 1993; 63:287-296.
- 5- Cyanogenic glycosides. In: Toxicological evaluation of certain food additives and naturally occurring toxicants. 39th Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (WHO Food Additives Series 30); 1993. Geneva, World Health Organization, [cited 2016 dez 26]. Available from: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v30je18.htm>.
- 6- Montagnac JA, Davis CR, Tanumihardjo SA. Processing techniques to reduce toxicity and antinutrients of cassava for use as a staple food. Comp Rev Food Sci Food Safety. 2009; 8(1):17–27.