

ELIANE ROSE SERPE

Avaliação dos Teores de Cobre, Zinco, Manganês, Cádmio,  
Chumbo, Cromo e Níquel nos Alimentos da Cesta Básica  
Adquiridos no Comércio de Curitiba

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do Título de Mestre.

CURITIBA

1991


**AVALIAÇÃO DOS TEORES DE COBRE, ZINCO, MANGANÊS, CÁDMIO,  
CHUMBO, CROMO E NÍQUEL NOS ALIMENTOS DA CESTA BÁSICA  
ADQUIRIDOS NO COMÉRCIO DE CURITIBA**

por

**ELIANE ROSE SERPE**

Tese aprovada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre no Curso  
de Pós-Graduação em Tecnologia Química,  
pela Comissão formada pelos professores:

**ORIENTADOR:**

  
\_\_\_\_\_  
**Profº: RENATO JOÃO SOSSELA DE FREITAS**

  
\_\_\_\_\_  
**Profº: DILERMANDO BRITO FILHO**

\_\_\_\_\_  
**Profº: HOMERO ROGÉRIO ARRUDA VIEIRA**

Curitiba, 07 de junho de 1991.

À minha família,  
pelo apoio e compreensão.

**TESE ORIENTADA PELO PROFESSOR  
RENATO JOÃO SOSSELA DE FREITAS**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Renato João Sossela de Freitas, pela orientação segura, dedicação exemplar, confiança e amizade demonstradas durante a elaboração deste trabalho.

A Professora Nanci Maria Reinhardt, pela colaboração, amizade e incentivo.

A Biblioteca do Setor de Tecnologia, em especial à Eliane M. Stroparo, Dulcinéia G.O. Levis e Rosana P. Stadtlober, pelo importante apoio na obtenção e correção das referências bibliográficas.

Aos que proporcionaram os meios materiais necessários, em especial ao SENAI/Escola Técnica de Saneamento e COPEL/Laboratório Central, que permitiram o acesso aos seus laboratórios.

Aos químicos Arion Zandoná Filho e Osnildo Kosel, pela inestimável colaboração e atenção dispensada, sem as quais não seria possível a concretização desta pesquisa.

Aos colegas e amigos do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química, pela convivência amigável.

A todos que, de alguma forma, prestaram sua colaboração para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	v
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	xiii
RESUMO .....	xv
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1 - O PAPEL DOS METAIS .....	7
2.2 - COBRE .....	16
2.2.1 - Propriedades físicas e químicas ..	16
2.2.2 - Produção e usos .....	18
2.2.3 - Cobre no alimento e ingestão diária .....	19
2.2.4 - Metabolismo e efeitos biológicos do cobre .....	20
2.3 - ZINCO .....	27
2.3.1 - Propriedades físicas e químicas ..	27
2.3.2 - Produção e usos .....	28
2.3.3 - Zinco no alimento e ingestão diária .....	29

2.3.4 - Metabolismo e efeitos biológicos	
do zinco .....	31
2.4 - MANGANÊS .....	35
2.4.1 - Propriedades físicas e químicas ..	35
2.4.2 - Produção e usos .....	36
2.4.3 - Manganês no alimento e ingestão	
diária .....	37
2.4.4 - Metabolismo e efeitos biológicos	
do manganês .....	38
2.5 - CÁDMIO .....	41
2.5.1 - Propriedades físicas e químicas ..	41
2.5.2 - Produção e usos .....	42
2.5.3 - Cádmio no alimento e ingestão	
diária .....	43
2.5.4 - Metabolismo e efeitos biológicos	
do cádmio .....	46
2.6 - CHUMBO .....	50
2.6.1 - Propriedades físicas e químicas ..	50
2.6.2 - Produção e usos .....	51
2.6.3 - Chumbo no alimento e ingestão	
diária .....	52
2.6.4 - Metabolismo e efeitos biológicos	
do chumbo .....	54
2.7 - CROMO .....	58



2.7.1 - Propriedades físicas e químicas ..	58
2.7.2 - Produção e usos .....	59
2.7.3 - Cromo no alimento e ingestão	
diária .....	60
2.7.4 - Metabolismo e efeitos biológicos	
do cromo .....	61
2.8 - NÍQUEL .....	67
2.8.1 - Propriedades físicas e químicas ..	67
2.8.2 - Produção e usos .....	68
2.8.3 - Níquel no alimento e ingestão	
diária .....	69
2.8.4 - Metabolismo e efeitos biológicos	
do níquel .....	71
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	73
3.1 - MATERIAL .....	73
3.1.1 - Amostragem .....	73
3.1.2 - Preparo da amostra .....	73
3.2 - MÉTODOS .....	74
3.2.1 - Destruição da matéria orgânica ...	74
3.2.2 - Determinação da umidade .....	76
3.2.3 - Reagentes .....	76
3.2.4 - Soluções padrão .....	77
3.2.4.1 Solução padrão de cobre ..	77
3.2.4.2 Solução padrão de zinco ..	77

3.2.4.3	Solução padrão de manga-	
	nês .....	77
3.2.4.4	Solução padrão de cádmio .	78
3.2.4.5	Solução padrão de chumbo .	78
3.2.4.6	Solução padrão de cromo ..	78
3.2.4.7	Solução padrão de níquel .	79
3.2.5	- Determinação do cobre, zinco e	
	manganês .....	79
3.2.6	- Determinação do cádmio, chumbo,	
	cromo e níquel .....	80
3.2.7	- Aparelhagem .....	81
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	84
4.1	- COBRE .....	84
4.2	- ZINCO .....	90
4.3	- MANGANÊS .....	95
4.4	- CÁDMIO .....	99
4.5	- CHUMBO .....	105
4.6	- CROMO .....	110
4.7	- NÍQUEL .....	114
5.	CONCLUSÕES .....	118
	APÊNDICE .....	120
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	133

## LISTA DE TABELAS

1.	Ração-tipo essencial mínima para os Estados de Mato Grosso, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul .....	5
2.	Grupos de alimentos equivalentes aos da ração-tipo essencial mínima .....	6
3.	Ingestão e excreção de elementos-traços .....	10
4.	Conteúdo médio de metais-traços do solo .....	11
5.	Classificação dos metais no corpo humano .....	13
6.	Condições de operação para análise do cobre, zinco e manganês por espectrofotometria de absorção atômica (C.G. AA-7000 BC) .....	82
7.	Condições de operação para a análise do cádmio, chumbo, cromo e níquel por espectrofotometria de absorção atômica (VARIAN AA-175) .....	83
8.	Teores de cobre nas amostras de alimentos da cesta básica .....	84
9.	Teores de zinco nas amostras de alimentos da cesta básica .....	91

10.	Teores de manganês nas amostras de alimentos da cesta básica .....	95
11.	Teores de cádmio nas amostras de alimentos da cesta básica .....	100
12.	Teores de chumbo nas amostras de alimentos da cesta básica .....	105
13.	Teores de cromo nas amostras de alimentos da cesta básica .....	111
14.	Teores de níquel nas amostras de alimentos da cesta básica .....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a.C.	Antes de Cristo
et al	e outros
FAO	Food and Agriculture Organization
g	Grama
°C	Graus centígrados ou Celsius
kcal	Kilocaloria
kg	Kilograma
l	Litro
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
µg	Micrograma
mA	Miliampère
mg	Miligrama
min	Minuto
nm	Nanômetro
OMS	Organização Mundial de Saúde
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
%	Porcentagem
sem	Semana

unid    Unidade

V       Volt

WHO    World Health Organization

## RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar os teores de cobre, zinco, manganês, cádmio, chumbo, cromo e níquel nos alimentos da cesta básica adquiridos no comércio de Curitiba, utilizando-se como técnica analítica a espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados mostraram que os alimentos analisados não ultrapassaram o máximo permitido pela legislação brasileira para o cobre, zinco, cádmio e níquel, demonstrando que os produtos não representam riscos de contaminação para o consumidor. Para o chumbo e cromo, alguns produtos revelaram teores acima dos limites fixados. Quanto ao manganês, a legislação brasileira não estabelece limite máximo de tolerância em alimentos. Os conteúdos de cobre, zinco, manganês, cádmio, chumbo, cromo e níquel nas amostras analisadas apresentaram-se dentro da faixa de variação registrada por vários autores de diversos países.

## 1. INTRODUÇÃO

Os alimentos consistem de compostos químicos, principalmente baseados sobre os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, e em menor proporção o sódio, cálcio, potássio e fósforo<sup>83</sup>.

Muitos elementos metálicos são essenciais ao crescimento saudável de plantas, animais e do homem, em determinadas concentrações, tornando-se perigosos quando as concentrações limites, em cada caso, são ultrapassadas<sup>5</sup>.

Os elementos minerais essenciais, presentes em macro-concentrações, tanto na dieta alimentar como no corpo humano, são: sódio, potássio, cálcio e magnésio, além daqueles presentes em micro-concentrações, como o ferro, iodo, zinco, cobre, manganês, molibdênio, selênio, cobalto, silício, flúor, cromo, assim como estanho, níquel e vanádio<sup>5,25,55,83,98,123</sup>.

Entre os principais metais tóxicos que podem ocorrer como contaminantes dos alimentos e que têm merecido lugar de destaque nas pesquisas mundiais estão o mercúrio, arsênico, chumbo e cádmio<sup>8,25,55</sup>.

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<sup>8</sup>.

Do aspecto alimentar e com base no Comitê Misto de Peritos da FAO/WHO sobre aditivos para alimentos, para os propósitos do CODEX ALIMENTARIUS<sup>34</sup>, "contaminante" significa qualquer substância não adicionada intencionalmente ao alimento e que é encontrada no produto como resultado da produção, manufatura, processamento, preparação, tratamento, acondicionamento, embalagem, transporte, armazenamento ou manuseio do alimento, em consequência de contaminação ambiental. O termo não inclui fragmentos de insetos, pêlos de roedores e outros materiais estranhos.

Em várias regiões do mundo, a presença de traços desses metais nos mais diversos alimentos tem sido detectada em níveis considerados perigosos para a saúde do homem e, por consequência, a legislação da maior parte dos países desenvolvidos prevê os teores máximos desses elementos permitidos em cada classe de alimento, tendo como base sua ingestão e a dieta de cada povo<sup>8</sup>.

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 os aditivos para alimentos nem como pesticidas

para aplicação às culturas, por isso, são unicamente contaminantes. Assim, o Comitê Misto de Peritos da FAO/WHO decidiu adotar o conceito de "ingestão semanal tolerável provisória". O termo semanal foi adotado tendo em conta que esses 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 ao 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 suscetibilidade individual a esses metais e sobre a exatidão da ingestão calculada<sup>8</sup>.

No Brasil, provavelmente devido ao quase total desconhecimento do grau de contaminação dos alimentos, a legislação vigente é pouco específica quanto às diversas classes dos mesmos, além de bastante elástica<sup>27,135</sup>.

Este trabalho se reveste de grande importância pelo aspecto de saúde pública que representa para os consumidores, em se tratando da qualidade sanitária dos alimentos, e ainda mais pelo fato de serem produtos da cesta básica como, farinha de trigo, pão francês, café, batata inglesa, tomate, banana caturra, arroz, feijão preto, carne, leite pasteurizado tipo C, óleo de soja, açúcar refinado e margarina com sal, que fazem parte do consumo diário da população brasileira,

conforme parágrafo 1º do artigo 6º, do regulamento aprovado pelo Decreto-Lei nº 399, de 30 de abril de 1938, que institui as Comissões de Salário Mínimo, no qual estabeleceu a parcela correspondente à alimentação com um valor mínimo igual aos valores da lista de provisões (Tabela 1) e necessária para a alimentação diária do trabalhador adulto<sup>13</sup>.

De acordo com as regiões, os alimentos da ração-tipo poderão ser substituídos pelos seus equivalentes de cada grupo, porém sempre nas quantidades já estipuladas. Na Tabela 2 estão os grupos de alimentos equivalentes aos da ração-tipo essencial mínima.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar os níveis de cobre, zinco, manganês, cádmio, chumbo, cromo e níquel nos alimentos da cesta básica à disposição no mercado consumidor de Curitiba, utilizando-se como técnica analítica a espectrofotometria de absorção atômica.

TABELA 1

**RAÇÃO-TIPO ESSENCIAL MÍNIMA PARA OS ESTADOS DE  
MATO GROSSO, PARANÁ, SANTA CATARINA E RIO GRANDE DO SUL**

ALIMENTOS	GRUPO	QUANTIDADE g	CALORIAS kcal	PROTEÍNAS g	CÁLCIO g	FERRO g	FÓSFORO g
Carne	I	220,0	317,9	46,22	0,015	4,40	0,479
Leite	(X)	250,0	163,75	8,75	0,300	0,60	0,230
Feijão	VI	150,0	483,90	35,70	0,240	11,89	0,706
Arroz	IV	100,0	360,0	8,24	0,009	0,90	0,096
Farinha	V	50,0	170,8	-	-	-	-
Batata	V	200,0	157,0	3,60	0,028	1,82	0,058
Legumes	VII	300,0	180,0	3,60	0,135	1,29	-
Pão	V	200,0	599,2	13,00	0,020	1,00	0,092
Café (pó)	X	20,0	20,7	0,84	-	-	-
Açúcar	IX	100,0	405,9	-	-	-	-
Banha	III	30,0	273,42	-	-	-	-
Manteiga	II	25,0	190,2	-	-	-	-
Frutas	VIII	3 unid	210,0	6,90	0,009	1,92	0,031
			3.532,77	126,85	0,756	23,82	1,692

Fonte: BRASIL<sup>13</sup>.

**TABELA 2**  
**GRUPOS DE ALIMENTOS EQUIVALENTES AOS DA RAÇÃO-TIPO ESSENCIAL MÍNIMA**

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	GRUPO ESSENCIAL (X)	EXTRA (XX)
Carnes ver <u>des</u>	Queijo	Banha	Cereais	Farinhas	Legumes	Ervas	Frutas	Açúcar	Café	Leite	Ovo
	Manteiga	Toucinho	arroz	mandioca	feijão	azedinha	banana	Melado	Mate		
Carnes con <u>servadas</u>		Óleos veg	milho	d'água	ervilha	agrião	laranja	Melaço			
charque				lentilha	lentilha	alface	tangerina	Rapadura			
seca				feijão	quando	bertalha	lima	Mel			
vento				fruta-pão	fava	caruru	caju				
sol				Massas		celga	manga				
Visceras				Raízes		couve	abacate				
Aves				mandioca		repolho	abacaxi				
Peixes				aipim		espinafre	mamão				
Peixes con <u>servados</u>				batata		nabiça,etc.	sapoti				
Camarão				inhame		Frutas	melancia				
Caranguejo				cará		abóbora	goiaba				
Siri				Pão-milho		abóbora d'	figo				
Tartaruga				(simples ou		água	abricó do				
Caça				misto)-Broa		chuchu	Pará				
Mexilhões						quiabo	castanha				
						giló	do Pará				
						pepino					
						maxixe					
						tomate					
						beringela,etc.					
						Raízes					
						cenoura					
						nabo					
						rabanete					
						beterraba,etc.					

Fonte: BRASIL<sup>13</sup>.

(X) Alimento essencial e imprescindível  
(XX) Poderá fazer parte da ração, conforme a facilidade de aquisição

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O PAPEL DOS METAIS

Não é possível fazer uma distinção entre elementos tóxicos e essenciais, visto que todos são provavelmente tóxicos, se ingeridos em quantidades suficientes. Em alguns exemplos, como o selênio ou flúor no homem e cobre no carneiro, a margem entre toxicidade e deficiência é muito pequena. Contudo, é possível fazer diferenciação entre aqueles que são conhecidos ou se supõe ser essencial para a vida humana e aqueles que expõem efeitos toxicológicos severos a níveis extremamente baixos e que não têm função conhecida em organismos vivos<sup>25</sup>.

Atualmente, supõe-se que 14 micro-elementos sejam essenciais para a vida animal: ferro, iodo, cobre, zinco, manganês, cobalto, molibdênio, selênio, cromo, níquel, estanho, silício, flúor e vanádio<sup>25,55,83,98,123</sup>. Em contraste, até 1949, somente os cinco ou seis primeiros desses micro-elementos eram considerados essenciais para a vida animal ou humana, e é possível que estudos futuros identifiquem mais elementos essenciais que hoje são considerados indesejáveis<sup>25</sup>.

O boro também pode ser essencial, como tem sido para os vegetais superiores<sup>55,123,131</sup>.

Outros elementos, como o arsênico, antimônio, chumbo, cádmio e mercúrio são tóxicos em níveis muito baixos de ingestão e os efeitos, para alguns desses elementos, são cumulativos<sup>25</sup>.

Elementos tóxicos estão presentes nos alimentos, em uma extensão menor ou maior, como contaminantes, devido ao aumento da industrialização. A contaminação pode surgir ainda de fontes diversas. Assim, colheitas poderão conter variadas quantidades de contaminantes, de acordo com a natureza do solo, emprego de fertilizantes, tratamento com defensivos e proximidade de atividade industrial. A colheita, armazenagem, processamento e embalagem, especialmente enlatados, além de operações domésticas, podem igualmente afetar o nível de contaminação nos alimentos. Do mesmo modo, alguns processos, como a lavagem e cozimento, podem levar a uma redução de contaminantes<sup>25</sup>.

Até na mesma classe de alimento, variações nos níveis de metais podem ser consideráveis. Zinco em produtos marinhos, por exemplo, pode variar de 5 a 1.000 ppm, enquanto que o níquel na carne pode variar de zero a 4,5 ppm<sup>65</sup>. O arroz não polido contém 0,16 ppm de cromo, onde é reduzido a 0,04 ppm com o polimento. Identicamente, o ferro é reduzido 76%,

manganês 86% e o cobalto 89%, quando o trigo é convertido em farinha de trigo. Diferenças no processamento podem resultar em variações consideráveis nos níveis de metais obtidos no alimento<sup>97</sup>.

Alguns elementos-traços julgados não essenciais, como o alumínio, bário, bromo, cádmio, chumbo, rubídio e prata, aparecem nos tecidos como uma consequência do contato com o ambiente, e são classificados como contaminantes ambientais, mesmo que ocorram em concentrações pequenas nos tecidos animais<sup>55</sup>.

Desde que o ambiente no qual se vive, o ar que se respira, a água que se ingere e o alimento que se come contêm uma ampla variedade de metais, o organismo humano pode apresentar uma grande variação em tipos e concentrações desses elementos. A maioria dos metais dos tecidos vem com os alimentos. Todavia, nem todo o metal que se ingere é retido. A quantidade de metal absorvida pelo organismo dependerá tanto da alimentação como do estado de saúde e condições genéticas<sup>97</sup>.

A Tabela 3 mostra a ingestão e excreção de elementos-traços, fornecendo uma noção dos metais na alimentação humana.



**TABELA 3**  
**INGESTÃO E EXCREÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇOS**

ELEMENTOS	INGESTÃO mg/dia	EXCREÇÃO		
		URINA mg/dia	SUOR mg/dia	CABELO µg/g
<b>Essenciais</b>				
cromo	0,05-0,1	0,008	0,059	0,69-0,96
manganês	2,2 -8,8	0,225	0,097	1,0
ferro	15	0,25	0,5	130
cobalto	0,3	0,26	0,017	0,17-0,28
cobre	3,2	0,06	1,59	16 - 56
zinco	8-15	0,5	5,08	167 - 172
selênio	0,068	0,04	0,34	0,3 - 13
molibdênio	0,3	0,15	0,061	-
níquel	0,4	0,011	0,083	0,0075
<b>Possivelmente essencial</b>				
vanádio	2,0	0,015	-	-
<b>Tóxicos</b>				
cádmio	0,215	0,03	-	2,8 -1,8
chumbo	0,450	0,03	0,256	18 - 19
mercúrio	0,02	0,015	0,0009	6
antimônio	< 0,15	< 0,07	0,011	6,5
berílio	0,013	0,0013	-	-
arsênico	1,0	0,195	-	2
bário	1,25	0,023	0,085	5
<b>Não tóxicos</b>				
estanho	4,0	0,023	2,23	-
rubídio	1,5	1,1	0,05	-
alumínio	45	0,1	6,13	5
titânio	0,85	0,33	0,001	0,05
zircônio	4,2	0,14	-	-
boro	1,3	1,0	-	7

Fonte: REILLY<sup>97</sup>, SCHROEDER<sup>123</sup>.

Análise dos tecidos do corpo humano evidenciam a presença de muitos elementos metálicos, em quantidades menores ou maiores. O que não é surpresa, visto que o alimento que é ingerido também contém uma grande variedade de metais, considerando a distribuição desses elementos no ambiente. O solo, no qual vegetais crescem, contém metais de várias fontes, principalmente as rochas, das quais o solo foi formado, bem como de fertilizantes, lodo e outros materiais adicionados no curso das atividades agrícolas<sup>97</sup>.

A quantidade de metal encontrada em qualquer amostra de solo dependerá da natureza das rochas, do seu grau de mineralização e de muitos outros fatores. A Tabela 4 mostra a quantidade de alguns metais encontrada em solos, registrada por vários autores e publicada por LISK<sup>65</sup>.

TABELA 4

## CONTEÚDO MÉDIO DE METAIS-TRAÇOS DO SOLO

METAIS	SOLO mg/kg
Cádmio	0,06
Prata	0,1
Selênio	0,2
Mercúrio	0,3
Antimônio	6
Arsênico	6
Berílio	6
Chumbo	10
Estanho	10
Telúrio	10,1
Níquel	40
Cromo	100
Vanádio	100
Bário	500

Fonte: LISK<sup>65</sup>.

Os metais pesados são amplamente distribuídos através da crosta terrestre e oceanos e é inevitável que traços desses metais possam ser detectados em organismos de animais e vegetais e, por extensão, nos alimentos<sup>128</sup>.

Dentre os metais encontrados no corpo humano, apenas um pequeno número é reconhecido como essencial à vida normal. A ausência desses elementos resultará no surgimento de sintomas patológicos característicos da deficiência<sup>97</sup>.

Os metais podem ser classificados em relação às suas funções no organismo humano, conforme Tabela 5.

Há registros na literatura, indicando que alimentos ácidos em contato com recipientes galvanizados, por longos períodos, podem elevar os níveis metálicos a concentrações tóxicas<sup>49</sup>.

Em relação a gorduras e óleos comestíveis, sabe-se que pequenas quantidades de metais apresentam efeitos deteriorantes, quanto à estabilidade e vida média do produto. Alguns metais, particularmente ferro e cobre, afetam seriamente o aroma e o sabor. São muito poucos os dados disponíveis no Brasil, no sentido de aquilatar a intensidade e gravidade dos problemas de contaminação de óleos e gorduras vegetais por contaminantes metálicos<sup>32,143</sup>.

TABELA 5  
CLASSIFICAÇÃO DOS METAIS NO CORPO HUMANO

GRUPOS	METAIS	PESO DO CORPO HUMANO %
Metais macro-nutrientes essenciais ao funcionamento do organismo	Cálcio	1,5 a 2,2
	Potássio	0,4
	Sódio	0,2
	Magnésio	0,05
Metais micro-nutrientes essenciais ao funcionamento do organismo	Ferro	0,0035
	Zinco	0,0025
	Selênio	0,0003
	Manganês	0,0002
	Cobre	0,0001
	Molibdênio	
	Cobalto	
	Cromo	
	Silício	
	Níquel	
	Estanho	
Metais para os quais a essencialidade ainda não foi estabelecida, porém há evidências do seu envolvimento em algumas reações celulares	Bário	
	Arsênico	
	Estrôncio	
	Cádmio	
	Vanádio	
Metais encontrados no organismo para os quais não é conhecida ainda nenhuma função metabólica	Chumbo	
	Mercúrio	
	Ouro	
	Prata	
	Bismuto	
	Titânio	
	Antimônio	
	Boro	
	Berílio	
	Lítio	
	Gálio e outros	

Muitas técnicas analíticas são disponíveis para a determinação de substâncias inorgânicas e a maioria tem sido aplicada, com bom êxito, aos problemas da química dos alimentos. Nenhuma técnica, contudo, resolverá todos os problemas que serão encontrados. A seleção da técnica, a ser usada, depende de alguns fatores, tais como: disponibilidade do equipamento, número de amostras a ser analisada, técnicos, considerações de espaço e tempo, além de muitos parâmetros científicos<sup>25</sup>.

Métodos polarográficos e espectrofotométricos foram usados quase exclusivamente para a determinação de metais em alimentos até 1960, mas com o rápido desenvolvimento da espectroscopia de absorção atômica tem ocorrido um declínio correspondente na popularidade das primeiras técnicas<sup>25,97</sup>.

Outros métodos como a fluorescência de raio-X, ativação de nêutrons, emissão atômica com plasma e espectrometria de massa estão provavelmente limitados por considerações de custos e laboratórios maiores. O interesse nas técnicas eletroquímicas tem sido aumentado, recentemente, com o desenvolvimento de eletrodos seletivos de íons, porém são técnicas que não parecem competir com a espectrofotometria de absorção atômica nas análises de alimentos<sup>25</sup>.

A aplicação da espectrofotometria de absorção atômica na análise de elementos minerais e os fundamentos da técnica

instrumental foram primeiramente escritos por Walsh na Austrália, em 1955. Ao mesmo tempo, Alkemade & Milatz esboçaram um espectrofotômetro de absorção atômica, usando uma chama como fonte de luz e uma segunda chama como célula de absorção<sup>5</sup>.

A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se na propriedade de átomos de metais absorverem energia correspondente a comprimentos de onda discretos e característicos. Os comprimentos de onda que interessam em absorção atômica são os correspondentes às linhas de ressonância, isto é, aqueles em que a energia absorvida é igual à energia emitida, pois são fortemente absorvidos pelos metais<sup>52</sup>.

Nos últimos anos, a espectrofotometria de absorção atômica teve um progresso muito grande na análise de amostras dos mais variados ramos da ciência e da tecnologia, como: agricultura, bioquímica, alimentos, química forense, plásticos e filmes, petroquímica, produtos farmacêuticos e cosméticos, metalurgia, análises industriais, geoquímica, meio ambiente e outros<sup>5</sup>.

Na análise de elementos minerais em alimentos, a espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica instrumental de ampla aplicação, tanto pela rapidez como pela precisão. A concentração de metais em alimentos é de

fundamental importância sob vários aspectos, principalmente quanto à saúde pública. Os elementos tóxicos, não tóxicos e os essenciais são facilmente determinados por espectrofotometria de absorção atômica, face aos diferentes métodos de análise, fontes e variedade de alimentos, permitindo revelar concentrações tão reduzidas desses elementos como aquelas relevantes à segurança e toxicidade dos alimentos.

## 2.2 COBRE

### 2.2.1 Propriedades físicas e químicas

O cobre tem peso atômico de 63,54 e é o elemento número 29 na Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Sua densidade é 8,92 e tem ponto de fusão a  $1.083^{\circ}\text{C}$ . É um metal maleável e dúctil, encontrado naturalmente e em muitos minérios. O cobre foi provavelmente o primeiro metal trabalhado pelo homem desde 7.000 a 8.000 anos atrás. O cobre é resistente à corrosão e quando exposto ao ar oxida superficialmente, algumas vezes dando uma cobertura verde<sup>28,60,97,117</sup>.

Os estados de oxidação são normalmente 1 e 2 e formam duas séries de compostos: Cu(I) cuproso e Cu(II) cúprico. Há evidência que Cu(III) pode também ocorrer em compostos cristalinos e complexos. O metal reage com o oxigênio por

aquecimento dando  $\text{CuO}$  e em altas temperaturas,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O cobre forma uma variedade grande de sais inorgânicos cúpricos e cuprosos. Os compostos cúpricos são os mais importantes e os compostos cuprosos são oxidados para a forma cúprica. Estes são usualmente solúveis em água e coloridos. O sal cúprico mais comum é o sulfato hidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . O hidróxido,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , é obtido como um precipitado azul por adição de álcali. A habilidade do cobre formar complexos com aminas e outras ligações é uma característica distinta desse elemento. Formações de complexos são usadas em diversos procedimentos analíticos. Provavelmente, o melhor deles é a solução de Fehling, usada classicamente na análise de carboidratos<sup>97</sup>.

O cobre é um excelente catalisador para sistemas redox, o equilíbrio cúprico-cuproso prontamente toma parte na transferência de oxigênio. Frieden, segundo SCHROEDER et al<sup>117</sup>, declarou que nenhum íon metálico excede os sais cúpricos, em sua versatilidade como catalisador, para uma variedade de reações.

Todos os quatro elétrons do cobre transferem oxidases, enzimas que catalisam a redução da molécula de oxigênio da água. De acordo com Schubert, não há meio alternativo pelo qual a célula pode cataliticamente reduzir o oxigênio molecular da água<sup>117</sup>.



### 2.2.2 Produtos e usos

O cobre e seus minérios são amplamente distribuídos na natureza. Os principais minérios são a malaquita, azurita, calcopirita, cuprita e bornita. Podem ocorrer minérios de sulfetos, óxidos, carbonatos, arsenitos e cloretos. Muitos minérios de cobre também contêm outros metais, como zinco, cádmio e molibdênio<sup>97</sup>.

O consumo mundial de cobre, em 1980, foi cerca de 6 milhões de toneladas. A demanda depende de problemas internacionais, preço e produção, e é normalmente associada com a recessão do comércio. Hoje, uma tendência, por razões de economia, principalmente, é substituir o cobre por alumínio em alguns setores da indústria elétrica, que tem reduzido as exigências mundiais e vem resultando no fechamento de pequenas e menos produtivas minas de cobre<sup>97</sup>.

Artefatos de cobre metálicos foram encontrados em Anatólia, Síria, Iraque e Irã, de 5 e 6 milênios a.C.. A fundição foi desenvolvida cerca de 3.000 a.C., seguida em 500 anos pela invenção do bronze, no Líbano<sup>117</sup>.

Na Idade Moderna, a civilização tornou-se mais dependente do cobre. A sua condutividade elétrica proporcionou os meios para os grandes avanços, baseados na eletricidade, durante os últimos 80 anos<sup>117</sup>.

O principal uso do cobre, metade da produção mundial, está na manufatura de cabos elétricos e equipamentos

similares, onde é exigida a condutividade elétrica. É também extensivamente utilizado para encanamentos de aquecimento<sup>97</sup>.

O cobre é igualmente um componente de muitas ligas com outros metais, como estanho, zinco, prata e cádmio. O cobre é ainda usado para finalidades domésticas na Índia e em outras partes do mundo, embora o alumínio e outros metais tendem a substituí-lo<sup>97</sup>.

Antigamente, os alimentos eram cozidos em recipientes de cobre, visto que o metal foi o primeiro a ser empregado para esse fim, por ser o melhor de todos como condutor de calor. Na Índia, potes e panelas de cobre são periodicamente estanhados para evitar o contato do alimento com o metal<sup>117</sup>.

Os sais de cobre têm algumas aplicações farmacêuticas e na agricultura. Um dos mais utilizados, na agricultura, é a mistura bordeaux, um fungicida usado para prevenir doenças na uva e batatas<sup>97</sup>.

Industrialmente, o cobre é o segundo metal, depois do ferro, em importância<sup>28</sup>.

### **2.2.3 Cobre no alimento e ingestão diária**

O cobre é amplamente distribuído nos alimentos e a opinião geral dos nutricionistas é que a dieta humana contém cobre suficiente para as necessidades. Geralmente,

concentrações em alimentos são cerca de 1 mg/kg<sup>97</sup>. As melhores fontes do metal são a carne, fígado, rim, coração, bem como peixes e vegetais verdes<sup>83,97</sup>. Cereais refinados e leite de vaca são fontes pobres, usualmente menos que 100 µg/kg<sup>19,55,83,97</sup>.

A Organização Mundial de Saúde estima que a ingestão de cobre em lactantes e crianças pequenas é de 80 µg/kg de peso ao dia, que deixa uma margem de segurança adequada. Em crianças de 6 a 10 anos é de 40 µg/kg ao dia e em adultos, 30 µg/kg, que corresponde cerca de 2 mg/dia<sup>19,55,83,97,123</sup>.

O National Research Council, em 1980, recomendou uma ingestão de cobre de 2 a 5 mg/dia para adultos e adolescentes<sup>19</sup>.

A ingestão de cobre pode ser influenciada pela qualidade da água de consumo, que pode variar consideravelmente, dependendo da natureza do solo e rocha. O uso de sistemas de tubulações de cobre pode aumentar a quantidade do metal nos níveis diários de consumo. A tendência, hoje em dia, é substituir as tubulações de cobre por plástico<sup>97</sup>.

#### **2.2.4 Metabolismo e efeitos biológicos do cobre**

O cobre é bastante distribuído através do corpo, e embora a concentração do metal nos tecidos e órgãos varie entre espécies, o fígado, cérebro, coração e rins, pela ordem,

contêm as concentrações maiores<sup>28</sup>. O corpo adulto contém cerca de 80 mg de cobre<sup>19</sup>.

Pela sua importância metabólica, o nível de cobre, como do ferro e possivelmente de outros nutrientes inorgânicos essenciais, é cuidadosamente regulado pelo corpo humano. A absorção gastrintestinal é normalmente governada pelo estado do metal no corpo. A absorção ocorre principalmente no estômago. Cerca de 30% do cobre ingerido é absorvido. Numa dieta baixa de cobre, o nível de absorção aumenta para 50 a 65%. A porcentagem absorvida diminui quando aumenta os níveis de cobre ingeridos<sup>97</sup>. A absorção do cobre é de 0,6 a 1,6 mg/dia<sup>5,63</sup>.

A absorção do cobre pelo organismo depende também da presença de outros metais na dieta. Um nível baixo de molibdênio no alimento resulta na retenção de cobre, enquanto o excesso de molibdênio provoca um aumento considerável na excreção de cobre. Tal antagonismo, entre o molibdênio e o cobre, tem-se observado igualmente em animais<sup>97</sup>.

O cobre absorvido é transportado para o fígado, o qual desempenha um papel importante no metabolismo e na homeostase desse elemento.

As concentrações de cobre no fígado variam com as espécies e idade dos seres animais, com a composição química da dieta e com as condições de saúde. Não há efeito do sexo

sobre a concentração de cobre no fígado, com exceção do salmão australiano, no qual a fêmea tem níveis maiores que o macho. Variação individual é alta em todas as espécies animais<sup>131</sup>.

O sangue contém cerca de 1 mg/l de cobre. Contudo, esse nível pode variar consideravelmente, especialmente nas mulheres. Durante a gravidez e após a ingestão de anticoncepcionais, o cobre pode elevar de 2 ou mais mg/l no sangue<sup>97,131</sup>. Um aumento correspondente é observado nos níveis de cobre no cabelo. O nível normal de aproximadamente 30 mg/kg pode aumentar para 70 mg/kg no cabelo de mulheres que utilizam anticoncepcionais<sup>97</sup>.

A principal via de excreção do cobre é a intestinal. Cerca de 80% do cobre absorvido é excretado na bile. Perdas urinárias são normalmente baixas, cerca de 30 µg/dia<sup>100</sup>.

O tempo de meia-vida do cobre é estimado em quatro semanas em indivíduos normais. A retenção é muito longa em pessoas com a doença de Wilson<sup>97</sup>.

Existe muito pouco cobre no estado iônico livre no fluído do corpo ou tecidos, mas são todos complexados com proteínas. A principal proteína do sangue contendo cobre é a ceruloplasmina. É uma proteína de cor azul, de peso molecular 150.000, contendo 8 íons Cu(I) e 8 íons Cu(II). Contém cerca de 3% do cobre total do corpo. A ceruloplasmina é produzida no fígado e é esta envolvida no controle dos níveis de cobre no

organismo. Também atua como transporte para o metal<sup>97</sup>. Desempenha papel importante na oxidação de Fe(II) para o Fe(III), uma etapa essencial no transporte de ferro e produção da hemoglobina no organismo<sup>63,97</sup>. Assim, a falta da ceruloplasmina pode contribuir para a anemia de deficiência de cobre<sup>19</sup>.

O cobre está envolvido na hematopoese, na manutenção da integridade vascular e esquelética e na estrutura e função do sistema nervoso central<sup>19</sup>.

A hematopoese é necessária nos processos de pigmentação e queratinização, formação do osso, reprodução e mielinização da espinha dorsal<sup>128</sup>.

O cobre é também parte essencial de uma variedade de metaloenzimas, a maioria das quais atuam como oxidases<sup>19</sup>. Essas incluem a citocromo oxidase, envolvida num estágio terminal da principal via para oxidações celulares e a tirosinase, responsável pelo metabolismo da tirosina e produção da melanina, o pigmento escuro da pele e sardas<sup>97</sup>. Outras enzimas contendo cobre do corpo humano são várias amino oxidases, necessárias para atravessar ligações da elastina, uricase e superóxido dismutase<sup>19,63,97</sup>. Obviamente, a deficiência de cobre na dieta ou insuficiência de absorção do trato gastrointestinal, poderá resultar na redução da atividade de algumas enzimas<sup>28,97</sup>. Não é evidente que a deficiência de

cobre ocorra em adultos pela ingestão inadequada dos alimentos<sup>97</sup>. Contudo, deficiência de cobre foi registrada em crianças alimentadas com leite, durante a recuperação de uma diarreia e nutrição parenteral<sup>97</sup>. Um dos sintomas da deficiência de cobre é a anemia. Uma doença hereditária referente ao cobre é a doença de Wilson. Essa resulta na grande quantidade de cobre que é acumulada nos rins, fígado, coração, baço, pele, pâncreas, cérebro e pulmões<sup>123</sup>. Outra doença hereditária é a síndrome "kinky hair", em crianças, causada por um defeito genético na absorção de cobre<sup>19,83,97</sup>.

Baixas concentrações de cobre no plasma ou no soro são encontradas na hipoproteïnemia e na desnutrição. Concentrações sangüíneas aumentadas têm ocorrido em infecções, infarto do miocárdio, doenças hepáticas, doenças malignas, várias anemias, tirotoxicose e talvez esquizofrenia<sup>123</sup>.

Há áreas de solo deficientes de cobre, em várias partes do mundo, onde nem animais e vegetais sobrevivem sem uma suplementação especial<sup>97</sup>. Toxicidade de cobre em animais, decorrente de solos e pastagens ricas em cobre, é também bem conhecida<sup>97</sup>.

Como no caso do homem, o cobre é igualmente um elemento essencial para animais em quantidades apropriadas e a suplementação de cobre da dieta, especialmente dos porcos, produz efeitos benéficos sobre o crescimento e o estado geral

de saúde<sup>20,97</sup>.

Sais cúpricos ingeridos em grandes quantidades causam efeitos tóxicos, tanto no homem como em animais. Os efeitos são, em geral, reversíveis<sup>97</sup>.

Grandes doses de sais de cobre agem como emético, embora não sejam danosas, como as doses diárias médias<sup>54</sup>. Em crianças, cerca de 100 mg de cobre induz a vômitos, enquanto que para adultos são necessários 400 mg, cerca de 1 g de sulfato de cobre<sup>97</sup>.

Tentativas de suicídio em que mais de 100 g de cobre foram ingeridos, usualmente como sulfato de cobre, resultaram em icterícia e danos renais e, algumas vezes, somente distúrbios gastrintestinais<sup>97</sup>.

Águas de consumo em sistemas de tubulações e aquecimento de cobre podem resultar em ingestões além do desejável<sup>83,97</sup>.

A ingestão de quantidades elevadas de cobre podem causar sintomas de intoxicação aguda, porém não parece que constitua um tóxico acumulativo ou um perigo de carcinogênese para o homem. Existe uma margem muito grande entre as ingestões normais e às que poderiam ocasionar uma intoxicação crônica no homem<sup>128</sup>.

As concentrações de cobre nos produtos podem ser muito mais significativas devido a seus efeitos sobre a qualidade dos alimentos do que uma possível toxidez<sup>97</sup>.



Os efeitos prejudiciais do cobre atuam sobre a qualidade e estabilidade do sabor de gorduras altamente insaturadas. Trabalhos recentes do Laboratório Northern mostraram que a forma ativa do cobre pode influir seriamente na estabilidade do "flavor" do óleo de soja a níveis tão baixos, quanto 30 ppb<sup>66</sup>.

Van Duin, citado por JARRETT<sup>55</sup>, relatou altos níveis de cobre no leite, como resultado da contaminação da tubulação e torneiras contendo cobre. O cobre foi também absorvido do aço e vidro dentro do circuito.

Palmieri, também citado por JARRETT<sup>55</sup>, registrou elevados conteúdos de cobre na manteiga e queijo italianos. A contaminação surgiu da ração animal, do alto nível de cobre da água e armazenamento do soro do queijo em tanques de cobre.

O cobre tem uma aceleração catalítica sobre o processo normal da oxidação da gordura na presença do ar, causando o desenvolvimento de "flavor" oxidado no leite e "flavor" de peixe na manteiga<sup>55</sup>.

O cobre freqüentemente é introduzido no alimento, como conseqüência de processamento em equipamento manufaturado desse metal. Contudo, ele é encontrado naturalmente em muitos alimentos, durante o período de crescimento das plantas<sup>126</sup>.

## 2.3 ZINCO

### 2.3.1 Propriedades físicas e químicas

O zinco tem peso atômico de 65,38 e é o elemento número 30 da Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Sua densidade é 7,14. Tem ponto de fusão a 419°C. É um metal branco-azulado, lustroso, dúctil e maleável a 100°C. No ar, perde o brilho para a cor verde-azulada, devido à formação de uma cobertura aderida de carbonato básico de zinco,  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Essa camada protege o metal e é a base para o uso do zinco em galvanização de outros metais, para protegê-los da corrosão<sup>60,97</sup>.

O zinco é um metal muito reativo. Combina-se prontamente com ácidos não oxidantes, liberando hidrogênio e formando sais de zinco. Dissolve-se também em bases fortes para formar íons zincato  $(\text{ZnO}_2)^{2-}$ . Reage com oxigênio, especialmente sobre aquecimento, produzindo óxido de zinco; reage diretamente com os halógenos, com o enxofre e outros não metais<sup>97</sup>.

O zinco forma um grande número de ligas, a mais conhecida e importante é o latão. Essa liga tem sido produzida pelo homem por mais de 2.000 anos e tem uma utilização considerável. O bronze também contém zinco, normalmente em pequenas quantidades<sup>97</sup>.

Há diversos isótopos do zinco, dos quais o  $\text{Zn}^{65}$ , com uma meia-vida de 250 dias, é amplamente usado para estudos

biológicos. O  $\text{Zn}^{63}$ , com uma meia-vida menor, 38 min, tem sido empregado onde sua propriedade é um fator desejável, como em investigações terapêuticas<sup>132</sup>.

### 2.3.2 Produção e usos

Minérios de zinco são largamente distribuídos e explorados em diversos países do mundo e, em escala maior, nos Estados Unidos, Rússia e Austrália. Os principais minérios são os sulfetos. Os carbonatos, óxidos e silicatos são também explorados comercialmente. O metal freqüentemente ocorre em associação com outros metais, como chumbo, cádmio e cobre<sup>97</sup>.

Problemas de emissões do zinco volátil, durante a fusão, podem resultar em danos ambientais consideráveis, especialmente se o cádmio estiver presente nos minérios<sup>97</sup>.

O consumo mundial de zinco, em 1980, foi cerca de 5,5 milhões de toneladas<sup>97</sup>.

Um dos principais usos do zinco, desde séculos, é na produção de latão. O latão é de grande importância e continua a ser usado, como foi tradicionalmente, para a manufatura de equipamentos os mais diversos. Contudo, o uso de latão na culinária tem declinado com o advento de equipamentos modernos de cozimento<sup>97</sup>.

A principal finalidade do zinco é proteger o ferro e

outros metais da corrosão do ar e da água, na forma de ferro e aço galvanizados<sup>97</sup>.

Cerca da metade do zinco produzido é usada na indústria de motores. O óxido de zinco é utilizado em grandes quantidades na manufatura de borracha e como pigmento branco. O carbonato tem sido empregado como pesticida. Compostos orgânicos de zinco podem substituir o alquil chumbo em aditivos antidetonantes do petróleo<sup>97</sup>.

O zinco é também importante na indústria farmacêutica, onde é usado em pomadas, shampoos, e outras preparações<sup>97</sup>.

### **2.3.3 Zinco no alimento e ingestão diária**

O zinco está amplamente distribuído em alimentos e bebidas, embora as concentrações sejam baixas, especialmente em produtos de origem vegetal<sup>97</sup>.

Com raras exceções, a maior fonte de zinco são os alimentos de origem animal, como carnes, ovos, leites e derivados, exceto a manteiga. O conteúdo de zinco nesses alimentos varia consideravelmente, como por exemplo: 0,2 mg/kg na clara de ovo; 3,0 mg/kg no filé de peixe e 78,0 mg/kg no fígado bovino. Para a carne bovina cozida obteve-se valor médio de 20,0 mg/kg, enquanto que para a carne de capivara, também cozida, 41,0 mg/kg. A carne de galinha assada

apresentou 44,0 mg/kg de zinco<sup>101</sup>.

Com relação aos peixes, os que apresentam maiores quantidades são a branquinha e a sardinha, que sendo consumidos inteiros registram uma média de 21,0 mg/kg. Isso pode estar associado à presença dos ossos, cérebro e olhos, que têm altos conteúdos de zinco<sup>101</sup>.

A concentração de zinco no leite integral é de 2 a 6 mg/l; na manteiga, 1,5 mg/kg<sup>29,76,97</sup>.

Sopas não contendo carne são fontes pobres de zinco. A inclusão de carne entre os ingredientes da sopa aumentou substancialmente o conteúdo de zinco desse alimento<sup>41</sup>.

Nozes são relativamente ricas em zinco. Nozes brasileiras contêm 42 mg/kg e o amendoim torrado salgado 30 mg/kg. Couve verde cru tem 3 mg/kg, no cozimento diminui para 2 mg/kg. Batatas cozidas também contêm 2 mg/kg, embora o nível se eleve para 6 mg/kg em batatas fritas. Frutas são fontes pobres de zinco, com 1 mg/kg nas maçãs e 2 mg/kg nas laranjas<sup>97</sup>.

Cereais são boas fontes de zinco, perdendo quantidades do metal durante a moagem. Farinha de trigo integral tem 30 mg/kg, mas a farinha branca comum somente 6 mg/kg. Arroz beneficiado tem 13,7 mg/kg de zinco comparado a 16,4 mg/kg no grão bruto<sup>97</sup>.

O zinco está menos disponível em proteínas de vegetais do que em proteína animal<sup>75</sup>. O grupo das leguminosas

pode ser considerado como alimento rico em zinco<sup>101</sup>.

A ingestão diária de zinco no Reino Unido é 13 mg e na Holanda 16,8 mg, com variações de 15,4 a 24,6 mg/dia. A permissão diária recomendada de zinco nos Estados Unidos é 15 mg/dia para um adulto, com um adicional de 5 mg para mulheres durante a gravidez e 10 mg durante a lactação<sup>97</sup>.

A ingestão diária de zinco estimada por SCHROEDER et al<sup>119</sup> foi de 8 a 13 mg, com variações consideráveis de acordo com fontes e tipos de alimentos e água.

As permissões diárias recomendadas para o zinco segundo a National Academy of Science, em 1974, foram: crianças 3 a 5 mg, adolescentes 10 mg e adultos 15 mg<sup>55</sup>.

A quantidade média de zinco ingerida por dia em uma dieta balanceada é de 12 mg<sup>29</sup>.

A água natural contém cerca de 10 µg/l, mas pode ter muito mais, dependendo da natureza do sistema de tubulação. Uma concentração de 194 µg/l foi registrada para água domiciliar em uma cidade dos Estados Unidos<sup>97</sup>.

#### **2.3.4 Metabolismo e efeitos biológicos do zinco**

A absorção de zinco é de 20 a 30% da dieta ingerida, sendo metade absorvida pelo trato gastrintestinal e transportada pela corrente sanguínea para o fígado, rins e

outros tecidos do organismo<sup>5</sup>.

A absorção gastrintestinal do zinco é afetada por um grande número de fatores<sup>97</sup>.

Diversos componentes da dieta podem interferir na absorção do zinco. Entre eles, estão o ácido fítico, fibras e cálcio<sup>41,97</sup>. A restrição sobre a ingestão de zinco resulta de uma dieta rica em pão de trigo integral, o qual contém os três componentes<sup>97</sup>.

A biodisponibilidade do zinco parece ser maior em alimentos de origem animal do que vegetal<sup>97</sup>.

No sangue, o metal provavelmente liga-se à albumina ou transferrina. O zinco absorvido acumula-se rapidamente no fígado, pâncreas, baço e rins. O zinco também acumula-se no cabelo e nas unhas, de modo que esses tecidos atuam como indicadores do consumo de zinco na dieta. Níveis no plasma sangüíneo estão normalmente em 1 mg/l<sup>97</sup>.

A principal via de excreção do zinco é a intestinal, principalmente nas secreções exócrinas pancreáticas. Perdas urinárias são pequenas nos adultos. Também ocorrem perdas pelo suor, podendo essa via tornar-se importante em situações e climas que produzam bastante transpiração. Sob tais condições, podem ocorrer perdas de até 4 mg/dia<sup>19</sup>.

Em 1877, Lechartier & Bellany descreveram a presença de zinco em animais e vegetais. No mesmo ano, Raoult & Breton

encontraram zinco no fígado humano<sup>75,132</sup>.

Raulin demonstrou que o zinco é necessário para o crescimento de Aspergillus niger. Esse pesquisador levou mais da metade de um século para verificar sua necessidade para o crescimento de animais<sup>75,132</sup>.

Keilin & Mann investigaram a presença de zinco na enzima anidrase carbônica, identificada e purificada dos eritrócitos bovinos, e ofereceram a primeira explanação da ação do zinco a um novo campo de investigação<sup>75,132</sup>. O zinco foi demonstrado ser essencial para o mecanismo de ação dessa enzima, a qual catalisa a desidratação do ácido carbônico e participa na eliminação e incorporação do dióxido de carbono<sup>132</sup>.

É importante notar que a anidrase carbônica foi a primeira metaloenzima a ser identificada. Muitas enzimas essenciais têm o zinco como parte do grupo ativo e influencia as atividades de muitas outras enzimas<sup>75</sup>.

A recente descoberta de zinco em muitas enzimas altamente purificadas revelou a diversidade de suas funções no metabolismo de proteínas e carboidratos, obrigando sua presença em algumas desidrogenases, na peptidase e na transforilase<sup>132</sup>. Tem influência no crescimento do cabelo, pele e osso, como também no metabolismo da vitamina A<sup>19</sup>.

Foster, citado por HALSTED<sup>49</sup>, verificou que o crescimento de fungos para produção de penicilina é retardado



pela deficiência de zinco do meio de cultura.

O zinco é sem dúvida um dos elementos-traços essenciais no organismo vivo.

Uma deficiência de zinco causa numerosas mudanças patológicas, incluindo paraqueratose da pele, redução do crescimento, debilidade geral, letargia e suscetibilidade aumentada para infecção<sup>19,76</sup>. Na deficiência aguda de zinco, as características predominantes são lesões de pele e olhos, diarreia, letargia mental e depressão. Anorexia, debilidade na acuidade sensorial (sabor), e na adolescência, maturação sexual atrasada, têm sido também relatadas na deficiência de zinco<sup>19</sup>.

Em animais, deficiências de zinco durante a gestação pode ocasionar problemas no desenvolvimento e crescimento normal do feto como também pós-natal<sup>20</sup>.

Altas concentrações de zinco no corpo humano são tóxicas. Porém, a sua toxicidade é relativamente pequena quando comparada com aquela de outros metais, como cobre ou mercúrio<sup>75</sup>.

A toxicidade do zinco pode ter três causas principais: ingestão de um excesso de zinco com alimento ou bebida, contato direto da pele com sais de zinco e inalações de altas quantidades de fumos de óxidos de zinco recentemente formados<sup>75,132</sup>.

Inalação de fumos de óxido de zinco causam sintomas, como febre, dor de cabeça, tosse e vômitos. A concentração limite permissível de fumos de zinco no ar é de  $15 \text{ mg/m}^3$ <sup>75</sup>.

O zinco não é cumulativo e a proporção absorvida é inversa à quantidade ingerida. Vômito, um mecanismo protetor, ocorre após a ingestão de grandes quantidades ou após exposição de fumos contendo zinco. Uma dose oral de 2 g de sulfato de zinco é recomendado como emético. Além do vômito, os sintomas da toxicidade de zinco no homem incluem desidratação, desequilíbrio eletrolítico, dor no estômago, náusea, tontura e descoordenação muscular<sup>49</sup>.

## 2.4 MANGANÊS

### 2.4.1 Propriedades físicas e químicas

O manganês é o elemento número 25 na Tabela Periódica dos Elementos Químicos e tem peso atômico de 54,93. Sua densidade é 7,30. Tem ponto de fusão a  $1.244^\circ\text{C}$ . As propriedades físicas e químicas do manganês são bem similares à do ferro. Contudo, é mais mole e menos refratário do que o ferro. É um metal reativo, dissolvendo-se em ácidos diluídos não oxidantes. Queima em cloretos, dando  $\text{MnCl}_2$  e reage com oxigênio a altas temperaturas, produzindo  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Combina-se

diretamente com o boro, carbono, enxofre, silício e fósforo<sup>60,97</sup>.

O manganês tem diversos estados de oxidação, alguns dos quais sem consequência prática desde que ocorram raramente. O mais estável e importante é o estado divalente, Mn(II). Forma uma série de sais de manganês com todos os ânions comuns. Muitos são solúveis em água e cristalizam como hidratos. Mn(II) também forma uma série de complexos com agentes quelantes, como oxalato e etilenodiamino<sup>97</sup>.

A química do Mn(III) não é extensa. Em soluções aquosas é instável e prontamente reduz a Mn(II). Similarmente, compostos Mn(IV) são de pequena significância. Porém a pirolusita, ocorre na natureza e é um dos principais minérios do manganês<sup>97</sup>.

Mn(VI) é encontrado somente no íon manganato ( $\text{MnO}_2$ )<sup>2-</sup>. O Mn(VII) é conhecido no íon permanganato ( $\text{MnO}_4$ )<sup>-</sup>. O permanganato de potássio é um composto comum e amplamente usado. É um agente oxidante poderoso e tem aplicações tanto na área química como farmacêutica<sup>97</sup>.

#### 2.4.2 Produção e usos

O manganês é relativamente abundante, cerca de 0,09% da litosfera e é o 12º elemento mais comum. Dos metais pesados,

somente o ferro é o mais abundante do que o manganês. É explorado extensivamente na África, Rússia e Canadá. Produzido a partir de óxidos e outros compostos, principalmente carbonato, por calcinação, seguido pela redução com alumínio<sup>97</sup>.

O manganês tem três principais usos industriais: na fabricação de aço, manufatura de acumuladores elétricos e como agente oxidante na indústria química<sup>97</sup>.

#### **2.4.3 Manganês no alimento e ingestão diária**

As maiores concentrações de manganês são encontradas em grãos de cereais e legumes, com níveis mais baixos em carnes, ovos e produtos lácteos<sup>19</sup>. O leite bovino contém 0,010 a 0,050ppm<sup>130</sup>.

Os grãos integrais são especialmente altos em teores de manganês. Altas concentrações são também encontradas no chá<sup>91,116</sup>. Uma xícara de chá contém 1,3 mg, ao passo que uma xícara de café proporciona 0,15 mg<sup>98,116</sup>.

Coleman & Gilbert, citados por COTZIAS<sup>23</sup>, estudaram o conteúdo de manganês em muitos chás e cafés. Em chás, as concentrações de manganês variaram de 80 a 140 mg/kg da folha seca. Os cafés examinados continham 14 a 32 mg/kg dos grãos crus. Assim, essas duas bebidas constituem fontes ricas de manganês.

O manganês é amplamente distribuído em tecidos vegetais e animais e ocorre em todos os alimentos e na água. O conteúdo de manganês de muitos alimentos não parece estar sujeito a grandes variações, mas existe diferenças consideráveis no conteúdo de manganês em diferentes espécies de alimentos. Cereais, especialmente não refinados, são ricos em manganês, com variação de 2,4 a 14 mg/kg. Carne e peixe, relativamente pobres, de 0,35 a 1,1 mg/kg e 0,45 a 1,3 mg/kg respectivamente<sup>97</sup>.

A ingestão diária em uma dieta variada é de 5 a 10 mg/dia, que excede as necessidades humanas desse elemento. O Comitê Misto de Peritos da FAO/WHO declarou que 2 a 3 mg/dia são adequados para satisfazer as exigências de um adulto<sup>50</sup>.

A média da ingestão diária no Reino Unido, de 4,6 mg, está dentro da variação de 2 a 9 mg, para outros países<sup>97</sup>.

#### **2.4.4 Metabolismo e efeitos biológicos do manganês**

A absorção de manganês é muito baixa, de 3 a 4% e parece não ser afetada pelos níveis dietários. O manganês absorvido é excretado quase totalmente por via intestinal, particularmente na bile. A homeostase do manganês no corpo é principalmente proporcionada pela excreção, embora evidência recente sugere que absorção variável pode também ser um fator. Perdas

urinárias não são importantes, sendo cerca de 1% da ingestão<sup>19</sup>.

O manganês absorvido é transportado como um complexo pela globulina, a transmanganina, que é uma proteína específica que carrega o manganês do plasma<sup>15,130</sup>.

O organismo adulto contém cerca de 8 mg de manganês no total, com as concentrações maiores no músculo e fígado. Os pulmões podem também ter relativamente altas concentrações, no caso de exposição industrial de pós metálicos<sup>97</sup>.

O manganês desempenha papel importante no metabolismo celular. Um número grande de enzimas exige para sua função a presença de manganês<sup>97</sup>.

A essencialidade do manganês na nutrição animal foi demonstrada em 1931 e logo após a sua deficiência. Esta causava doença em galinhas, denominada perose. A deficiência tem efeito sobre as metaloenzimas e seus complexos<sup>28</sup>.

O manganês é um elemento essencial para manutenção da saúde em animais e no homem. Na ausência do manganês, observou-se em animais sintomas de deficiência bem definidos. São particularmente anormalidades esqueléticas, onde a matriz orgânica dos ossos e cartilagem desenvolve-se pobremente, com uma diminuição nos níveis normais de vários componentes essenciais da cartilagem, como o ácido hexurônico<sup>97</sup>.

O primeiro registro da deficiência de manganês no homem

apareceu em 1972. Até essa data era duvidoso que a deficiência de manganês ocorresse em humanos<sup>15</sup>. A deficiência é caracterizada pelo crescimento retardado, deformidades esqueléticas, anormalidades reprodutivas, convulsões e ataxia do recém-nascido. As anormalidades ósseas surgem da função incompleta de dois sistemas enzimáticos, dependentes de manganês, como a polimerase e a transferase<sup>98</sup>.

Níveis baixos de manganês no soro sanguíneo foram observados em pacientes com diabetes e insuficiência pancreática, e níveis de manganês no fígado podem ser diminuídos na doença "Kwashiorkor", sugerindo que esses grupos de indivíduos podem ter um estado nutricional mais baixo<sup>19</sup>.

Enquanto efeitos adversos sobre a saúde, produzidos pelo manganês, em trabalhadores são bem conhecidos, não há evidência clara que o manganês nos alimentos seja tóxico. Enquanto a febre por fumos metálicos em mineradores de manganês afeta o sistema nervoso central, nenhum efeito neurológico foi relatado a partir da ingestão oral do metal pelo homem ou animais<sup>97</sup>.

O manganês é considerado um dos metais-traços menos tóxico e a toxicidade ocorre somente após inalação contínua de grandes quantidades do elemento. Uma razão pela qual os animais são capazes de tolerar grandes doses de manganês é devida à eficiência de seus mecanismos de controle

homeostático<sup>15</sup>.

COTZIAS et al<sup>24</sup> registraram observações sobre a toxicidade do manganês em mineiros chilenos. Sintomas de intoxicação crônica foram observados após exposição de sete meses à vinte anos. As manifestações clínicas da doença foram tanto neurológicas como psiquiátricas. Os sintomas psiquiátricos são freqüentemente referidos como "loucura mangânica" pela população local do Chile. Essa doença progride para uma desordem neurológica do sistema extrapiramidal e, algumas vezes, é clinicamente similar à doença de Parkinson e de Wilson.

## 2.5 CÁDMIO

### 2.5.1 Propriedades físicas e químicas

O cádmio é o elemento número 48 na Tabela Periódica dos Elementos Químicos, com peso atômico de 112,41 e densidade 8,6. Metal maleável, de cor branco-prata e funde a 320,9°C. Seu estado de oxidação é 2. O cádmio forma um grande número de compostos inorgânicos, dos quais são solúveis em água o cloreto, sulfato e acetato. O sulfeto de cádmio é pouco solúvel em água, enquanto que o óxido é insolúvel. Também, forma complexos com compostos orgânicos, como ditiozona,



tiocarbamato e proteínas<sup>60,97</sup>.

### 2.5.2 Produção e usos

O cádmio, provavelmente o mais letal dos elementos metálicos, ocorre na natureza na forma de mineral raro, a grinoquita ( $\text{CdS}$ )<sup>8,85</sup>.

Não há minas de significado comercial que contenha só cádmio. O metal é obtido como um subproduto na refinação de outros metais, especialmente zinco, mas também cobre e chumbo<sup>97</sup>.

Por algumas de suas propriedades, como resistência à oxidação e a capacidade de se combinar com outros metais, abaixando-lhe o ponto de fusão, é um metal muito utilizado em vários setores industriais, particularmente em ourivesaria, fabricação de acumuladores e baterias, tintas, vernizes protetores e principalmente no processo de cadmiagem galvânica, para evitar corrosão de peças metálicas<sup>8,16</sup>. O cádmio é utilizado também na manufatura de pesticidas e alguns fertilizantes<sup>55</sup>.

Sabe-se que diversos pigmentos utilizados para a fabricação de esmalte ou de verniz são à base de cádmio. São largamente usados para obter toda uma gama de cores, desde o amarelo-claro ao vermelho-escuro, passando pelo laranja. São

inalteráveis pelos agentes alcalinos e resistem aos ácidos<sup>127</sup>.

A maior parte dos pigmentos de cádmio fabricados atualmente são empregados nas indústrias de matérias plásticas. A termoestabilidade desses pigmentos permite sua utilização no caso de plásticos moldados a altas temperaturas<sup>127</sup>.

### **2.5.3 Cádmio no alimento e ingestão diária**

Exceto onde há poluição, o cádmio é normalmente encontrado em baixas concentrações nos alimentos. No entanto, variações bastante amplas de concentrações foram registradas por diferentes autores<sup>97</sup>.

Para os seres humanos não expostos industrialmente, o alimento é a principal fonte de cádmio. A ingestão, por meio de água, é normalmente desprezível. Níveis de cádmio na água, na ausência de contaminação, são raramente acima de 1 µg/l<sup>97</sup>.

As menores concentrações de cádmio são encontradas no leite e nas frutas; nos legumes, cereais, carne e pescado estão em maiores quantidades. O nível médio de cádmio nos alimentos é da ordem de 0,01 a 0,02 mg/kg<sup>82</sup>.

O rim da vaca e de porco contém cerca de 0,5 e 0,25 mg/kg do peso úmido, respectivamente. O conteúdo de cádmio das carnes frescas é extremamente baixo (0,015 a 0,025 mg/kg do

peso úmido). Outras fontes de alimentos, como vegetais, ovos e peixe podem contribuir com pequenas quantidades de cádmio na ingestão diária<sup>141</sup>.

Os efeitos de formas industriais de contaminação foram observados no arroz no Japão, onde os grãos de áreas não contaminadas continham 0,05 a 0,07 mg/kg, enquanto que das áreas contaminadas ao redor de 1 mg/kg<sup>85,97</sup>.

O cádmio no leite de vaca é geralmente menor que 1 µg/l, leite evaporado contém cerca de 0,04 mg/kg e o leite humano 0,019 mg/l<sup>85,97</sup>.

Ostras são capazes de apresentar uma concentração de 4.500 vezes de cádmio. Quando crescidas em águas não poluídas contêm 0,05 mg/kg, enquanto que nas águas poluídas os valores são acima de 5 mg/kg<sup>14</sup>.

A Comissão das Comunidades Européias, em 1978, registrou a ingestão média diária de cádmio dos alimentos, em áreas não contaminadas, entre 4 e 8 µg. No Japão, a ingestão média diária foi estimada em 45 µg, 10 a 20 µg na Suécia e 32 µg na Holanda<sup>14</sup>.

Na Bélgica, Fovassin & Fondu, segundo BUCHET et al<sup>14</sup>, registraram um consumo de cádmio semanal de 315 a 330 µg/pessoa, cerca de 45 µg/dia ou 75% da ingestão semanal tolerável provisória proposta pela OMS, em 1973 (400 a 500 µg/sem).

NORDBERG<sup>86</sup> concluiu que os padrões presentes para a ingestão diária não permitem margem adequada de segurança.

A dose semanal de ingestão de cádmio permitida na República Federal Alemã é 115 a 330  $\mu\text{g}$  e nos Estados Unidos, 213 a 469  $\mu\text{g}$ <sup>8</sup>.

Estimativas de ingestão diária de cádmio, baseadas sobre as concentrações nos alimentos realizadas em diversos países, variaram de 25 a 60  $\mu\text{g}/\text{dia}$ <sup>85</sup>.

MÉRANGER & SMITH obtiveram uma ingestão diária de cádmio de 80,1  $\mu\text{g}/\text{dia}$  numa dieta típica do Canadá, ligeiramente maior que os valores de Essing et al e Yamagata & Shigematsu, que registraram 48 e 59  $\mu\text{g}$  de cádmio por dia por pessoa, respectivamente<sup>73</sup>.

Ingestão diária de cádmio dos alimentos e bebidas, na ausência de poluição, foi estimada no Reino Unido entre 10 e 30  $\mu\text{g}$  para um indivíduo de 70 kg. Nos Estados Unidos, para indivíduos de 15 a 20 anos, a ingestão diária foi de 39  $\mu\text{g}$ <sup>97</sup>.

Inúmeros são os fatores que podem aumentar a dose de cádmio pelo organismo e que devem ser considerados quando há níveis diários permitidos de exposição. Cigarros evidenciaram um grande aumento na absorção de cádmio pelo corpo. Estima-se que para cada cigarro corresponde 0,1 a 0,2  $\mu\text{g}$  de cádmio através das inalações de sua fumaça. Supõe-se que a absorção de cádmio dos pulmões está entre 25 a 50% da dose total, isso

representa para cada vinte cigarros fumados, uma absorção de 0,5 a 2  $\mu\text{g}$  de cádmio<sup>97</sup>.

#### **2.5.4 Metabolismo e efeitos biológicos do cádmio**

Cerca de 6% do cádmio no alimento é absorvido pelo organismo. No entretanto, há evidência que muitos fatores podem afetar o nível de absorção. Assim, níveis baixos de outros minerais, como cálcio e ferro e também de proteínas na dieta, podem aumentar a absorção de cádmio<sup>97</sup>.

O cádmio é transportado no sangue principalmente ligado por uma proteína de peso molecular baixo, a metalotioneína. No fígado e rins, órgãos nos quais o cádmio está armazenado, também ele está ligado por essa proteína<sup>97</sup>.

A quantidade de cádmio absorvida pelos pulmões depende da quantidade neles retida e também de sua forma química, que influem na velocidade da solubilidade nos tecidos. São muitos escassos os dados sobre a importância desses fatores durante a exposição crônica ao cádmio. Segundo cálculos teóricos, baseados na quantidade de cádmio detectada nos tecidos orgânicos de fumadores, pode-se absorver cerca de 50% do cádmio depositado nos pulmões, provavelmente como óxido de cádmio. Dessa maneira, quando a maior parte das partículas for de diâmetro respirável, o indivíduo pode absorver de 20 a 30%

do cádmio inalado. O sulfureto de cádmio, por exemplo, tende a ficar retido nos pulmões. A absorção gastrintestinal no homem depende também da solubilidade dos sais de cádmio no pH do meio. A absorção percutânea é considerada insignificante<sup>88</sup>.

Como o fumo causa um aumento apreciável de cádmio no corpo, a absorção através do trato respiratório é significativa para fortes fumantes, bem como para aqueles expostos industrialmente. Para pessoas não expostas industrialmente ao cádmio, as concentrações sangüíneas são menores que 1 µg/100 ml. Após absorção, o cádmio aparece nos eritrócitos e a concentração no sangue aumenta ligeiramente<sup>141</sup>.

A maior parte do cádmio absorvido pelo organismo é retida. Há uma pequena excreção através dos rins e intestinos<sup>97</sup>. A excreção do cádmio na urina varia de 1 a 49 µg/l<sup>5</sup>. Como resultado dessa retenção, a meia vida biológica do cádmio no corpo humano é muito longa, talvez tanto quanto 40 anos. Mesmo a níveis baixos de exposição do cádmio do ambiente, o organismo acumula o metal através da vida<sup>97</sup>.

O recém-nascido tem muito pouco cádmio em seus tecidos. Aos 50 anos de idade, um homem americano, alemão ou sueco terá de 15 a 30 mg de cádmio em seu corpo. Só a cortex renal terá 25 a 50 mg/kg. Um indivíduo japonês, da mesma idade, terá um maior nível de cádmio no corpo (100 mg/kg na cortex renal)<sup>97</sup>.

Esse aumento nas concentrações de cádmio pode ser explicado pelos elevados níveis no arroz, farinha e frutos do mar<sup>110</sup>.

A ingestão de cádmio no alimento ou na bebida pode causar sintomas de náusea, vômito, cãimbra abdominal e dor de cabeça. Em casos severos, diarreia e choque. Cerca de 15 mg/l de cádmio na água ou outras bebidas são suficientes para ocasionar esses sintomas<sup>97</sup>.

Poucos alimentos têm altos conteúdos de cádmio, mas alguns materiais de embalagem com elevados teores de cádmio representam um risco. Um levantamento recente mostrou que a margarina geralmente contém cerca de 0,2 mg/kg de cádmio, enquanto que a margarina embalada em um recipiente com 1,4% de cádmio apresentou um teor de 0,7 mg/kg<sup>83</sup>.

Segundo Lang, 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. Em muitos países, o uso desses recipientes ou peças de máquinas que entram em contato com o alimento durante seu processamento estão sendo proibidos devido ao perigo de intoxicação pelo cádmio<sup>8</sup>. Pode ocorrer ainda uma eventual liberação de cádmio, a partir de utensílios de plásticos usados em alimentos nas cores amarela, laranja ou vermelha<sup>127</sup>.

Altas concentrações encontradas no homem em certas áreas

mundiais, mas não em outras, podem ser o resultado da contaminação de alimentos por processamento ou por fertilizantes fosfatados<sup>110</sup>.

Hazen registrou, em 1934, um caso sobre efeitos prejudiciais de cádmio, pelo uso de bandejas de um refrigerador na elaboração de uma sobremesa de limão. Essas bandejas eram revestidas com cádmio<sup>54</sup>.

A intoxicação por cádmio observada no Japão, "itai-itai", resultante da contaminação de alimentos e de água, provocou lesões renais e gastrintestinais, e osteomalacia, principalmente em mulheres, multíparas e após menopausa, tendo dietas pobres em proteínas e cálcio<sup>5</sup>.

Outro surto de intoxicação por cádmio ocorreu na cidade de Toyama, no Japão, com 56 mortes. A doença denominada "ouchi-ouchi", resultou do consumo, por vários anos, de soja e arroz contendo cerca de 3,5 ppm de cádmio, contaminados por indústria local. O consumo diário de cádmio foi ao redor de 1,3 mg. Os sintomas clínicos foram dores reumáticas, osteoporose, aumento da excreção de cálcio e aminoácidos, e disfunção renal<sup>5</sup>.



## 2.6 CHUMBO

### 2.6.1 Propriedades físicas e químicas

O chumbo é o elemento número 82 da Tabela Periódica dos Elementos Químicos, com peso atômico de 207,19. É um dos elementos mais pesado, tem densidade de 11,4. O chumbo funde à temperatura de  $327,5^{\circ}\text{C}$ . É um metal condutor pobre de calor e de eletricidade. Os estados de oxidação são 0, 2 e 4. Nos compostos inorgânicos, está usualmente no estado 2. Muitos dos sais de chumbo(II) são ligeiramente solúveis em água, com exceção do acetato de chumbo e clorato de chumbo, e em menor proporção, o cloreto de chumbo<sup>60,97</sup>.

O chumbo forma um variado número de compostos de importância tecnológica. Quando aquecido no ar, forma o monóxido pulveroso amarelo,  $\text{PbO}$ . Aquecendo o monóxido para um nível de oxidação mais elevado, produz o tetróxido trichumbo,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ <sup>97</sup>.

O chumbo branco ou carbonato de chumbo básico,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , é preparado comercialmente pela ação do ar, dióxido de carbono e vapor de ácido acético sobre o chumbo metálico. Outro composto importante, é o cromato de chumbo amarelo,  $\text{PbCrO}_4$ <sup>97</sup>.

O chumbo tem grande habilidade para formar ligas com outros metais. Uma das mais conhecidas, é a solda, feita com

estanho<sup>97</sup>.

### 2.6.2 Produção e usos

O chumbo é encontrado, pelo menos em pequenas quantidades, por toda a parte do mundo. O metal não ocorre em estado puro, mas combinado com outros elementos, na forma de sais. É também associado com metais, especialmente zinco, ferro, cádmio e prata. Os principais países de minérios de chumbo são os Estados Unidos, Rússia, Austrália, Canadá, Peru, México, China, Iugoslávia e Bulgária. Os minérios mais comuns são a galena (sulfeto de chumbo), cerussita (carbonato de chumbo) e anglesita (sulfato de chumbo). Em 1975, a produção mundial de chumbo foi aproximadamente de 3,5 milhões de toneladas. O consumo mundial, esperado para o ano 2.000, é de 6 milhões de toneladas<sup>97</sup>.

Nem todo o chumbo utilizado hoje vem do minério. Das 5 milhões de toneladas, consumidas anualmente, cerca de 1,5 milhão é obtida dos fragmentos. No Reino Unido e nos Estados Unidos cerca da metade da produção de chumbo provém de material reciclado<sup>97</sup>.

O maior uso do chumbo está na manufatura de baterias. O segundo maior uso é como aditivo antidetonante na gasolina. Outros usos são em munições, proteção de cabos, ligas

metálicas e pigmentos<sup>134</sup>.

O chumbo é um metal cuja tecnologia para sua obtenção e uso é conhecida desde os tempos dos romanos, que o aplicavam nos seus vasilhames de cozinha e recipientes para fazer vinhos<sup>62</sup>.

### 2.6.3 Chumbo no alimento e ingestão diária

O chumbo da água, ar e solo, através da reciclagem natural, entra nas plantas e animais, os quais são consumidos pelo homem. O chumbo do ar é usualmente depositado sobre as folhas e outras porções dos vegetais. O chumbo é também transferido do solo através das raízes dos vegetais ao caule e frutos<sup>134</sup>.

Alimentos processados contêm mais chumbo. DOYLE & SPAULDING<sup>28</sup> comentaram que animais, pastando próximo a rodovias e fundições, apresentaram grandes quantidades do metal em seus tecidos.

A média de chumbo nos alimentos é aproximadamente de 0,2 mg/kg, com níveis variando de 0,1 a 0,5 mg/kg<sup>61,111,140</sup>.

Os alimentos constituem a principal fonte de ingestão de chumbo nos adultos não expostos ocupacionalmente. A ingestão média diária é de 300 µg, com uma variação entre 100 e 500 µg. Para crianças de um a três anos, a ingestão é de 140 a 200

<sup>88</sup>  
µg/dia.

O nível máximo tolerado de chumbo, estabelecido pela OMS, não deve exceder a 0,2 mg/kg para o leite ou 2,0 mg/kg para o leite e produtos lácteos em recipientes estanhados<sup>55</sup>.

A ingestão semanal tolerável provisória de chumbo para adultos permitida pela OMS é de 3 mg<sup>55</sup>.

As fontes de contaminação de alimentos por chumbo são múltiplas e variadas, devido à sua grande utilização em várias atividades industriais. Acredita-se que a principal fonte de contaminação, particularmente dos alimentos de origem vegetal, é a deposição dos resíduos de chumbo emitidos na atmosfera pelos gases de combustão dos veículos a motor, que utilizam combustíveis com chumbo tetraetila, como agente antidetonante<sup>69</sup>.

Ao se considerar as origens do chumbo nos alimentos, enfatiza-se apenas os produtos naturais que não foram submetidos a processos industriais para sua conservação. Porém, nas diversas etapas de processamento, os alimentos podem estar sujeitos a contaminações através dos equipamentos utilizados, aditivos químicos, água de lavagem e, particularmente, pelas embalagens usadas para a sua conservação<sup>69</sup>.

O alimento é a principal fonte de ingestão de chumbo pelos animais e pelo homem. Além de outras formas de

contaminação, resíduos desse metal poderão surgir nos alimentos em decorrência da sua absorção biológica, pelas plantas, que irão ser consumidas pelos animais de abate ou diretamente pelo homem ou, ainda, pela contaminação de frutos e legumes cultivados em regiões expostas à descarga industrial do metal, bem como pelos gases de exaustão de automóveis movidos à gasolina com chumbo tetraetila<sup>106</sup>.

As fontes de contaminação de produtos lácteos pelo chumbo, segundo YOKOMIZO et al<sup>143</sup> e JARRETT<sup>55</sup>, incluem: ar contendo pó de chumbo proveniente de processos de manufatura e mineração; gás proveniente da combustão de derivados de petróleo; água de abastecimento; compostos, como arsenato de chumbo, usados na agricultura; contaminação direta dos produtos durante o processamento e armazenamento e hábito do gado em lamber objetos ou roer as superfícies pintadas.

#### **2.6.4 Metabolismo e efeitos biológicos do chumbo**

SCHROEDER & NASON<sup>123</sup> classificaram o chumbo entre os elementos-traços anormais de interesse no organismo, devido sua presença praticamente em todos os órgãos e tecidos do corpo humano. As quantidades presentes variam com a idade, ocupação e até mesmo com a raça. O homem de referência, de 70 kg, que não esteja exposto a valores excessivos de chumbo

ambiental, contém entre 100 a 400 mg de chumbo, com uma média de 120 mg. Da quantidade total, 90% estão nos ossos.

No início da vida, existe um pequeno depósito de chumbo no corpo. Pode ocorrer transferência através da placenta, da mãe ao feto. O conteúdo de chumbo do organismo aumenta com a idade<sup>97</sup>. Estudos feitos por Kehoe et al, segundo REILLY<sup>97</sup>, indicaram que cerca de 10% do chumbo ingerido é absorvido pelo trato gastrintestinal de adultos. Em crianças de três meses a oito anos, a absorção é maior, tanto quanto 53% do chumbo da dieta.

Diversos fatores podem afetar a absorção do chumbo. A deficiência de ferro pode promover absorção de chumbo rapidamente. Uma alimentação alta em carboidratos mas carente em proteínas pode ter efeito similar<sup>97</sup>.

O chumbo absorvido passa para a corrente sanguínea e se distribui nos órgãos e sistemas, em função da afinidade relativa de cada tecido pelo chumbo<sup>87</sup>.

O chumbo é eliminado no corpo principalmente pela via intestinal. Cerca de 90% do chumbo ingerido é eliminado por essa via. Também é eliminado pela urina, além do cabelo, unhas e suor<sup>97</sup>.

O chumbo pode ser encontrado ainda fora do organismo, no leite humano. Níveis tão alto quanto 0,12 mg/l foram registrados no leite humano, no Japão<sup>123</sup>. Dados publicados por

Murthy & Rhea nos Estados Unidos foram dez vezes mais baixos. Quantidades elevadas de chumbo no leite humano, bem como no leite de vaca encontradas em áreas onde o nível de chumbo estava altamente irregular. Não há evidência que crianças possam ser intoxicadas pelo leite materno<sup>97</sup>.

A intoxicação crônica pelo chumbo se caracteriza por defeitos neurológicos, disfunção renal tubular e anemia, além de danos ao sistema nervoso central, causando encefalopatia e neuropatia. Em crianças, ocorre dano físico ao cérebro, com seqüela permanente, incluindo problemas comportamentais, enfraquecimento intelectual e hiperatividade<sup>5</sup>.

Os sintomas comuns da intoxicação por chumbo são a anemia, insônia, dor de cabeça, tontura, irritabilidade, hemorragia nas retinas, cólica estomacal, fraqueza muscular, coma, convulsões, delírio, mudança de comportamento, fadiga, perda de memória, alucinações e confusão<sup>5</sup>.

O maior efeito conhecido da intoxicação pelo chumbo é a inibição de todas as vias enzimáticas que conduzem à síntese do heme. A desidratase do ácido  $\delta$  - aminolevulínico ( $\delta$  - ALAD), que catalisa a formação de porfobilinogênio para ácido  $\delta$  - aminolevulínico (ALA) e a sintetase heme são afetadas pela presença de chumbo no organismo<sup>97</sup>.

Em algumas áreas urbanas e industriais, as crianças representam grupos de alto risco, em relação à exposição

ambiental não ocupacional ao chumbo<sup>88</sup>.

O chumbo é freqüentemente a causa de intoxicação acidental em animais domésticos, especialmente o gado<sup>28</sup>.

Nas áreas rurais, as concentrações de chumbo no ar são de 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ou menores. Nas cidades, atingem valores entre 1 e 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e ainda maiores, quando o tráfego é intenso. A ingestão de chumbo por aspiração nas cidades pode atingir a 100  $\mu\text{g}/\text{dia}$ <sup>124</sup>.

Segundo estudos realizados em animais, alguns compostos de chumbo provocam tumores benígnos e malignos em várias espécies. Nas ratas, sais de chumbo produzem tumores renais e o chumbo tetraetila pode ocasionar hepatomas em ratos jovens<sup>88</sup>.

Até o momento, não há estudo conclusivo de que o chumbo seja carcinogênico para o homem<sup>87</sup>. Um relato publicado pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer, em 1972, concluiu que não há evidência que os sais de chumbo causem câncer no homem<sup>97</sup>. A única indicação epidemiológica de câncer pulmonar, por exposição ao chumbo, foi revelado por Cooper, em 1978, em trabalhadores expostos intensamente em fundições de chumbo e fábricas de acumuladores<sup>87</sup>.



## 2.7 CROMO

### 2.7.1 Propriedades físicas e químicas

O cromo tem peso atômico de 51,99 e é o elemento número 24 na Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Tem densidade de 7,20 e ponto de fusão de aproximadamente  $1.860^{\circ}\text{C}$ , dependendo da estrutura do cristal. Trata-se de um metal muito duro, branco, lustroso, frágil e extremamente resistente a muitos agentes corrosivos. De seus nove estados possíveis de oxidação, três são significativos: 2, 3 e 6. O estado de oxidação mais estável é o Cr(III), que dá uma série de compostos crômicos, tais como o óxido,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; cloreto,  $\text{CrCl}_3$  e sulfato,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Os sais de Cr(III) mais importantes industrialmente são o acetato, citrato e cloreto. O Cr(III) também forma grande número de complexos inertes cineticamente. Um exemplo interessante, amplamente usado na química para precipitar cátions, é o sal de Reinecke<sup>60,97</sup>.

Nos estados de oxidação maiores, quase todos os compostos de cromo são potentes agentes oxidantes. Os compostos de Cr(VI) incluem os íons cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e o dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Compostos importantes dessa série são o cromato de chumbo, de zinco, de cálcio e de bário, bem como dicromato e cromato de sódio e potássio<sup>97</sup>.

O íon cromoso Cr(II) é rapidamente oxidado para forma

Cr(III). Outras formas do cromo, Cr(IV) e Cr(V), são conhecidas porém não têm significância biológica<sup>97</sup>.

### 2.7.2 Produção e usos

O cromo é encontrado na natureza apenas na forma combinada e não como cromo elementar. A fonte principal é a cromita,  $\text{Fe Cr}_2\text{O}_4$ , embora ele esteja presente também em outros minérios<sup>11</sup>. Redução do minério com carbono produz ferrocromo, uma liga de ferro e cromo contendo carbono. O cromo puro é produzido a partir dessa liga por tratamento eletrolítico ou pela conversão do dicromato de sódio por álcali quente e oxigênio, e subsequente redução do metal puro pela reação com alumínio<sup>97</sup>.

A principal aplicação do cromo está na indústria metalúrgica, como um elemento ligante na produção do aço inoxidável e no revestimento de objetos metálicos para protegê-los contra a corrosão. Tanto o ferrocromo como o cromo são empregados na indústria de ligas. O cromo também é usado para a produção de pigmentos, na indústria tipográfica e no preparo do couro, pelo processo tradicional<sup>97</sup>.

### 2.7.3 Cromo no alimento e ingestão diária

O cromo é encontrado em níveis baixos em muitos alimentos e bebidas. As quantidades presentes variam de traços à cerca de 0,5 mg/kg<sup>97</sup>. Os valores para cereais estão entre 0 e 0,52 mg/kg; frutas, 0 e 0,2 mg/kg; vegetais, 0 e 0,36 mg/kg; e carnes, 0,02 e 0,56 mg/kg<sup>65</sup>.

O refinamento dos alimentos pode resultar em perdas consideráveis de cromo. O açúcar bruto contém 0,3 mg/kg, enquanto que o açúcar branco refinado tem somente 0,02 mg/kg. Similarmente, o arroz não polido contém 0,16 mg/kg e o arroz polido 0,04 mg/kg. A diferença entre o trigo integral e a farinha branca é menos significativa, de 0,05 para 0,03 mg/kg<sup>122</sup>.

Os conteúdos maiores de cromo são encontrados em condimentos e em certas ervas<sup>1</sup>.

A média da ingestão diária de cromo foi estimada entre 50 e 80 µg. Níveis em dietas institucionais nos Estados Unidos variaram de 0,175 a 0,470 mg/kg<sup>97</sup>.

O cigarro pode contribuir para uma ingestão diária do metal, em média 1,4 µg de cromo por cigarro<sup>97</sup>.

Níveis de cromo da água de abastecimento domiciliar dependem da fonte da água e do tratamento empregado. Águas de rio contêm teores de cromo entre 1 e 40 µg/l. Abastecimentos urbanos podem ser superiores, até 80 µg/l. O nível médio de

cromo de águas de abastecimento a comunidades americanas foi estimado em 2,3 µg/l, bem abaixo dos limites dos padrões de água do Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos (50 µg/l)<sup>97</sup>.

Uma fonte potencial de concentrações elevadas de cromo no alimento, como de muitos outros metais industrialmente importantes, é o lodo. Níveis, tão altos quanto 8 g/kg, foram registrados no lodo seco. O uso desse material para finalidades agrícolas poderá resultar num aumento na média de cromo nos vegetais bem como na ingestão pelos animais<sup>97</sup>.

#### **2.7.4 Metabolismo e efeitos biológicos do cromo**

A absorção gastrintestinal do cromo depende da forma química em que ele se encontra. Experimentos em animais indicaram que o cromo trivalente é pobremente absorvido, cerca de 1% da quantidade total ingerida, enquanto que os cromatos são um pouco mais absorvidos, 2%<sup>97</sup>.

MERTZ<sup>74</sup> observou uma absorção de cloreto de cromo de 0,5% no homem e de 2 a 3% em ratos e, no caso dos cromatos, a absorção foi mais elevada, na ordem de 2,1% no homem e de 3 a 6% em ratos. Essas diferenças provavelmente dependem da acidez do suco gástrico, que diminui o cromo absorvido e também pela presença de alimento, que pode reduzir ou ligar o elemento.

Há evidências que o estado químico do cromo nos intestinos determina o grau de absorção<sup>74</sup>.

Uma vez absorvido, o cromo é removido da circulação e distribuído a vários órgãos, em particular ao fígado, onde se encontra na forma trivalente. A concentração do cromo em todos os tecidos diminui com a idade, exceto os pulmões, devido à contaminação ambiental, que pode elevar os níveis<sup>97</sup>.

A excreção do cromo absorvido ocorre principalmente na urina, embora pequenas quantidades possam ser eliminadas nas fezes e possivelmente através da pele, unhas, leite e cabelo<sup>11,74,97</sup>.

Aproximadamente 80% do cromo é eliminado pela urina, apresentando-se quase todo na forma de complexos de baixo peso molecular e apenas uma pequena parte excretada é ligada a proteínas. O cromo não absorvido é eliminado com as fezes<sup>11</sup>.

O cromo é um dos nutrientes metais-traços essenciais do homem e animais. Seu papel principal consiste na manutenção normal da tolerância à glicose no organismo. Deficiências do metal na dieta estão associadas com o metabolismo alterado de lipídios e da glicose, que podem resultar em doenças, como a arterioesclerose e diabetes<sup>97</sup>.

A descoberta de Schwartz & Mertz de que o cromo trivalente aumenta a tolerância à glicose em ratos deu uma nova dimensão da importância nutricional do cromo. Durante os

últimos quinze anos, diversos estudos foram correlacionados a Diabetes mellitus com o metabolismo de cromo. Hoje, está bem estabelecido que a atividade biológica do cromo é uma parte integral do fator de tolerância à glicose<sup>1</sup>.

A estrutura exata do fator de tolerância à glicose não é bem conhecida, mas é provavelmente um complexo de cromo trivalente, ácido nicotínico e vários aminoácidos<sup>131</sup>. Na ausência desse fator, demonstrou-se que a glicose injetada na corrente sangüínea é removida mais lentamente do que em situações normais. O mesmo tipo de resposta é observado na ausência de insulina<sup>11,97</sup>.

Suspeita-se que o cromo presente no fator de tolerância à glicose reage com a insulina de forma a potenciar seu efeito, provavelmente auxiliando-a a ligar-se aos receptores da membrana celular<sup>97</sup>.

Segundo Mertz, o cromo não é um agente de ação similar à insulina, mas sim um potenciador desse hormônio<sup>11</sup>.

Em ratos, a deficiência de cromo eleva os níveis séricos do colesterol<sup>113</sup>. A alimentação desses animais com dietas padrões suplementadas com cromo retarda a elevação das concentrações do colesterol<sup>121</sup>.

NEWMAN et al<sup>84</sup> observaram que um grupo de indivíduos com coronariopatias, demonstradas por cineangiografia, apresentou concentrações séricas baixas de cromo.

A hipótese que o cromo(III) age como cofator da insulina surgiu de estudos do metabolismo da glicose, na avaliação da interação entre cromo e insulina sobre o metabolismo de aminoácidos<sup>104,105</sup>.

GÜRSÖN & SANER<sup>48</sup> demonstraram que a suplementação com cromo exerce efeitos benéficos sobre o crescimento de crianças que sofrem de desnutrição protéico-calórica.

A adição de 2 a 5 ppm de cromo(III) à água administrada a ratos e camundongos causaram efeitos significativos no crescimento em relação aos animais controle, com dieta isenta de cromo<sup>114</sup>. Posteriormente, esses efeitos foram associados à diminuição da mortalidade e aumento da longevidade<sup>45,115</sup>.

O cromo não produziu nenhum efeito na incidência de tumores e, ao contrário, tornou as fêmeas de ratos resistentes à pneumonia<sup>115</sup>.

Entre os metais pesados, apenas o cromo evidencia um decréscimo nos tecidos orgânicos com o avançar da idade<sup>113</sup>. O decréscimo dependente da idade e pode refletir, ao menos em parte, a deficiência de cromo na dieta dos países tecnologicamente desenvolvidos<sup>78,113,121</sup>.

A ingestão insuficiente de cromo pode ser responsabilizada, pelo menos por alguns aumentos, na incidência da intolerância à glicose, desenvolvidas com a idade<sup>113,118</sup>.

SCHROEDER et al<sup>121</sup> correlacionaram os teores teciduais de cromo com a ingestão estimada, através da dieta de diferentes populações, observando que nos Estados Unidos a ingestão de cromo na dieta variou de 0,005 a 0,15 mg/dia, com uma média de 0,06 mg/dia.

Estudos sobre a toxicidade do cromo, realizados em animais de laboratório, mostraram que a do cromo(III) é consideravelmente inferior ao cromo(VI), e que aparentemente se manifesta apenas quando a administração é feita diretamente na corrente sangüínea<sup>11</sup>.

A dose letal 50% do cromo(III) para ratos, quando administrada por via endovenosa, é de 10 mg/kg de peso. Já a administração oral de cromato (cromoVI), da ordem de ppm, causa a redução no crescimento de ratos, além de disfunções hepáticas e renais<sup>11</sup>.

Em relação à carcinogenicidade, estudos em cobaias sugerem que o potencial carcinogênico está relacionado aos compostos de cromo(VI) solúveis<sup>11</sup>.

O maior risco de ocorrência de câncer pode ser atribuído à exposição a compostos de cromo hexavalente solúveis em ácido e insolúveis em água, normalmente utilizados em processos de refinação e fundição<sup>11</sup>.

O cromo hexavalente é corrosivo e causa ulceração crônica e perfuração do septo nasal. Pode acarretar também



ulcerações em outras partes do corpo, independente das reações de sensibilização imunológica. Outras manifestações cutâneas alérgicas podem aparecer logo após um primeiro contato e independem da concentração<sup>11</sup>.

Sob o ponto de vista ocupacional, os compostos de cromo trivalente são considerados menos tóxicos do que os hexavalentes. Não são irritantes nem corrosivos. No entanto, praticamente todos os trabalhadores em indústrias que manipulam compostos de cromo estão expostos tanto às formas hexa quanto às trivalentes, sendo que até o presente momento não existem informações quanto a variações de riscos de câncer do trato respiratório entre trabalhadores submetidos a exposições dessas diferentes formas de cromo. Norseth, numa revisão realizada em 1981, detalhou que caso exista um risco semelhante na exposição aos dois grupos de compostos, o cromo trivalente deverá ser também considerado como um potente agente carcinogênico, como é o cromo hexavalente<sup>11</sup>.

Não existe, até o momento, nenhuma comprovação de que o cromo cause o aparecimento de câncer em locais outros que não o trato respiratório<sup>11</sup>.

A inalação prolongada de cromatos, na forma de pós, pode produzir irritação com hiperemia, catarro crônico, inflamação crônica dos pulmões, enfisema, bronquite crônica, faringite e broncopneumonia. A ingestão acidental ou intencional de

compostos de cromo hexavalente pode causar irritação gastrointestinal intensa, dores epigástricas violentas, náuseas, vômitos, diarreias severas, hemorragia, colápsio circulatório e morte. A dose oral letal para o cromo hexavalente foi estimada em 10 mg/kg para um indivíduo do sexo masculino de 14 anos<sup>11</sup>.

As intoxicações humanas causadas pelo cromo estão mais relacionadas, atualmente, a exposições acidentais, ocupacionais e tentativas ocasionais de suicídio do que propriamente à ingestão do metal, quer como componente presente nos alimentos de origem vegetal ou animal, quer como eventual contaminante<sup>11</sup>.

## **2.8 NÍQUEL**

### **2.8.1 Propriedades físicas e químicas**

O níquel tem peso atômico de 58,70 e é o elemento número 28 na Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Sua densidade é 8,90 e funde a 1.453<sup>o</sup>C. Metal duro de cor branco-prata com alta condutividade térmica e elétrica. Embora seja dissolvido por ácidos minerais diluídos, é resistente ao ataque do ar, água e temperaturas comuns, sendo freqüentemente usado como revestimento protetor sobre outros metais. Os estados de

oxidação são 0,1 e 2<sup>60,97</sup>.

O níquel divalente forma uma série extensiva de compostos, muitos dos quais são de coloração verde. Um número de compostos binários são formados entre o níquel e vários não metais, como o P e C<sup>97</sup>.

### 2.8.2 Produção e usos

O níquel ocorre na natureza em combinação com outros elementos. Entre os minerais mais importantes e comerciais estão a garnierita, um silicato de níquel e magnésio e a pirrotita, sulfeto de ferro com até 5% de níquel<sup>12,97</sup>.

A obtenção do níquel metálico depende da natureza do minério. Em geral, o minério é convertido a  $Ni_2S_3$  e posteriormente calcinado em presença do ar, dando  $NiO$ . Este, é reduzido com carbono para liberar o metal. O níquel de alta qualidade é obtido do próprio metal com grau mais baixo, pelo processo carbonil. O metal bruto reage com o monóxido de carbono, resultando o  $Ni(CO)_4$ , que por decomposição térmica a 200°C produz o metal com 99,99% de pureza<sup>97</sup>.

O níquel é utilizado na manufatura de ligas com diversos outros metais, como ferro, cobre, alumínio, cromo, zinco e molibdênio. Aços contendo níquel são fortemente resistentes à corrosão. Também é empregado na produção de aços resistentes

ao calor e ferro fundido. Aços revestidos com níquel são usados na fabricação de recipientes para o processamento de alimentos e outros equipamentos. Um uso muito importante do níquel na indústria de alimentos é como catalisador na hidrogenação de óleos<sup>95,97</sup>.

### 2.8.3 Níquel no alimento e ingestão diária

O níquel está presente em pequenas quantidades na maioria dos solos. Vegetais podem conter entre 0,5 e 3,5 mg/kg<sup>97</sup>.

Bertrand & Mâcheboeuf, segundo UNDERWOOD<sup>131</sup>, registraram níveis de 1,5 a 3,0 ppm em vegetais de folhas verdes, em base seca. Para frutas, tubérculos e grãos, os níveis variaram de 0,15 a 0,35 ppm. Estudos posteriores, realizados por SCHROEDER et al<sup>112</sup>, confirmaram esses valores de concentração.

ZOOK et al<sup>138</sup> observaram perdas consideráveis de níquel durante a moagem do trigo para a farinha branca. Assim, num estudo sobre trigos, farinhas e produtos derivados, da América do Norte, obtiveram os seguintes valores: trigo duro, 0,47 ppm; trigo mole, 0,31 ppm e farinha a partir do trigo mole, 0,18 ppm de níquel, em base seca. O pão branco mostrou ser rico em níquel em relação aos dados obtidos para a farinha branca. Esses valores mostraram que os produtos adicionados à

farinha contribuíram para o aumento ou que ocorreu contaminação de níquel durante a mistura ou no processo de panificação.

O nível médio de níquel em muitos alimentos é menor que 0,5 mg/kg, embora alguns alimentos têm valores bem maiores, como o chá, 8 mg/kg, em base seca; cacau, 0,98 mg/kg e nozes, 5,1 mg/kg. Ostras também são ricas em níquel<sup>97</sup>.

A ingestão diária de níquel varia grandemente em relação às quantidades e proporções de alimentos de origem animal e vegetal consumidos e com a quantidade de alimentos processados e refinados, como o açúcar e a farinha incluídos na dieta<sup>2,131</sup>.

SCHROEDER et al<sup>112</sup> prepararam uma dieta alta em alimentos refinados e gorduras e baixa em vegetais, fornecendo somente 3 a 10 µg de níquel por dia. Outra dieta, com valores iguais em proteínas e calorias, mas baixa em gorduras e alta em grãos integrais, vegetais e ostras, acusou 700 a 900 µg/dia.

A ingestão de níquel na dieta humana está entre 0,3 e 0,6 mg/dia<sup>112</sup>.

A média de ingestão diária de níquel proveniente de água de abastecimento urbano foi estimada em 10 µg, baseada sobre uma concentração média de 4,8 µg/l. O uso de lodo em atividades agrícolas pode constituir-se em fonte de

contaminação. Algumas amostras de lodo apresentaram de 20 a 5.300 mg/kg de níquel, em base seca<sup>97</sup>.

#### **2.8.4 Metabolismo e efeitos biológicos do níquel**

O níquel pobremente absorvido do alimento e bebida, provavelmente na faixa de 1 a 10%, mesmo em altas doses<sup>2,97,131</sup>.

Sua excreção é realizada pelas fezes com pequenas quantidades na urina e suor<sup>131</sup>. O organismo não absorve e nem contém níquel em quantidades significantes, graças ao mecanismo homeostático de controle, que somente se altera quando o indivíduo se encontra exposto a concentrações elevadas do metal<sup>2</sup>.

Schroeder & Nason, em ALEGRÍA TORÁN et al<sup>2</sup>, indicaram que o corpo humano contém 10 mg de níquel, distribuídos uniformemente pelo organismo, sem acumular com a idade em qualquer órgão, exceto nos pulmões de trabalhadores expostos a emissões intensas.

Em relação ao sexo humano, houve diferenças nos níveis de níquel encontrados nos cabelos. Assim, o cabelo feminino apresentou 3,96 mg/kg e no masculino, 0,97 mg/kg<sup>97</sup>.

O níquel atua como cofator ou é um componente estrutural de metaloenzimas específicas ou metaloproteínas. É um cofator bioligante, que facilita a absorção intestinal de ferro(III).

Diversos sistemas enzimáticos são ativados pelo níquel, embora não exclusivamente. Nesses, estão incluídos a carboxilase, tripsinase e a sintetase acetil coenzima A<sup>97</sup>. Além disso, desempenha papel na manutenção da estrutura de ácidos nucleicos e membranas, e no metabolismo de lipídios<sup>19</sup>.

O níquel ativa também algumas enzimas "in vitro", incluindo a arginase e a desoxirribonuclease<sup>19</sup>.

Níveis de níquel no soro de indivíduos saudáveis estão na faixa de 1,1 a 4,6 µg/l, que podem aumentar sob certas condições, como no ataque epilético e no infarto do miocárdio<sup>19</sup>.

Em pacientes com cirrose, uremia e insuficiência renal crônica, foram encontrados níveis baixos de níquel<sup>2,97</sup>.

O níquel inclui-se entre os elementos-traços de menor toxicidade ao homem por via oral, visto que é absorvido muito pouco. Uma contaminação dos alimentos por níquel não implica um perigo para a saúde<sup>2</sup>.

O tabaco contém quantidades apreciáveis de níquel, podendo ocasionar câncer pulmonar<sup>2,97</sup>.

Os trabalhadores de refinarias expostos a contínuas emissões desse elemento apresentam uma maior incidência de dermatites e neoplasias do trato respiratório<sup>88,97,131</sup>.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

##### 3.1.1 Amostragem

Os teores de cobre, zinco, manganês, cádmio, chumbo, cromo e níquel foram determinados nos treze tipos de alimentos da cesta básica, representados por três a oito amostras de cada produto, de marcas ou procedências diferentes obtidos no comércio de Curitiba-PR, durante o primeiro e segundo semestres de 1990.

##### 3.1.2 Preparo da amostra

O objetivo da amostragem é retirar uma pequena porção, de um volume maior do produto a ser analisado, de modo que essa alíquota seja representativa da amostra<sup>25</sup>. Para tanto, as amostras a serem analisadas de farinha de trigo, café e açúcar foram homogeneizadas várias vezes, sob uma superfície plana, com auxílio de uma espátula de porcelana. As amostras de pão,



batata, tomate, banana e carne foram fatiadas em pequenos pedaços, referentes às partes superiores, inferiores, centrais e laterais dos produtos; enquanto que para a margarina, porções representativas da amostra foram retiradas dos potes do produto. O leite e o óleo vegetal foram homogeneizados por agitação várias vezes, e no caso das amostras de arroz e de feijão, fez-se uma quarteação, seguida de uma moagem prévia. Antes do acondicionamento das amostras, procedeu-se a determinação da umidade.

## 3.2 MÉTODOS

Ao dar início as análises, todo o material de vidro utilizado foi descontaminado com solução de ácido nítrico a 10% e lavado três vezes com água deionizada.

### 3.2.1 Destruição da matéria orgânica

A destruição da matéria orgânica das amostras dos alimentos estudados neste trabalho foi realizada pelos processos da incineração por via seca e da incineração por via seca com coadjuvantes, que fornecem boa recuperação dos elementos analisados, conforme relatos registrados na

literatura por diversos autores.

ROGERS<sup>103</sup> obteve recuperações de 98 a 101% na determinação do zinco em soluções de sacarose com teor de zinco conhecido em soja, farinha de trigo e farinha de trigo integral, usando a incineração por via seca.

ANDERSON<sup>4</sup> relatou recuperação de 90% para cromo e chumbo, 93% para o cobre, 95% para o cádmio e 98% para o zinco em peixe, empregando mineralização por via seca a 500°C, usando cápsula de porcelana e sem coadjuvante de incineração.

SANG et al<sup>107</sup> encontraram recuperação de 96,2% para o manganês, 100,1% para o cobre e 99,3% para o zinco em suco de cana, açúcar e melaço, utilizando incineração por via seca a 525 - 550°C e posterior diluição com ácido clorídrico.

FRIEND et al<sup>43</sup> obtiveram recuperações de 88 a 97% para o chumbo e de 90 a 100% para o cádmio em peixes, usando incineração por via seca com nitrato de magnésio a 450°C.

KIRKPATRICK & COFFIN<sup>58</sup> encontraram recuperação de 96,1% para uma adição de 0,20 ppm de cádmio em carne curada, incinerando a 450°C, com uso de ácido nítrico.

GORSUCH<sup>46</sup> observou recuperação de 98% em cacau, para uma adição de 1 ppm de chumbo em forma de nitrato, utilizando mineralização por via seca com nitrato de magnésio ou ácido nítrico, numa temperatura de 450°C.

DALTON & MALANOSKI<sup>26</sup> obtiveram recuperação de 92% para o

cobre e 85% para o chumbo em carnes e produtos cárneos, empregando mineralização por via seca com nitrato de magnésio, em cadinho de porcelana novo, durante 16 horas a 450°C e com quatro extrações a quente.

### 3.2.2 Determinação da umidade

A umidade das amostras foi determinada pelo processo de secagem em estufa a 105°C durante três horas. Após o resfriamento em dessecador, as amostras foram pesadas. Repetiu-se a operação de aquecimento, com duração de meia hora, até peso constante<sup>52</sup>.

### 3.2.3 Reagentes

Cobre eletrolítico

Zinco metálico

Cloreto de manganês tetrahidratado

Cádmio metálico

Nitrato de chumbo

Dicromato de potássio

Níquel metálico

Nitrato de magnésio hexahidratado a 50%

Ácido nítrico concentrado, 0,3N e a 10%

Ácido clorídrico concentrado e a 10%

Todos os reagentes empregados foram de alto grau de pureza.

### **3.2.4 Soluções padrão**

#### **3.2.4.1 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 l com água deionizada. Prepararam-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de cobre.

#### **3.2.4.2 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 l com água deionizada. Prepararam-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.

#### **3.2.4.3 Solução padrão de manganês**

Solução estoque (1.000 ppm). Dissolveram-se 3,6020 g de

cloreto de manganês tetrahidratado ( $\text{Mn Cl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ) em água deionizada e completou-se o volume para 1 l com água deionizada. Prepararam-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,6 ppm de manganês.

#### 3.2.4.4 Solução padrão de cádmio

Solução estoque (1.000 ppm). Dissolveu-se 1,0000 g de cádmio metálico em 10 ml de ácido nítrico concentrado, completando-se o volume para 1 l com água deionizada. Prepararam-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2 e 0,3 ppm de cádmio.

#### 3.2.4.5 Solução padrão de chumbo

Solução estoque (1.000 ppm). Dissolveu-se 1,5980 g de nitrato de chumbo em água deionizada, completando-se o volume para 1 l com água deionizada. Prepararam-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,6 ppm de chumbo.

#### 3.2.4.6 Solução padrão de cromo

Solução estoque (1.000 ppm). Dissolveram-se 2,8280 g de dicromato de potássio em água deionizada, completando-se o

volume para 1 l com água deionizada. Prepararam-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2 e 0,4 ppm de cromo.

#### 3.2.4.7 Solução padrão de níquel

Solução estoque (1.000 ppm). Dissolveu-se 1,0000 g de níquel metálico em 5 ml de ácido nítrico concentrado, completando-se o volume para 1 l com água deionizada. Prepararam-se as soluções de trabalho, a partir da solução estoque, contendo 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de níquel.

#### 3.2.5 Determinação do cobre, zinco e manganês

O método empregado foi baseado nas técnicas descritas pelas normas da AOAC<sup>6</sup>, FREITAS et al<sup>42</sup> e PERKIN-ELMER<sup>90</sup>.

Foram pesados 5 g da amostra em cadinho de porcelana novo, carbonizados em chapa elétrica e incinerados em mufla à 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 uma prova em branco de reagentes para proceder as leituras no aparelho, juntamente com as amostras, usando os padrões preparados a partir das soluções estoques de cada um dos metais, com quantidades iguais de reagentes da amostra.

### 3.2.6 Determinação do cádmio, chumbo, cromo e níquel

O método analítico empregado foi baseado nas técnicas descritas pelas normas do IAL<sup>52</sup>, PERKIN -ELMER<sup>90</sup> e DALTON & MALANOSKI<sup>26</sup>.

Foram pesados 5 g da amostra em cadinho de porcelana novo, adicionados 2,5 ml de solução de nitrato de magnésio hexahidratado a 50% e secados em estufa termostatzada a 100°C durante duas horas. Após secagem, foram carbonizados em chapa elétrica à temperatura baixa. Em seguida, foram colocados em mufla a 200°C e, gradativamente, a temperatura foi aumentada para 450°C, mantendo-se nessa temperatura durante uma noite, até obtenção de cinzas brancas. Caso contrário, foram adicionados 2 a 3 ml de ácido nítrico concentrado e repetido o processo na estufa e em mufla. Completada a incineração, a amostra foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 25 ml e o cadinho lavado com 3 ml de ácido

nítrico concentrado e depois com duas porções de 3 ml de ácido nítrico 0,3N, completando-se o volume com água deionizada.

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

### 3.2.7 Aparelhagem

As determinações analíticas, para os elementos cobre, zinco e manganês, foram feitas no espectrofotômetro de absorção atômica com chama, modelo C.G. AA-7000 BC, seguindo o manual do aparelho<sup>53</sup>. As condições de operação do equipamento são apresentadas na Tabela 6.



TABELA 6  
 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA ANÁLISE DO COBRE, ZINCO E  
 MANGANÊS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
 (C.G. AA-7000 BC)

PARÂMETROS	ELEMENTOS		
	COBRE	ZINCO	MANGANÊS
Comprimento de onda (nm)	324,7	213,9	279,6
Abertura da fenda (nm)	0,5	0,5	0,2
Corrente da lâmpada (mA)	3,0	5,0	8,0
Atomização	ar-acet. oxidante	ar-acet. oxidante	ar-acet. oxidante
Escala de expansão	10	10	10
Ganho (v)	-380	-564	-832

Os elementos, cádmio, chumbo, cromo e níquel, foram determinados no espectrofotômetro de absorção atômica com chama, modelo VARIAN AA-175, de acordo com o manual do aparelho, obedecendo as condições de operação descritas na Tabela 7<sup>133</sup>.

TABELA 7

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A ANÁLISE DO CÁDMIO, CHUMBO,  
CROMO E NÍQUEL POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
(VARIAN AA-175)

PARÂMETROS	ELEMENTOS			
	CÁDMIO	CHUMBO	CROMO	NÍQUEL
Comprimento da onda (nm)	228,8	217,0	357,9	232,0
Abertura da fenda (nm)	0,5	1,0	0,2	0,2
Corrente da lâmpada (mA)	3,0	6,0	5,0	5,0
Atomização	ar-acet. oxidante	ar-acet. oxidante	ar-acet. redutora	ar-acet. oxidante

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1 COBRE

Os teores de cobre determinados nas amostras dos 13 tipos de alimentos analisados, pertencentes a cesta básica, podem ser visualizados na Tabela 8.

TABELA 8  
TEORES DE COBRE NAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS  
DA CESTA BÁSICA

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE %	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
Café	6	2,15	14,71	24,42	20,33
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 pasteuriza- do tipo C	6	87,15	0,08	0,35	0,22
Óleo de soja	4	0,51	0,28	0,31	0,29
Açúcar refinado	5	0,18	0,26	0,60	0,48
Margarina c/sal	3	15,76	0,20	0,46	0,32

Todas as amostras apresentaram conteúdos de cobre dentro dos limites admissíveis pela legislação brasileira<sup>135</sup> (30,00 ppm).

Os níveis máximos de cobre estabelecidos pelo Codex Alimentarius são 0,1 mg/kg para o óleo de soja e margarina e 10 mg/kg para o açúcar branco<sup>33,34</sup>.

PENNINGTON & CALLOWAY<sup>89</sup> analisaram os conteúdos de cobre de vários alimentos, encontrando 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; 12,6 (8,2 a 24,0) ppm para o café; 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; 0,41 (0,02 a 4,0) ppm para o leite processado; 4,0 (3,2 a 4,8) ppm para o óleo de soja hidrogenado; 0,2 (-) ppm para o açúcar refinado e 0,4 (0,0 a 0,5) ppm para a margarina.

Os valores máximos encontrados no presente trabalho estão bem próximos daqueles apresentados por PENNINGTON & CALLOWAY<sup>89</sup>, com exceção do tomate que está acima e do leite e óleo de soja, que estão abaixo. Em relação às amostras de feijão preto e açúcar refinado, os níveis médios estão acima dos resultados obtidos por aqueles autores.

LINDOW et al<sup>64</sup> 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, resultados estes acima e aqueles abaixo dos valores médios determinados neste estudo, exceto para amostra de feijão.

Os teores de cobre obtidos por SCHROEDER<sup>122</sup> foram 1,50 ppm para farinha; 3,04 ppm para arroz polido; 2,21 ppm para óleo; 0,57 ppm para açúcar branco; 0,90 ppm para carne; 1,31 ppm para legumes; 0,69 ppm para tubérculos; 0,82 ppm para frutas; 2,02 ppm para grãos e cereais e 4,63 ppm para gorduras.

ZOOK et al<sup>138</sup> 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<sup>120</sup>, 2,3 e 1,5 ppm.

Os níveis de cobre verificados por SCHROEDER et al<sup>117</sup>, nas amostras de leite, tomate, banana, arroz, açúcar refinado e café, foram 0,12 e 0,26; 0,34; 0,66; 3,04; 0,57 e 2,35 ppm, respectivamente. Há uma concordância com os dados obtidos no presente trabalho para as amostras de açúcar refinado, arroz e leite. Os demais produtos apresentaram valores inferiores aos registrados nesta pesquisa.

As médias e variações dos teores de cobre encontrados

nas amostras de leite, carne, cereais, batata e legumes, analisadas por MÉRANGER & SMITH<sup>73</sup>, foram respectivamente: 0,17 (0,08 a 0,23) ppm; 1,49 (0,88 a 2,09) ppm; 2,79 (2,36 a 3,40) ppm; 2,53 (1,82 a 3,69) ppm e 1,48 (0,57 a 3,0) ppm, resultados que se enquadram na faixa de variação registrada neste trabalho. Os óleos e gorduras 1,89 (1,20 a 2,84) ppm e açúcar 2,36 (1,02 a 3,52) ppm estiveram acima dos valores obtidos.

Os níveis médio, mínimo e máximo de cobre em amostras de farinha de panificação obtidos por MUGFORD & STEELE<sup>80</sup>, em seis estados da Austrália, foram 1,8 (1,3 a 2,2) ppm; 2,0 (1,7 a 2,3) ppm; 1,5 (1,3 a 1,7) ppm; 1,9 (1,7 a 2,3) ppm; 2,3 (2,1 a 2,6) ppm e 1,9 (1,6 a 2,0) ppm, em base seca.

Os valores de cobre, citados por MAHONEY<sup>70</sup>, para o pão e arroz, respectivamente, foram 1,6; 1,5, 2,0 e 3,0 ppm.

Os conteúdos de cobre, registrados nos ARQUIVOS DE BROMATOLOGIA<sup>129</sup>, para as amostras de batata, carne e leite foram 1,0 a 1,5; 4,4 e 0,5 ppm, respectivamente.

DALTON & MALANOSKI<sup>26</sup> encontraram para amostras de carne valores de 0,52 a 0,75 ppm e média de 0,65 ppm, enquanto Spaulding, citado por DOYLE & SPAULDING<sup>28</sup>, encontrou 2,70 ppm.

BENZO et al<sup>10</sup> registraram níveis de cobre em amostras de arroz, feijão e banana nos teores de 2,90, 10,70 e 5,40 ppm, respectivamente. Para o arroz, KIM et al<sup>57</sup> encontraram teores

de 0,218 a 0,858 ppm.

ROCKLAND et al<sup>102</sup> obtiveram 8,5 ppm de cobre em amostras de feijão; MOROZOV & PIMENOV<sup>79</sup> encontraram 4,4 a 18,7 ppm e FONSECA et al<sup>39</sup> registraram 19,5 ppm.

Valores de cobre em amostras de batata, reveladas por WOLNIK et al<sup>142</sup>, foram 0,96 (0,14 a 2,7) ppm, enquanto BAETZ & KENNER<sup>7</sup> registraram valores de 1,14 a 1,20 ppm, níveis abaixo dos observados no presente estudo.

ZOOK & LEHMANN<sup>137</sup> analisaram teores de cobre em bananas de diversos países, encontrando 0,80 ppm (Equador e Guatemala); 0,84 ppm (Haití); 0,88 ppm (Honduras); 0,73 ppm (Jamaica) e 0,84 ppm (Panamá).

Os teores de cobre em café torrado e moído, citados por LARA et al<sup>61</sup>, variaram de 7,0 a 29,0 ppm, com valor médio de 17,26 ppm. ROBINSON et al<sup>100</sup> encontraram valores de 4,0 a 11,1 ppm.

O nível mínimo de cobre no tomate obtido neste trabalho aproximou-se do valor 1,17 ppm, encontrado por PICK et al<sup>93</sup>. SHANNON & ENGLIS<sup>126</sup> registraram uma variação de 15 a 25 ppm, em base seca, nos tomates da região de Illinois, nos Estados Unidos. JANSON & ALLEN<sup>54</sup> citaram 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.

YOKOMIZO et al<sup>143</sup>, no estudo da avaliação da

contaminação de óleos e gorduras vegetais por resíduos metálicos, observaram teores de cobre em margarina de 0,022 a 0,126 ppm e no óleo de soja, de 0,006 a 0,049 ppm. VILADRICH GONZALBEZ et al<sup>136</sup> encontraram em margarina o nível médio de 0,013 ppm, enquanto CALAPAJ et al<sup>17</sup> registraram no óleo de soja 0,040 ppm. PIHLAJA<sup>94</sup> obteve em amostras de margarina valores de 0,25 a 0,35 ppm, que estão próximos aos resultados deste trabalho.

A faixa de variação 0,02 a 0,3 ppm em amostras de leite obtida por vários autores, citada no trabalho de MUZZARELLI et al<sup>81</sup>, mostrou uma concordância com os valores encontrados neste estudo.

O conteúdo de cobre no leite produzido em diferentes regiões dos Estados Unidos, citado por ELVEHJEM et al<sup>31</sup>, variou de 0,123 a 0,184 ppm. BAETZ & KENNER<sup>7</sup> obtiveram 0,15 ppm e MITCHELL<sup>77</sup>, 0,233 ppm. Outros pesquisadores, como FAVRETTO & MARLETTA<sup>38</sup> e CASEY<sup>18</sup>, registraram 0,103 e 0,06 ppm, respectivamente.

Vários autores, mencionados por McFARLANE<sup>72</sup>, encontraram em amostras de leite valores de cobre nas faixas de 0,15; 0,25; 0,40; 0,20 a 0,80; 0,26 a 0,52 e 0,24 ppm. Alguns desses teores foram constatados neste trabalho.

O conteúdo médio de cobre de 0,45 ppm, mínimo 0,22 ppm e máximo 0,96 ppm nas amostras de leite, registrados por FRANCO



et al<sup>40</sup>, são bem superiores aos resultados obtidos no presente estudo.

JIMENEZ et al<sup>56</sup>, determinando elementos-traços essenciais no leite, citaram trabalhos de outros autores de países diferentes em vários tipos de leite. Assim, Murthy et al, nos Estados Unidos, registraram 3,28 (2,30 a 5,10) ppm no leite de mercado; Antila, também nos Estados Unidos, 4,1 (3,8 a 4,4) ppm no leite de mercado e, Dequidt et al, na França, 2,62 (0,20 a 5,25) ppm no leite de 150 locais.

JARRETT<sup>55</sup>, 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.

#### 4.2 ZINCO

Os conteúdos de zinco nas amostras dos alimentos estudados encontram-se na Tabela 9.

TABELA 9  
TEORES DE ZINCO NAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS  
DA CESTA BÁSICA

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE %	ZINCO 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
Café	5	2,30	5,75	7,65	7,02
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 tipo C	6	87,15	2,04	4,03	3,39
Óleo de soja	6	0,53	0,52	3,64	1,49
Açúcar refinado	4	0,16	0,69	1,56	1,02
Margarina c/sal	4	15,60	0,93	1,73	1,24

De acordo com a legislação brasileira<sup>135</sup>, 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<sup>34</sup>.

SCHROEDER et al<sup>119</sup> registraram valores de zinco para amostras de carne, 56,61 ppm; farinha de trigo, 8,86 ppm; batatas, 8,68 ppm; margarina, 1,55 ppm; açúcar, 1,28 ppm; leite, 0,14 a 0,45 ppm; pão, 1,21 ppm; arroz, 1,61 ppm; feijão, 3,60 ppm; tomate, 0,59 ppm; banana, 0,23 ppm e café, 3,12 ppm.

Os valores de zinco em alimentos selecionados da Amazônia, publicados por ROCHA & SHRIMPTON<sup>101</sup>, foram 10,0; 5,0; 0,5; 39,0; 2,0 a 10,0 e 1,0 ppm para o arroz, farinha de trigo, açúcar refinado, feijão, banana e tomate, respectivamente, valores que correspondem aos obtidos no presente trabalho, com exceção da farinha de trigo e do açúcar refinado, que estão um pouco abaixo dos teores mínimos.

ROBINSON et al<sup>100</sup> encontraram teores de 22 e 50 ppm, em base seca, para duas marcas de café analisadas.

HALSTED et al<sup>49</sup> 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.

Os teores de zinco no feijão preto, 34,0 ppm e na banana, 7,80 ppm, encontrados por BENZO et al<sup>10</sup>, estão concordantes aos valores obtidos neste trabalho. O teor no arroz foi 17,88 ppm, superior ao encontrado. KIM et al<sup>57</sup> e REILLY<sup>97</sup> obtiveram 9,83 a 19,09 ppm e 13,7 ppm, respectivamente, em amostras de arroz.

Os autores MÉRANGER & SMITH<sup>73</sup>, avaliando o conteúdo de metais pesados de uma dieta típica canadense, verificaram valores de zinco de 5,2 (4,2 a 5,8) ppm; 43,0 (36,6 a 48,5) ppm; 14,7 (12,8 a 17,3) ppm; 6,8 (4,7 a 13,7) ppm; 5,2 (2,9 a 8,1) ppm; 0,9 (0,7 a 1,1) ppm; 13,9 (6,0 a 25,7) ppm e 1,2

(0,6 a 1,5) ppm, para amostras de leite, carne, cereais, batata, legumes, frutas, óleos e gordura, e açúcar, respectivamente.

ZOOK et al<sup>138</sup> encontraram valores de 8,9 ppm para o pão e 7,7 ppm para a farinha de trigo os quais correspondem aos níveis obtidos neste estudo.

SCHROEDER<sup>122</sup> registrou valores de zinco para amostras de farinha, 8,9 ppm; arroz polido, 1,6 ppm; óleos, 1,6 ppm; carne, 56,6 ppm; legumes, 10,7 ppm; tubérculos, 3,4 ppm; frutas, 0,5 ppm; grãos e cereais, 17,7 ppm; e gorduras, 8,4 ppm.

Amostras de pão e arroz, estudadas por MAHONEY<sup>70</sup>, apresentaram níveis de zinco de 4,2 a 5,8 e 9,9 ppm, respectivamente.

Os teores de zinco, em base seca, encontrados por SCHROEDER<sup>120</sup>, foram 8,9 ppm para a farinha de trigo e 1,2 ppm para o pão.

REILLY<sup>97</sup> registrou 6,0 ppm de zinco para amostra de farinha de trigo comum e LOPEZ et al<sup>67</sup>, 1,2 ppm para amostra de tomate.

ROCKLAND et al<sup>102</sup> relataram 36,8 ppm de zinco em amostras de feijão, analisadas em base seca, enquanto que FONSECA et al<sup>39</sup> obtiveram 43,1 ppm.

Os conteúdos de zinco, obtidos por MUGFORD & STEELE<sup>80</sup>, em amostras de farinha de panificação, em base seca, de diferentes regiões da Austrália, foram 11,7 (8,9 a 14,9) ppm; 6,5 (4,4 a 8,7) ppm; 8,9 (7,9 a 10,3) ppm; 7,1 (5,8 a 9,3) ppm; 13,0 (9,5 a 18,7) ppm e 6,4 (5,1 a 7,4) ppm.

Os ARQUIVOS DE BROMATOLOGIA<sup>129</sup> registraram níveis de zinco de 14,65, 4,20 e 21,00 ppm, respectivamente, para arroz, leite e carne.

Hanzard et al, citados por DOYLE & SPAULDING<sup>28</sup>, encontraram 23,0 ppm de zinco para amostra de carne.

Os conteúdos de zinco em amostras de batata, registrados por BAETZ & KENNER<sup>7</sup>, foram 5,02 e 5,05 ppm, enquanto que WOLNIK et al<sup>142</sup> obtiveram níveis de 3,1 (1,1 a 7,0) ppm.

YOKOMIZO et al<sup>143</sup> encontraram 0,12 a 0,92 ppm de zinco para amostras de margarina e 0,050 a 0,70 ppm para óleo de soja. Para amostras de óleo de soja, PICCOLO & O'CONNOR<sup>92</sup> obtiveram de 3,0 a 4,0 ppm.

Murthy et al, Antila & Antila e Underwood, segundo JARRETT<sup>55</sup>, 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<sup>18</sup> encontrou 3,98 ppm. MUZZARELLI et al<sup>81</sup> obtiveram de 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 JIMENEZ et al<sup>56</sup>.

Os valores de zinco, obtidos por MITCHELL<sup>77</sup>, para amostras de leite, foram 4,87 (3,00 a 6,75) ppm; BAETZ & KENNER<sup>7</sup> encontraram 3,36 e 3,56 ppm e FREELAND & COUSINS<sup>41</sup>, 3,20 ppm. A variação registrada por REILLY<sup>97</sup> foi de 2,0 a 6,0 ppm de zinco no leite.

FRANCO et al<sup>40</sup> encontraram para amostras de leite 3,58; 2,43 e 4,79 ppm de zinco, respectivamente, valores médio, mínimo e máximo.

### 4.3 MANGANÊS

Na Tabela 10 encontram-se os valores obtidos de manganês para as amostras dos alimentos da cesta básica analisados.

TABELA 10  
TEORES DE MANGANÊS NAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS  
DA CESTA BÁSICA

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE %	MANGANÊS ppm		
			mínimo	máximo	médio
Farinha de trigo	3	14,64	3,90	11,46	6,73
Pão francês	3	21,25	3,10	6,04	4,56
Café	4	2,60	24,80	34,92	30,76
Batata inglesa	6	76,10	1,16	1,90	1,55
Tomate	4	94,60	0,94	1,42	1,19
Banana caturra	4	72,45	5,60	8,36	6,94
Arroz	8	13,81	5,00	10,52	7,60
Feijão preto	6	12,97	14,50	21,11	17,55
Carne	6	74,98	0,12	0,37	0,29
Leite pasteuriza- do tipo C	3	87,05	0,17	0,23	0,19
Óleo de soja	3	0,50	0,33	0,33	0,33
Açúcar refinado	6	0,19	0,40	1,25	0,78
Margarina c/sal	3	15,76	0,12	1,06	1,83

Segundo a legislação brasileira<sup>135</sup>, em relação ao manganês, não há limite máximo de tolerância estabelecido para os alimentos.

SCHROEDER et al<sup>116</sup> determinaram os teores de manganês em amostras de pão, arroz, carne e café, encontrando valores de 1,78; 1,17 a 1,53; 0,03 e 20,65 ppm, respectivamente. Esses valores foram inferiores aos registrados neste estudo. Para a farinha de trigo, encontraram 5,20 ppm e no leite, 0,19 ppm, teores situados na faixa de variação dos resultados obtidos neste trabalho.

PETERSON & SKINNER<sup>91</sup> anotaram valores de manganês de 3,1; 4,0; 10,8 e 1,4 ppm, para amostras de pão, farinha de trigo, arroz e tomate, respectivamente, valores correspondentes aos obtidos na presente pesquisa. Para o leite, os autores encontraram de 0,017 a 0,048 ppm.

O conteúdo de manganês, em base seca, registrado por RICHARDS<sup>99</sup>, para amostras de carne, arroz, banana, feijão, batata e leite, foram 1,36; 1,44; 1,88; 2,36; 0,40 a 0,76 e 0,004 ppm, respectivamente.

MÉRANGER & SMITH<sup>73</sup> obtiveram os seguintes níveis de manganês: carne, 0,25 a 0,50 ppm; cereais, 9,5 a 14,7 ppm; açúcar, 0,61 a 1,65 ppm; batata, 2,34 a 4,77 ppm; legumes, 1,51 a 3,42 ppm; óleos e gorduras, 4,89 a 8,41 ppm e leite, 0,07 a 0,10 ppm.

Standish et al, citados por DOYLE & SPAULDING<sup>28</sup>, obtiveram 0,94 e 1,03 ppm de manganês em amostras de carne, em base seca. REILLY<sup>97</sup> encontrou de 0,35 a 1,1 ppm.

Os valores de manganês encontrados por ZOOK et al<sup>138</sup>, para amostras de pão e farinha de trigo, em base seca, foram 5,5 e 4,9 ppm, respectivamente.

BENZO et al<sup>10</sup> registraram 14,6; 21,0 e 3,43 ppm para amostras de arroz, feijão preto e banana, respectivamente. KIM et al<sup>57</sup> encontraram de 6,73 a 11,56 ppm para o arroz.

SCHROEDER<sup>122</sup> encontrou valores de manganês de 6,0 ppm para farinha de trigo; 1,53 ppm para arroz polido; 1,00 ppm para óleos; 0,13 ppm para açúcar branco; 0,05 ppm para carne; 0,44 ppm para legumes; 0,78 ppm para tubérculos; 1,0 ppm para frutas; 7,0 ppm para grãos e cereais; e 1,83 ppm para gorduras.

MAHONEY<sup>70</sup> analisou amostras de pão e arroz, obtendo 4,3 e 9,2 ppm de manganês, respectivamente.

SCHLETTWEIN-GSELL & MOMMSEN-STRAUB<sup>108</sup> registraram valores de manganês para amostras de arroz (1,5; 10,0 a 30,0; 10,1; 10,8 e 15,0 ppm), farinha de trigo (4,60 e 7,52 ppm), pão (2,0; 2,0 a 10,0; 2,5; 3,0; 3,1; 5,9 e 6,0 ppm), batata (0,4 a 1,8; 0,42; 0,5 a 2,8; 1,0; 1,5; 1,5 a 1,7 e 1,7 ppm), açúcar (0,1 ppm), feijão (2,0 a 9,0; 2,7; 3,2 a 5,5; 3,3 a 4,5; 6,5 a 11,1 e 20,0 ppm), tomate (0,1; 0,2; 0,35 a 3,9;



1,2; 1,3; 1,4 e 1,9 ppm), banana (1,3; 1,5 a 2,0; 3,02; 3,4; 6,0 a 8,0; 6,4; 6,4 a 8,2; 8,0 e 8,2 ppm), carne (0,0 a 0,50; 0,1 a 0,3; 0,18; 0,2; 0,4 a 1,9 ppm), leite (0,024; 0,03 e 0,4), margarina (0,0 a 0,142; 0,036 e 0,27 ppm) e café (15,0 e 20,65 ppm).

O conteúdo de manganês, registrado por MUGFORD & STEELE<sup>80</sup>, em amostras de farinha de panificação, em base seca, em diversos estados da Austrália, foram 16,2 (12,9 a 21,7) ppm; 10,5 (7,2 a 13,5) ppm; 15,4 (13,9 a 17,3) ppm; 10,0 (7,3 a 15,1) ppm; 14,9 (12,0 a 18,9) ppm e 9,2 (8,4 a 10,4) ppm.

LOPEZ et al<sup>67</sup> registraram 0,6 ppm de manganês para amostra de tomate; CALAPAJ et al<sup>17</sup> encontraram 0,008 ppm para amostra de óleo de soja e FONSECA et al<sup>39</sup> obtiveram 17,6 ppm para amostra de feijão preto.

Os valores de manganês, obtidos por ZOOK & LEHMANN<sup>137</sup>, em amostras analisadas de bananas, de vários países, foram 3,40 ppm (Equador), 0,61 ppm (Guatemala), 0,84 ppm (Haití), 0,92 ppm (Honduras), 3,02 ppm (Jamaica) e 0,57 ppm (Panamá).

O nível médio de 1,4 ppm de manganês, obtido por WOLNIK et al<sup>142</sup>, para batata, corresponde ao encontrado na presente pesquisa.

Para amostras de leite, JIMENEZ et al<sup>56</sup> registraram valores de diversos autores, de vários países, evidenciando grandes variações, dependendo do tipo de leite analisado.

Assim, Murthy et al (Estados Unidos) encontraram 0,091 (0,033 a 0,211) ppm; Mcleod & Robinson (Nova Zelândia), 0,040 (0,032 a 0,052) ppm; Antila (Estados Unidos), 0,035 (0,028 a 0,075) ppm; Rebmann & Hoëth (Alemanha), 0,11 ppm e Dequidt et al (França), 0,10 (0,020 a 0,800) ppm de manganês.

Outros autores, em JARRETT<sup>55</sup>, como Corbin & Whittier encontraram para o leite valores de 0,022 (0,020 a 0,030) ppm; Archibald, 0,029 (0,010 a 0,040) ppm; Krueh & Heiknen, 0,025 a 0,031 ppm e Sobeck-Skal & Kahlofer, 0,025 a 0,048 ppm de manganês, níveis inferiores obtidos neste trabalho.

MUZZARELLI et al<sup>81</sup> obtiveram 0,018 a 0,090 ppm; FAVRETTO & MARLETTA<sup>38</sup>, 0,016 a 0,022 ppm; GUNSHIN et al<sup>47</sup>, 0,016 a 0,046 ppm; FRANCO et al<sup>40</sup>, 0,010 a 0,026 ppm; CASEY<sup>18</sup>, 0,063 ppm, enquanto que BAETZ & KENNER<sup>7</sup> não detectaram manganês em amostras de leite.

Os autores Kiermeier & Johannsmann (Alemanha), Oberby et al (Dinamarca) e Sato & Murata, segundo HERRADOR et al<sup>50</sup>, registraram, respectivamente, 0,004 a 0,067; 0,005 a 0,020 e 0,020 a 0,040 ppm de manganês em amostras de leite.

#### 4.4 CÁDMIO

Os dados de cádmio obtidos nas amostras dos 13 tipos de

alimentos estudados encontram-se na Tabela 11.

TABELA 11  
TEORES DE CÁDMIO NAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS  
DA CESTA BÁSICA

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE %	CÁDMIO ppm		
			mínimo	máximo	médio
Farinha de trigo	3	14,64	0,02	0,09	0,06
Pão francês	4	3,37	ND	0,07	0,04
Café	5	2,68	0,02	0,24	0,14
Batata inglesa	4	76,05	ND	0,09	0,05
Tomate	3	93,15	ND	ND	ND
Banana caturra	3	71,40	ND	0,06	0,04
Arroz	3	12,72	0,04	0,09	0,05
Feijão preto	3	11,85	0,03	0,12	0,06
Carne	3	74,14	0,02	0,05	0,03
Leite pasteuriza- do tipo C	3	87,05	ND	ND	ND
Óleo de soja	6	0,57	ND	0,11	0,03
Açúcar refinado	4	0,16	ND	0,04	0,02
Margarina c/sal	4	15,60	0,02	0,28	0,13

ND = não detectado (0 a 0,01 ppm)

De acordo com a legislação brasileira<sup>135</sup>, os valores encontrados não ultrapassaram os limites fixados (1,00 ppm).

Na sua vigésima segunda sessão, realizada de 19 a 24 de março de 1990, o Comitê do Codex Alimentarius sobre contaminantes e aditivos nos alimentos propôs níveis de cádmio de 0,1 mg/kg para vegetais e 0,05 mg/kg para cereais e seus derivados<sup>35</sup>.

Os valores de cádmio publicados em 1973, num

levantamento de 1971 a 1972, em alimentos do Reino Unido, citados por HUBBARD<sup>51</sup>, foram: 0,03 (< 0,01 a 0,08) ppm; 0,02 (< 0,01 a 0,09) ppm; 0,01 (< 0,01 a 0,02) ppm; 0,02 (< 0,01 a 0,07) ppm; 0,01 (< 0,01 a 0,03) ppm e 0,002 (< 0,001 a 0,007) ppm, respectivamente, para cereais, carnes, frutas, tubérculos, vegetais verdes e leite.

SCHROEDER et al<sup>110</sup> registraram dados de cádmio, respectivamente, de 1,0 a 3,75; 0,15 e 0,36; 1,17; 1,21; 2,4; 0 e 0,08; 0; e 0 ppm para amostras de açúcar, leite, farinha, arroz pré-cozido, carne, batata, feijão e tomate.

McCAULL<sup>71</sup> citou resultados de cádmio, obtidos por Schroeder et al, nos valores de 0,32 ppm (café); 0,10 a 0,14 ppm (leite); 0,01 ppm (feijão); 0,03 ppm (batata); 0,03 ppm (tomate); 0,22 ppm (pão) e 0,06 ppm (arroz), enquanto Kropf & Mallinckrodt obtiveram no café, 0,32 ppm; batata, três amostras, 0,18 a 0,20 ppm; tomate, 0,25 ppm; e cereais e produtos de cereais, treze amostras, 0,16 ppm.

Concentrações de cádmio em alimentos produzidos em áreas não contaminadas, em vários países, foram observadas por NILSSON<sup>85</sup>. Assim, o autor registrou para a carne, 0,03 e 0,06 ppm; arroz, 0,03 e 0,04 ppm; farinha de trigo, 0,02 e 0,07 ppm; pão 0,02; 0,04 e 0,16 ppm; café, 0,01; 0,06 e 0,07 ppm, em base seca; leite 0,001; 0,003; 0,009 e 0,0015 ppm; batata, 0,001; 0,02; 0,04; 0,08 e 0,09 ppm; e tomate 0,01; 0,02 e 0,03

ppm, valores que se aproximam aos obtidos neste estudo.

MÉRANGER & SMITH<sup>73</sup> encontraram valores de cádmio em amostras de leite, 0,03 (< 0,02 a 0,06) ppm; carne, 0,07 (0,05 a 0,08) ppm; cereais, 0,07 (< 0,02 a 0,14) ppm; batata, 0,10 (< 0,03 a 0,22) ppm; legumes, 0,04 (< 0,02 a 0,06) ppm; frutas, 0,02 (< 0,01 a 0,02) ppm; açúcar, 0,02 (< 0,02 a 0,03) ppm; e óleos e gorduras, 0,05 (0,03 a 0,07) ppm.

Os valores de cádmio observados por SCHROEDER et al<sup>119</sup> para a margarina e banana foram 0,80 e 0,03 ppm, respectivamente.

REILLY<sup>97</sup> citou um levantamento da cesta de alimentos de mercado na Austrália, apresentando uma variação de 0,095 a 0,987 mg/kg, com média de 0,469 mg/kg de cádmio. Nenhuma amostra foi acima de 1,0 mg/kg. Os níveis de alguns alimentos individualmente foram: pão < 0,002 a 0,043 mg/kg, batata < 0,002 a 0,051 mg/kg e carne < 0,002 a 0,028 mg/kg. Níveis mais baixos em vegetais e frutas, com quantidades maiores na carne foram registrados também em outros países, como no Reino Unido, < 0,01 a 0,09 mg/kg.

SOMERS<sup>128</sup> comentou um estudo de 545 amostras de alimentos elaborado pelo Laboratório Regional de Winnipeg do Setor de Proteção à Saúde, representado por 15 alimentos, indicando níveis de 0,02 ppm de cádmio. O maior índice registrado foi 0,36 ppm em uma amostra de tomate.

LUCISANO et al<sup>68</sup>, analisando 47 amostras de carne bovina, encontraram uma média de 0,011 ppm, com mínimo de 0,006 ppm e máximo de 0,041 ppm de cádmio. Os mesmos autores citaram dados referentes a Bolasco et al, bem superiores, de 0,16 ppm de média e 0,07 ppm, mínimo e 0,40 ppm, máximo.

Dorn et al, citados por DOYLE & SPAULDING<sup>28</sup>, obtiveram 0,10 ppm de cádmio em amostras de carne. Lisk, mencionado por REILLY<sup>97</sup>, registrou 0,19 a 3,49 ppm.

O conteúdo de cádmio nas amostras de pão e farinha de trigo, em base seca, registrados por ZOOK et al<sup>138</sup>, foi de 0,16 e 0,03 ppm, respectivamente.

KIM et al<sup>57</sup> encontraram desde traços a 0,039 ppm de cádmio para amostras de arroz polido e ROBINSON et al<sup>100</sup> registraram 0,36 ppm para amostra de café, em base seca.

Os níveis de cádmio em farinhas de panificação, em base seca, obtidos de vários estados da Austrália por MUGFORD & STEELE<sup>80</sup>, foram: 0,04 (0,02 a 0,08) ppm; 0,04 (0,01 a 0,09) ppm; 0,05 (0,03 a 0,09) ppm; 0,05 (0,03 a 0,09) ppm; 0,04 (0,01 a 0,06) ppm e 0,04 (0,02 a 0,06) ppm.

Os níveis de contaminação de cádmio nos vegetais estudados por ZURERA et al<sup>139</sup>, em relação ao tomate e batata, foram < 0,006 a 0,008 ppm, média 0,007 ppm e 0,008 a 0,017 ppm, média 0,013 ppm, respectivamente. BAETZ & KENNER<sup>7</sup> obtiveram 0,02 ppm para amostras de batata e REILLY<sup>97</sup>, para o

mesmo produto, < 0,002 a 0,051 ppm.

LOPEZ et al<sup>67</sup> encontraram teores menores de 0,1 ppm para amostras de tomate, ao passo que GARCIA PUERTAS et al<sup>44</sup> observaram valores de 0,13 ppm (máximo), 0,02 ppm (mínimo) e 0,07 ppm (média).

Na avaliação de óleos e gorduras vegetais, realizada por YOKOMIZO et al<sup>143</sup>, os autores obtiveram em três marcas de margarina, valores de 0,017 a 0,036 ppm; 0,021 a 0,048 ppm e 0,015 a 0,054 ppm, e em óleo de soja, 0,001 a 0,002 ppm; 0,001 a 0,003 ppm e 0,001 a 0,003 ppm.

FAVRETTO & MARLETTA<sup>38</sup>, analisando amostras de leite, encontraram valores entre 0,002 e 0,004 ppm. CASEY<sup>18</sup> encontrou 0,003 ppm e MITCHELL<sup>77</sup> obteve 0,006 ppm. BAETZ & KENNER<sup>7</sup> anotaram valores de 0,02 ppm, equivalentes ao valor médio 0,019 ppm, obtido por FRANCO et al<sup>40</sup>.

CORRAO et al<sup>22</sup> examinaram 97 amostras de leite em três diferentes regiões: industrial, urbana e controle, obtendo níveis médios de cádmio na ordem de 0,027; 0,024 e 0,019 ppm, respectivamente.

CABASSI & SOANA<sup>16</sup> obtiveram valores de cádmio no leite de diversos países, em áreas não contaminadas, registrando 0,001 ppm (Tchecoslováquia), 0,009 ppm (Alemanha), 0,003 ppm (Japão), 0,002 ppm (Grã-Bretanha) e 0,004 ppm (Estados Unidos), resultados que se enquadram nos obtidos neste estudo.

JARRETT<sup>55</sup>, em uma revisão de elementos-traços em produtos lácteos, citou dados obtidos sobre o cádmio de outros autores. Assim, Kubota et al encontraram 0,006 (0,001 a 0,010) ppm e 0,015 (0,012 a 0,020) ppm para leite de mercado não poluído e poluído, respectivamente; Murthy & Rhea registraram 0,026 (0,017 a 0,030) ppm para leite de mercado e Jonsson obteve 0,0002 ppm para leite de outros países, como a Suécia.

#### 4.5 CHUMBO

Os teores de chumbo nas amostras dos alimentos da cesta básica estão representados na Tabela 12.

**TABELA 12**  
**TEORES DE CHUMBO NAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS**  
**DA CESTA BÁSICA**

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE %	CHUMBO ppm		
			mínimo	máximo	médio
Farinha de trigo	3	14,64	0,06	0,07	0,06
Pão francês	3	21,25	0,32	0,66	0,52
Café	4	2,60	0,22	0,28	0,27
Batata inglesa	3	76,05	0,21	0,82	0,56
Tomate	3	93,15	ND	0,07	0,06
Banana caturra	3	71,40	ND	0,21	0,07
Arroz	3	12,72	ND	0,11	0,06
Feijão preto	3	11,85	0,09	0,18	0,13
Carne	3	74,14	ND	0,42	0,23
Leite pasteurizado tipo C	3	87,15	ND	0,07	0,04
Óleo de soja	3	0,53	ND	0,15	0,07
Açúcar refinado	3	0,15	0,06	0,84	0,37
Margarina c/sal	3	15,76	0,07	0,14	0,09

ND = não detectado (0 a 0,05 ppm)



Pela legislação brasileira<sup>27,135</sup>, estão acima dos limites admissíveis as amostras de batata (máximo 0,50 ppm), pão (máximo 0,50 ppm), leite pasteurizado tipo C (máximo 0,05 ppm), óleo de soja (máximo 0,10 ppm) e margarina (máximo 0,10 ppm) e dentro dos níveis, a farinha de trigo e arroz (máximo 0,50 ppm), café torrado e moído (máximo 1,00 ppm), tomate (máximo 0,50 ppm), banana (máximo 0,50 ppm), feijão (máximo 0,50 ppm), carne (máximo 0,50 ppm) e açúcar refinado (máximo 2,00 ppm).

O Comitê do Codex Alimentarius sobre contaminantes e aditivos nos alimentos propôs níveis de chumbo de 0,5 mg/kg para frutas e vegetais e 0,5 mg/kg para cereais e derivados<sup>35</sup>. O Codex Alimentarius fixou os limites máximos de 0,1 mg/kg para o óleo de soja e margarina e de 2 mg/kg para o açúcar branco<sup>33,34</sup>. Para o feijão, o Codex Alimentarius salienta que deve ser livre de metais pesados, sem estabelecer quantidades que possam representar risco a saúde<sup>36</sup>.

ELTON<sup>30</sup> analisou o conteúdo de chumbo em vários alimentos do Reino Unido, obtendo valores médios para cereais, 0,17 ppm; carne, 0,17 ppm; frutas, 0,12 ppm; tubérculos, 0,20 ppm; vegetais verdes, 0,24 ppm e leite, 0,03 ppm.

Os teores de chumbo de alguns alimentos, registrados por SCHROEDER et al<sup>111</sup>, foram: açúcar, 0,0 e 0,07 ppm; carne, 0,20 ppm; farinha de trigo, 0,23 e 0,52 ppm; pão, 0,86 ppm;

arroz, 0,06; 0,07 e 0,10 ppm; batata, 0,12 ppm; feijão, 0,0 ppm; tomate, 0,02 ppm e leite, 0,0 ppm.

SHAHID et al<sup>125</sup>, analisando amostras de uma variedade de alimentos da Malásia, encontraram para farinha de trigo, 0,10; 0,20 e 0,71 ppm; pão, 0,41; 0,72; 0,82; 0,97 e 1,26 ppm; açúcar, 1,03; 1,78 e 2,33 ppm; batata, 0,13 e 0,86 ppm; tomate, 0,70 e 0,73 ppm; banana, 0,40 e 0,74 ppm; carne, 0,13 e 0,30 ppm; leite, 0,08 e 0,19 ppm e margarina, 0,10; 0,25 e 0,41 ppm de chumbo.

Segundo a Organização Panamericana de Saúde, um extenso estudo do conteúdo de chumbo nos alimentos britânicos, representando mais de 3.000 análises diferentes, mostrou níveis médios de 0,17 mg/kg na carne; 0,08 mg/kg nas gorduras; 0,17 mg/kg nos cereais; 0,12 mg/kg em frutas; 0,20 mg/kg em tubérculos; 0,24 mg/kg em verduras e 0,03 mg/kg no leite<sup>88</sup>.

Os níveis médios de chumbo, mencionados por MÉRANGER & SMITH<sup>73</sup>, para amostras de leite, carne, cereais, batata, legumes, frutas e açúcares, foram: < 0,02; < 0,03; < 0,07; 0,02; 0,09; 0,38 e < 0,02 ppm, respectivamente.

HUBBARD<sup>51</sup> registrou dados em alimentos do Reino Unido, de um levantamento publicado em 1975 com relação ao chumbo, encontrando em cereais, 0,12 ppm; carne, 0,16 ppm; frutas, 0,11 ppm; tubérculos, 0,09 ppm; vegetais verdes, 0,19 ppm e leite 0,02 ppm.

Há registros de conteúdos de chumbo, publicados nos ARQUIVOS DE BROMATOLOGIA<sup>129</sup>, acusando na carne, 0,05 a 0,74 ppm; leite, 0,10 a 0,80 ppm; legumes e frutas, 0,10 a 0,24 ppm; óleos vegetais, 0,90 a 1,25 ppm; açúcar cristalizado, 0,50 a 0,60 ppm e farinhas, 1,00 a 5,00 ppm.

ZOOK et al<sup>138</sup> obtiveram 0,41 ppm de chumbo para amostras de pão e 0,51 ppm para amostras de farinha de trigo, em base seca.

MUGFORD & STEELE<sup>80</sup> encontraram valores de chumbo em farinhas de panificação, em base seca, provenientes de seis estados da Austrália, a saber: 0,5 (0,3 a 0,8) ppm; 0,5 (0,3 a 0,9) ppm; 0,6 (0,3 a 1,1) ppm; 0,5 (0,1 a 0,6) ppm; 0,5 (0,3 a 0,8) ppm e 0,4 (0,3 a 0,5) ppm.

O teor de chumbo, registrado por KIM et al<sup>57</sup>, para amostras de arroz, foi de 0,054 a 0,610 ppm.

WARREN & DELAVault<sup>140</sup> obtiveram valores de chumbo de 0,4 a 12 ppm para batatas, enquanto que BAETZ & KENNER não encontraram valores detectáveis.

ZURERA et al<sup>139</sup>, em oito amostras de batatas, registraram 0,195 (0,128 a 0,262) ppm. Em sete amostras de tomate, os autores registraram níveis de 0,082 (0,045 a 0,119) ppm.

GARCIA PUERTAS et al<sup>44</sup>, analisando cinco amostras de tomate, encontraram teores de 1,12 (0,34 a 2,71) ppm. LOPEZ et

al<sup>67</sup> observaram valores inferiores a 2,0 ppm.

MADI<sup>69</sup> encontrou em amostra de tomate, comercializado na Espanha, 0,05 ppm de chumbo.

Begliomini et al<sup>9</sup> determinaram chumbo em amostras de carne, registrando valores de 1,54 (1,11 a 1,97) ppm, níveis bem superiores aos encontrados neste trabalho.

Analisando 47 amostras de carne, Lucisano et al<sup>68</sup> obtiveram teores de chumbo de 0,364 (0,134 a 0,825) ppm e, registrando dados de outros autores, citaram 0,389 (0,230 a 0,607) ppm; 2,7 (1,7 a 4,2) ppm e 0,30 (0,11 a 0,50) ppm, respectivamente, para Cantoni et al, Bolasco et al e Monacelli & Stacchini.

Dalton & Malanoski<sup>26</sup> publicaram valores de 6,31 a 7,48 ppm e 6,93 ppm de chumbo (valor médio) para amostras de carne. Spaulding, citado por Doyle & Spaulding<sup>28</sup>, encontrou 0,34 ppm e Bogen, segundo Kirkpatrick & Coffin<sup>58</sup>, registrou 0,42 ppm.

O nível de chumbo, anotado por Calapaj et al<sup>17</sup>, para óleo de soja, foi de 0,087 ppm. Yokomizo et al<sup>143</sup> registraram 0,004 a 0,017 ppm, que também analisaram amostras de margarina, encontrando 0,120 a 0,288 ppm. PiHLAJA<sup>94</sup> verificou em quatro amostras de margarina < 0,01; 0,04; 0,08 e 0,28 ppm.

Begliomini et al<sup>9</sup> analisaram teores de chumbo em amostras de leite, obtendo 0,09 (0,02 a 0,16) ppm. Favretto & Marletta<sup>38</sup> encontraram uma variação de 0,023 a 0,034 ppm.

CASEY<sup>18</sup> encontrou 0,05 ppm; MITCHELL<sup>77</sup> observou valores de 0,020 a 0,080 ppm, com média de 0,039 ppm; FRANCO et al<sup>40</sup> encontraram teores variando de 0,014 a 0,024 ppm e 0,019 ppm (médio), enquanto que BAETZ & KENNER<sup>7</sup> não detectaram nenhum valor para o leite.

CORRAO et al<sup>22</sup>, estudando três regiões diferentes de amostragem: industrial, urbana e controle, obtiveram para o leite níveis médios de chumbo na ordem de 0,261; 0,184 e 0,076 ppm, respectivamente.

JARRETT<sup>55</sup> reuniu vários dados sobre o chumbo em amostras de leite, assinalando valores de 0,023 a 0,079 ppm; 0,020 a 0,040 ppm; 0,018 a 0,100 ppm e 0,000 a 0,069 ppm, respectivamente, para Murthy et al, Blaxter, Murthy et al e Administração de Drogas e Alimentos dos Estados Unidos.

#### 4.6 CROMO

Os níveis de cromo das amostras analisadas dos produtos da cesta básica podem ser vistos na Tabela 13.

TABELA 13  
TEORES DE CROMO NAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS  
DA CESTA BÁSICA

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE %	CROMO ppm		
			mínimo	máximo	médio
Farinha de trigo	4	14,43	ND	0,15	0,07
Pão francês	3	21,25	0,15	0,30	0,23
Café	5	2,30	0,05	0,35	0,17
Batata inglesa	3	76,05	0,05	0,21	0,14
Tomate	3	93,15	0,10	0,25	0,17
Banana caturra	4	72,45	ND	0,05	0,02
Arroz	6	13,95	ND	0,46	0,17
Feijão preto	6	12,97	0,05	0,30	0,18
Carne	4	74,40	ND	0,31	0,12
Leite pasteuriza- do tipo C	5	87,03	ND	0,21	0,11
Óleo de soja	4	0,51	ND	0,21	0,05
Açúcar refinado	4	0,16	ND	0,06	0,02
Margarina c/sal	4	15,60	ND	0,25	0,14

ND = não detectado (0 a 0,02 ppm)

Somente as amostras de farinha de trigo, banana caturra, óleo de soja e açúcar refinado ficaram dentro do limite fixado pela legislação brasileira<sup>135</sup>, que é de 0,10 ppm.

As normas russas estabelecem limites para o leite, 0,1 ppm; carne, 0,2 ppm; frutas, 0,1 ppm; vegetais, 0,2 ppm; farinhas, 0,4 ppm e outros alimentos, 0,5 ppm<sup>3</sup>.

SCHROEDER et al<sup>113</sup> analisaram os teores de cromo de vários alimentos, encontrando no leite, 0,01 ppm; carne, 0,09 ppm; batata, 0,0 ppm; feijão, 0,08 ppm; tomate, 0,01 ppm;

farinha de trigo, 0,0 ppm e arroz 0,05 ppm.

Os valores de cromo, encontrados por SCHROEDER<sup>122</sup>, foi para a farinha, 0,03 ppm; arroz polido, 0,04 ppm; óleos, 0,12 ppm; açúcar branco, 0,02 ppm; carne bovina, 0,09 ppm; frutas, 0,02 ppm; legumes, 0,05 ppm; tubérculos, 0,08 ppm; grãos e cereais, 0,31 ppm e para gorduras, 0,15 ppm. O mesmo autor<sup>120</sup>, em outro trabalho, registrou elementos-traços essenciais em várias frações de trigo usado para consumo animal e humano. Com relação ao cromo em farinha e pão branco, observou níveis de 0,23 e 0,14 ppm, respectivamente. Em dez amostras de açúcar branco, encontrou 0,04 a 0,10 ppm.

Os teores médios e a faixa de variação do teor de cromo em batatas e tomate obtidos no Reino Unido, num trabalho desenvolvido por diversos laboratórios, citados por BORDIGNON et al<sup>11</sup>, corresponderam, respectivamente, a 0,15 (0,06 a 0,40) ppm e 0,24 (0,16 a 0,37) ppm, valores bem próximos aos encontrados neste estudo.

FARRÉ et al<sup>37</sup> compilaram o conteúdo de cromo em batatas 0,03 ppm (Hungria); 0,15 ppm (Reino Unido) e < 0,30; 0,18 a 0,65 e 0,002 ppm (vários países); em pão branco, 0,08 ppm (Hungria); 0,22 ppm (Reino Unido) e < 0,60 ppm (vários países); e em carne, 0,02 ppm (Hungria) e < 0,30 ppm (vários países).

Vários dados de cromo foram registrados por CATTANEO &

CANTONI<sup>21</sup>, obtidos de outros autores, como Toeffer et al, que encontraram 0,57 ppm para carne bovina; 0,10 ppm para banana; 0,18 ppm para margarina; 0,26 ppm para pão branco; 0,12 ppm para farinha branca e 0,21 ppm para batata. Thomas et al obtiveram 0,15 (0,06 a 0,40) ppm para batata. Já os próprios autores<sup>21</sup>, analisando amostras de margarina e carne bovina, registraram valores menores de 0,5 ppm, que se aproximam dos obtidos no presente trabalho.

O conteúdo médio de cromo de dez amostras de farinhas para panificação, consumidas na Finlândia e analisadas por KUMPULAINEN & KOIVISTOINEN<sup>59</sup>, em base seca, foi de 0,019 ppm.

ZOOK et al<sup>138</sup> registraram valores de cromo em amostras de pão e farinha, em base seca, de 0,47 e 0,32 ppm, respectivamente.

Lisk, citado por REILLY<sup>97</sup>, registrou concentrações de cromo em diferentes classes de alimentos, como cereais (0 a 0,52 ppm), frutas (0 a 0,2 ppm), vegetais (0 a 0,36 ppm) e carnes (0,02 a 0,56 ppm).

Os teores de cromo encontrados por MÉRANGER & SMITH<sup>73</sup> foram 0,11 (0,04 a 0,14) ppm para leite; 0,18 (0,10 a 0,27) ppm para carne; 0,15 (0,14 a 0,22) ppm para cereais; 0,26 (0,14 a 0,34) ppm para batata; 0,10 ( < 0,05 a 0,16) ppm para legumes; 0,07 ( < 0,04 a 0,10) ppm para frutas; 0,33 (0,20 a 0,52) ppm para açúcar e 0,09 (0,04 a 0,19) ppm para óleos e



gorduras.

KIM et al<sup>57</sup> obtiveram a faixa de variação de 0,0 a 1,52 ppm para amostras de arroz polido.

O conteúdo de cromo em tomate, analisado por LOPEZ et al<sup>67</sup>, foi  $< 0,1$  ppm.

Os valores médio, mínimo e máximo para a carne bovina, encontrados por LUCISANO et al<sup>68</sup>, 0,088 (0,040 a 0,167) ppm, estão abaixo daqueles obtidos neste estudo, ao passo que outros autores, por eles citados, registraram 0,389 (0,230 a 0,607) ppm; 2,7 (1,7 a 4,2) ppm e 0,30 (0,11 a 0,50) ppm, valores mais elevados aos deste trabalho.

CALAPAJ et al<sup>17</sup> obtiveram 0,125 ppm de cromo em amostras de óleo de soja.

Os teores de cromo 0,009 (0,008 a 0,012) ppm no leite, registrados por FAVRETTO & MARLETTA<sup>38</sup>, são bem inferiores aos obtidos no presente estudo. CASEY<sup>18</sup> encontrou 0,02 ppm, MITCHELL<sup>77</sup>, 0,017 (0,005 a 0,035) ppm e Underwood, segundo JARRETT<sup>55</sup>, obteve valor médio de 0,013 ppm.

#### 4.7 NÍQUEL

Os conteúdos de níquel analisados nas amostras de alimentos da cesta básica estão na Tabela 14.

TABELA 14  
TEORES DE NÍQUEL NAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS  
DA CESTA BÁSICA

ALIMENTOS	NÚMERO DE AMOSTRAS	UMIDADE %	NÍQUEL ppm		
			mínimo	máximo	médio
Farinha de trigo	3	14,64	0,19	0,41	0,28
Pão francês	5	30,93	ND	0,39	0,13
Café	3	2,21	0,44	0,74	0,55
Batata inglesa	5	75,80	ND	0,46	0,15
Tomate	5	95,09	ND	0,47	0,19
Banana caturra	3	71,40	0,11	0,55	0,34
Arroz	6	13,95	0,28	1,34	0,79
Feijão preto	6	12,97	2,49	4,66	3,49
Carne	5	73,66	0,34	1,67	0,89
Leite pasteurizado tipo C	5	87,03	0,10	0,70	0,43
Óleo de soja	5	0,53	ND	ND	ND
Açúcar refinado	5	0,18	ND	0,08	ND
Margarina c/sal	4	15,60	0,14	0,45	0,32

ND = não detectado (0 a 0,05 ppm)

Os valores encontrados de níquel nas amostras dos alimentos da cesta básica não ultrapassaram o limite máximo (5,00 ppm), permitido pela legislação brasileira<sup>135</sup>.

SCHROEDER et al<sup>112</sup>, analisando teores de níquel em vários alimentos, encontraram 0,03 ppm no açúcar, 0,0 ppm na carne; 0,30 e 0,54 ppm na farinha; 1,33 ppm no pão; 0,47 e 0,65 ppm no arroz polido; 0,56 ppm na batata; 1,59 ppm no feijão; 0,03 ppm no tomate; 0,34 ppm na banana e 0,0 ppm no leite.

SCHLETTWEIN-GSELL & MOMMSEN-STRAUB<sup>109</sup> citaram dados de níquel em amostras de arroz (0,47; 0,50 e 0,65 ppm), farinha de trigo (0,23; 0,30 e 0,54 ppm), pão (0,12 ppm), batata (0,05; 0,14; 0,26; 0,28 e 0,56 ppm), açúcar (0,03 ppm), feijão (5,70 ppm), tomate (0,62 ppm), banana (0,34 ppm), carne (0,06 a 0,26 ppm), leite (0,25 a 1,30 ppm), margarina (0,01 a 0,62 ppm) e café (1,00 a 2,60 ppm).

Lisk, segundo REILLY<sup>97</sup>, registrou níveis de níquel nas principais classes de alimentos, obtendo 0 a 6,45 ppm em cereais; 0 a 0,34 ppm em frutas; 0 a 2,59 ppm em vegetais; 0 a 4,5 ppm em carnes e 0 a 0,03 ppm em produtos lácteos.

Nas amostras de pão e farinha, em base seca, ZOOK et al<sup>138</sup> obtiveram, 0,49 e 0,20 ppm, respectivamente.

KIM et al<sup>57</sup> citou uma variação nos teores de níquel em amostras de arroz polido de traços a 1,77 ppm, valores que correspondem aos resultados deste trabalho.

O conteúdo de níquel, encontrado no tomate por PYATNITSKAYA<sup>96</sup>, foi 0,013 ppm, enquanto que LOPEZ et al<sup>67</sup> registrou valores até 3,0 ppm.

CALAPAJ et al<sup>17</sup> em amostra de óleo de soja encontrou valor menor que 0,021 ppm.

Um levantamento em margarinas na Polônia, citado por REILLY<sup>97</sup>, mostrou que, enquanto muitas amostras continham entre 0,06 e 0,18 mg/kg de níquel, uma determinada amostra

revelou 0,47 mg/kg. Na Holanda, uma amostra de margarina acusou mais de 1,0 mg/kg. Esses níveis maiores que a média foram atribuídos a remoção insuficiente de catalisador do óleo hidrogenado na fabricação de margarinas.

PIHLAJA<sup>94</sup> obteve níveis de níquel em amostras de margarina de 0,02; 0,13 e 0,38 ppm, valores concordantes àqueles observados no presente estudo.

Nos ARQUIVOS DE BROMATOLOGIA<sup>129</sup> foram registrados teores de níquel para amostras de tomate, batata, cereais e produtos derivados, e leite, respectivamente, 0,154 ppm, 0,252 ppm, 0,14 a 1,34 ppm e 0,012 ppm.

Em amostras de batata e leite, analisadas por BAETZ & KENNER<sup>7</sup>, não foram detectados níveis de níquel.

Os conteúdos de níquel, encontrados por MOROZOV & PIMENOV<sup>79</sup>, foram de 0,5 a 8,3 ppm em amostras de feijão, em base seca.

MITCHELL<sup>77</sup> obteve um teor médio de 0,01 ppm em amostras de leite, concordante com o valor citado por CASEY<sup>18</sup>. JARRETT<sup>55</sup> citou dados obtidos dos autores Kiermeier (0,00 a 0,025 ppm), O'Dell et al (0,02 a 0,05 ppm) e Underwood (0,03 ppm), valores bem abaixo dos registrados neste estudo.

O teor médio, mínimo e máximo de níquel para o leite, encontrado por FRANCO et al<sup>40</sup>, correspondeu a 0,094, 0,028 e 0,180 ppm, respectivamente.

## 5. CONCLUSÕES

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

1 - Os teores de cobre, zinco, cádmio e níquel encontrados nas amostras dos produtos da cesta básica adquiridos no comércio de Curitiba enquadraram-se aos limites fixados pela legislação brasileira.

2 - Dentre as amostras dos produtos analisados, a farinha de trigo, café, tomate, banana caturra, arroz, feijão preto, carne e açúcar refinado não ultrapassaram o limite permitido pela legislação brasileira para o chumbo.

3 - As amostras de farinha de trigo, banana caturra, óleo de soja e açúcar refinado obtiveram valores de cromo compatíveis com os limites admissíveis pela legislação brasileira. Os demais produtos evidenciaram teores acima.

4 - Não há limite de tolerância estabelecido para o manganês pela legislação brasileira.

5 - Os níveis de cobre encontrados nas amostras de óleo

de soja e margarina com sal superaram os padrões internacionais estabelecidos pelo Codex Alimentarius.

6 - Os teores de chumbo obtidos na farinha de trigo, arroz, tomate, banana caturra e açúcar refinado foram concordantes aos limites fixados pelo Codex Alimentarius.

7 - Os valores de cádmio registrados no tomate, pão, farinha de trigo e arroz estiveram de acordo com a proposta apresentada pelo Comitê do Codex Alimentarius sobre contaminantes e aditivos nos alimentos.

8 - Os conteúdos de cobre, zinco, manganês, cádmio, chumbo, cromo e níquel nas amostras analisadas apresentaram-se dentro da faixa de variação registrada por vários autores de diversos países.

9 - A concentração de metais em alimentos é de fundamental importância sob vários aspectos, principalmente quanto à saúde pública. É necessário, portanto, que haja um controle de qualidade, particularmente, daqueles alimentos de consumo diário da população brasileira.

## **APÊNDICE**

Decreto-lei nº 399

DECRETO-LEI N. 399 — DE 30 DE ABRIL DE 1938  
*Aprova o Regulamento para a execução da Lei N. 185 de 14-1-1936, que instituiu  
as Comissões de Salários Mínimo*

CAPÍTULO I

*Do Conceito do Salário Mínimo*

Artigo 1.º — A fixação do salário mínimo, a que todo trabalhador tem direito, em retribuição a serviço prestado, competirá as Comissões de Salários Mínimo, instituídas pela lei n. 185, de 14 de janeiro de 1936, as quais terão as funções e atribuições discriminadas no presente regulamento.

Artigo 2.º — Denomina-se salário mínimo a remuneração mínima devida a todo trabalhador adulto, sem distinção de sexo, por dia normal de serviço, e capaz de satisfazer, em determinada época e região do país, as suas necessidades normais de alimentação, habitação, vestuário, higiene e transporte.

Parágrafo único . A duração normal do dia de serviço será regulada, para cada caso, pela legislação em vigor.

Artigo 3.º — Quando o salário fôr ajustado por empreitada, ou convencionado por tarefa ou peça, será garantida ao trabalhador uma remuneração diária nunca inferior a do salário mínimo por dia normal de serviço.

Artigo 4.º — Quando se tratar de fixação do salário mínimo dos trabalhadores ocupados em serviços insalubres, poderão as Comissões de Salário Mínimo aumentá-lo até de metade do salário mínimo normal da região, zona ou subzona.

§ 1.º O Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio organizará, dentro do prazo de 120 dias, contados da publicação deste regulamento, o quadro das indústrias insalubres que, pela sua própria natureza ou método de trabalho, forem suscetíveis de determinar intoxicações, doenças, ou infecções.

§ 2.º O Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio procederá, periodicamente, a revisão do quadro a que alude o parágrafo anterior.

Art. 5.º Tratando-se de menores aprendizes ou que desempenhem serviços especializados, poderão as Comissões fixar o seu salário até em metade do salário mínimo normal da região, zona ou sub-zona,

§ 1.º Consideram-se aprendizes os menores de 18 e maiores de 14 anos, cuja educação profissional não se haja completado.

§ 2.º Consideram-se serviços especializados, para os fins deste artigo, aqueles em que, pela sua complexidade técnica, os menores só possam ser aproveitados como auxiliares.

Art. 6.º O salário mínimo será determinado pela fórmula  $S_m = a + b + c + d + e$ , em que *a*, *b*, *c*, *d* e *e* representam respectivamente, o valor das

despesas diárias com alimentação, habitação, vestuário, higiene e transporte necessário a vida de um trabalhador adulto.

§ 2.º Poderão ser substituídos pelos equivalentes de cada grupo, também mencionados nos quadros a que alude o parágrafo anterior, os alimentos, quando as condições da região, zona ou sub-zona o aconselharem, respeitados os valores nutritivos determinados nos mesmos quadros.

§ 3.º O Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio fará periodicamente, a revisão dos quadros a que se refere o § 1.º deste artigo.

§ 4.º Quando o empregador fornecer, "in natura", uma ou mais das parcelas do salário mínimo, o salário em dinheiro será determinado pela fórmula  $S_d = S_m - P$ , em que *S<sub>d</sub>* representa o salário em dinheiro, *S<sub>m</sub>* o salário mínimo e *P* a soma dos valores daquelas parcelas na região, zona ou sub-zona.

§ 5.º Na hipótese do parágrafo anterior, o salário em dinheiro não será inferior a 30% do salário mínimo da região, zona ou sub-zona.

Artigo 7.º Fica proibido, de acordo com o disposto no artigo 1.º do decreto n. 23.501, de 27 de novembro de 1933, o pagamento do salário em bonus, fichas e vales emitidos pelo empregador, ou em dias destinados a descanso do empregado.

Parágrafo único — O pagamento do salário realizado com inobservância deste artigo considera-se como não feito, sujeitando-se o empregador às sanções do artigo 50 do presente regulamento.

CAPÍTULO II

*O Trabalho em Domicílio*

Art. 8.º Entende-se por trabalho em domicílio, para os efeitos do presente regulamento, o executado na habitação do emprego ou em oficina de família, por conta do empregador que o remunere.

§ 1.º O trabalho em domicílio abrangerá não só o manual como o executado com qualquer aparelhagem, sendo vedada a participação das mulheres e dos menores nos serviços perigosos ou insalubres.

§ 2.º Será também considerado trabalho em domicílio o realizado na habitação do empregado, desde que se comunique a mesma, direta ou indiretamente, com estabelecimentos de atividade comercial ou industrial.

§ 3.º Entende-se por oficina de família a que fôr constituída por parentes — cônjuges, ascendentes, descendentes e colaterais — até ao segundo grau do chefe da mesma família, bem como os demais parentes, desde que com eles residam.

Art. 9.º Não será considerado trabalho em domicílio, para os efeitos do presente regulamento:

a) o trabalho individual ou coletivo, realizado em domicílio, para atender as necessidades domésticas;

b) o trabalho individual ou coletivo, realizado em domicílio ou em oficina de família, para a venda direta do produto, sem financiador estranho a família dos trabalhadores.

Artigo 10. São considerados trabalhadores em domicílio:

a) os que prestam serviços a um empregador em domicílio;

b) os que, não registrados como empregados efetivos, trabalham fora de sua habitação e da oficina de um empregador em domicílio, quando remunerados por este;



c) os que trabalham isoladamente, em sua residência, ou em oficina de família, por conta do empregador.

Artigo 11. São considerados empregadores em domicílio:

a) os que, estabelecidos com fábricas, oficinas, armazens, lojas congêneres, distribuam trabalho que devia ser executado em domicílio;

b) os empreiteiros do trabalho em domicílio, desde que responsáveis pelo pagamento do trabalho executado;

c) os que, empregados ou não, tenham, em seu domicílio, sob suas ordens, tornando-lhes, ou não, material de serviço, oficiais, ajudantes ou aprendizes percebendo remuneração.

### CAPÍTULO III

#### *Das regiões, zonas e sub-zonas*

Art. 12. Para efeito da aplicação deste regulamento, será o país dividido em 22 regiões, correspondentes aos Estados, Distrito Federal e Território do Acre.

Parágrafo único. Em cada região, funcionará uma Comissão de Salário Mínimo, com sede na capital do Estado, no Distrito Federal e na sede do governo do Território do Acre.

Art. 13. O Ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, mediante proposta das Comissões de Salário Mínimo e ouvido o Departamento de Estatística e Publicidade de seu Ministério, poderá atendendo aos índices de padrão de vida, dividir uma região em duas ou mais zonas, desde que cada zona abranja, pelo menos, quinhentos mil habitantes.

§ 1.º A decisão deverá enumerar, taxativamente, os municípios que ficam sujeitos a cada zona, para efeito de se determinar a competência de cada Comissão.

§ 2.º Quando uma região se dividir em duas ou mais zonas, as respectivas Comissões de Salários Mínimo funcionarão, uma, obrigatoriamente, na capital do estado, ou na sede do governo do Território do Acre e a outra, ou outras, nos municípios de maior importância econômica, aferida esta pelo valor dos impostos federais arrecadados nos últimos dois anos.

Art. 14. Sempre que, em uma região, ou zona se verifiquem diferenças de padrão de vida, determinados por circunstâncias econômicas de caráter urbano, suburbano, rural ou marítimo, poderá o Ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, mediante proposta da respectiva Comissão de Salário Mínimo e ouvido o Departamento de Estatística e Publicidade de seu Ministério, autorizá-la a sub-dividir a região, ou zona, de acordo com tais circunstâncias.

Parágrafo único. Na hipótese deste artigo, serão instituídas Sub-Comissões locais, subordinadas às Comissões de Salário Mínimo a quem proporão o salário mínimo local.

### CAPÍTULO IV

#### *Da Constituição das Comissões*

Artigo 15. O número dos componentes das Comissões de Salários Mínimo será fixado pelo Ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, no mínimo de cinco e até o máximo de onze.

Artigo 16. Os representantes dos empregadores e empregados serão eleitos, na forma do art. 18, pelo respectivo sindicato, associações e instituições de classe

legalmente reconhecidos, e a sua escolha não poderá recair em indivíduos estranhos ao quadro social dessas entidades.

§ 1.º Os membros da Comissão de Salário Mínimo serão nomeados pelo Ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, dentre os representantes dos empregadores e empregados, eleitos no prazo fixado.

§ 2.º O número de representantes dos empregadores, na Comissão de Salário Mínimo, será igual a dos empregados.

Art. 17. De cada Comissão não poderá participar, como representante dos empregadores ou dos empregados, mais de um componente que pertença a mesma profissão ou a mesma atividade produtora.

Artigo 18. O presidente da Comissão de Salário Mínimo notificará três meses antes da extinção do mandato da mesma Comissão, às Uniões de Sindicatos de empregadores e de empregados da região, zona ou sub-zona, determinando que as entidades que lhes são filiadas procedam às eleições de seus vogais e suplentes.

Parágrafo único. Não existindo Uniões, o presidente determinará a realização das eleições, diretamente, aos Sindicatos, e, em faltas destes, às associações ou instituições de classe devidamente reconhecidas.

Artigo 19. No penúltimo mês do mandato da Comissão de Salário Mínimo, cada Sindicato remeterá à União, respectiva uma lista de três associados eleitos para vogais e três para suplentes, devendo a referida entidade sindical encaminhar ao presidente daquela Comissão as listas recebidas.

Parágrafo único. Onde não existir União, os Sindicatos remeterão as listas ao presidente, o que farão também, no caso de inexistência de Sindicatos, as associações ou instituições de classe legalmente reconhecidas.

Artigo 20. Onde não funcionarem Sindicatos, associações ou instituições de classe legalmente reconhecidos, o presidente da Comissão convocará empregadores e empregados para, em reunião que o convocador presidirá, serem eleitos os vogais e suplentes de cada classe.

Artigo 21. Serão observadas, nas eleições dos vogais e suplentes dos empregadores e dos empregados, nas Sub-Comissões de Salário Mínimo, as mesmas formalidades relativas às Comissões, devendo o presidente remeter ao da Comissão a que estiver subordinado a lista dos eleitos.

Artigo 22. De posse das listas, o presidente as remeterá, por intermédio do Departamento de Estatística e Publicidade, ao ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, que dentro do prazo de 15 dias, nomeará os componentes das Comissões e Sub-Comissões.

Parágrafo único. As listas remetidas ao ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, pelo presidente da Comissão de Salário Mínimo deverão mencionar o nome e a sede do Sindicato, associação ou instituição a que pertençam os eleitos.

Art. 23. Na hipótese de não comparecimento de empregadores ou de empregados, ou no caso de uma classe ou ambas deixarem de indicar número suficiente de representantes, o presidente comunicará, por intermédio do Departamento de Estatística e Publicidade, o ocorrido, ao Ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, e este fará as nomeações, sem dependência de eleição.

Parágrafo único. A prova da qualidade de empregador não sindicalizado será feita mediante recibo do imposto de indústria e profissões, certidão do coletor federal ou estadual, ou atestado do Prefeito Municipal, e a do empregado,

pela carteira profissional, suprindo-se esta, na impossibilidade de sua obtenção, por atestado de empregador ou de autoridade local.

Artigo 24. Os representantes dos empregadores e dos empregados, nas Comissões e Sub-Comissões de Salário Mínimo, deverão fazer prova de residência por tempo não inferior a dois anos, na região, zona ou sub-zona em que exercerem a sua atividade.

Artigo 25. Os presidentes das Comissões de Salário Mínimo serão nomeados, em comissão, pelo Presidente da República, mediante proposta do ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, dentre os brasileiros de notória idoneidade moral, versados em assuntos de ordem econômica e social.

Parágrafo único. Os presidentes das Sub-Comissões serão escolhidos pelos presidentes das respectivas Comissões de Salário Mínimo, dentre os cidadãos que preencham os requisitos enumerados neste artigo.

Artigo 26. O mandato dos membros das Comissões e Sub-Comissões será de dois anos, podendo os seus componentes ser reconduzidos ao terminar o respectivo prazo.

Artigo 27. As Comissões e Sub-Comissões, reunir-se-ão por convocação do presidente ou da maioria absoluta de seus membros.

§ 1.º As Comissões e Sub-Comissões deliberarão com a presença do presidente, da maioria de seus componentes e de número igual de representantes de empregadores e de empregados. As suas decisões serão pronunciadas por maioria de votos.

§ 2.º O presidente, que tomará parte nos debates, só terá voto de desempate.

Artigo 28. Os componentes das Comissões e Sub-Comissões perceberão a gratificação de 50\$000 por sessão a que comparecerem, até ao máximo de 200\$000 por mês.

## CAPÍTULO V

### *Das atribuições das Comissões de Salário Mínimo*

Artigo 29. As Comissões de Salário Mínimo têm por incumbência fixar o Salário Mínimo da região, ou zona, de sua jurisdição.

Parágrafo único. Compete-lhes igualmente pronunciar-se sobre a alteração do salário mínimo que lhes for requerida por algum de seus componentes, pelo Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, ou pelos Sindicatos, associações ou instituições de classe legalmente reconhecidos, e, na falta destes, por dez pessoas residentes na região, zona ou sub-zona, há mais de um ano, e que não tenham, entre si, laços de parentesco, até segundo grau, incluídos os afins.

Artigo 30. O Ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, "ex-officio", a requerimento dos Sindicatos, associações e instituições de classe legalmente reconhecidos, ou por solicitação da Comissão de Salário Mínimo, poderá, ouvido o Departamento de Estatística e Publicidade de seu ministério, classificar os trabalhadores segundo a identidade das condições e necessidades normais da vida nas respectivas regiões.

Artigo 31. O salário mínimo será fixado para cada região, zona, ou sub-zona, de modo geral, ou segundo a identidade das condições e necessidades normais da vida nas respectivas regiões.

Artigo 32. Realizar-se-á inquérito censitário para conhecer as condições econômicas de cada região, zona, ou sub-zona do país, bem como os salários efetivamente pagos aos trabalhadores, sempre que essa providência se fizer mister, afim de proporcionar às Comissões de Salários os elementos indispensáveis à fixação do salário mínimo.

Artigo 33. Todos os indivíduos, empresas, associações, sindicatos companhias ou firmas que tenham a seu serviço empregados, ou operários, deverão remeter ao Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, ou à autoridade que o representar nos Estados, dentro do prazo de 15 dias, e contar da data da notificação que lhes for feita, a indicação dos salários mais baixos efetivamente pagos, com a discriminação do serviço desempenhado pelos trabalhadores conforme modelo aprovado pelo ministro do Trabalho, Indústria e Comércio.

§ 1.º O disposto neste artigo será igualmente observado pelos encarregados de serviços ou obras, tanto do Governo Federal, como dos Governos Estaduais e Municipais.

§ 2.º Os dados censitários recolhidos pelo Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio serão enviados às Comissões de Salário Mínimo, podendo estas, nos casos de insuficiência desses dados, colher os elementos complementares de que precisarem diretamente junto às partes interessadas residente na região, zona, ou sub-zona, de sua jurisdição.

§ 3.º As comissões de Salário Mínimo, que se instalarem dentro do prazo de 90 dias, após a publicação do presente regulamento no "Diário Oficial", representarão o Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, nos Estados, para os efeitos deste artigo.

Artigo 34. As Comissões de Salário Mínimo, depois de instituídas, representarão o Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, para o efeito de recebimento das declarações, de que trata o art. 33, e de outros elementos estatísticos.

Parágrafo único. Para os fins deste artigo, as Comissões de Salário Mínimo poderão delegar as suas funções às autoridades federais, estaduais ou municipais, da região, zona, ou sub-zona, a que pertencerem.

Artigo 35. As Comissões de Salário Mínimo, ao fixar o salário mínimo, darão à publicidade os índices estatísticos que justifiquem sua adoção e o valor de cada uma das parcelas que o constituírem.

Art. 36. Cabe ao Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, seja pela organização ou sistematização geral dos elementos estatísticos, seja pela adoção de providência de ordem técnica ou administrativa, velar pela observância deste regulamento.

Art. 37. As Comissões de Salário Mínimo, uma vez instaladas, farão a respectiva comunicação ao Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio e divulgação amplamente, servindo-se dos recursos de propaganda existentes na região, ou zona, o edital de notificação às partes interessadas para que satisfaçam a obrigação constante do artigo 33 deste regulamento.

Parágrafo único. Recebendo a comunicação a que se refere este artigo, o Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio enviará, com a maior urgência, às comissões, o material e as instruções para o relacionamento das declarações que lhes forem presentes, bem como os demais recursos materiais necessários ao bom andamento dos seus trabalhos,

Artigo 38. As Comissões de Salário Mínimo enviarão ao Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio as declarações recebidas, devidamente relacionadas, dentro do prazo improrrogável de 15 dias, utilizando-se da via de transporte mais rápida.

Artigo 39. Dentro do prazo de 45 dias, contados do recebimento das declarações que lhe forem enviadas, o Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio remeterá às Comissões de Salário Mínimo, não só o material, como as instruções, para a realização do inquérito ou pesquisas que melhor elucidem ou completem o acervo de elementos necessários ao estudo e determinação do salário mínimo na zona ou sub-zona.

Parágrafo único. Os inquéritos serão, de preferência, realizados sob a orientação de técnicos e funcionários do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, designados especialmente para esse fim.

Art. 40. As Comissões de Salário Mínimo centralizarão na região ou zona os elementos dos inquéritos, ou pesquisas, determinados pelo Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, remetendo-lhe elementos dentro do prazo que, antecipadamente, lhes for fixado.

Parágrafo único. As Comissões remeterão, imediatamente, ao Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, cópia autêntica de todas as suas decisões ou resoluções.

Art. 41. O Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, uma vez satisfeita a exigência dos artigos 38 e 40, deverá fornecer às Comissões de salário Mínimo, dentro do prazo máximo de 240 dias, contados da data em que tiverem sido instaladas, uma informação fundamentada, indicando o salário mínimo aplicável à região, zona ou sub-zona de que se tratar.

Parágrafo único. No caso de não receber, em tempo útil, os elementos a que se refere este artigo, o Departamento de Estatística e Publicidade elaborará uma recomendação baseada no critério de comparação com regiões, zonas ou sub-zonas de condições semelhantes.

## CAPÍTULO VI

### *Da Fixação do Salário Mínimo*

Artigo 42. Recebida, do Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, a informação a que se refere o art. 41, cada Comissão de Salário fixará, dentro do prazo improrrogável de nove meses, contados da data de sua posse, o salário mínimo da respectiva região ou zona.

§ 1.º A decisão fixando o salário mínimo será publicada nos órgãos oficiais, ou nos jornais de maior circulação, na região, zona, ou sub-zona, de jurisdição da Comissão, e no "Diário Oficial", na Capital da República, pelo prazo de 90 dias.

§ 2.º Dentro do prazo fixado no parágrafo anterior, a Comissão receberá as observações que as classes interessadas lhe dirigirem. Findo esse prazo, reunir-se-á, imediatamente, para apreciar as observações recebidas, alterar ou confirmar o salário mínimo fixado, e, dentro de 20 dias, proferir a sua decisão definitiva.

Art. 43. Dentro do prazo improrrogável de 15 dias, contados da decisão definitiva da Comissão de Salário Mínimo, cabe recurso para o Tribunal Regional do Trabalho da jurisdição respectiva.

§ 1.º O recurso só poderá ser interposto pelas Uniões, Sindicatos, associações e instituições de classe legalmente reconhecidos ou pelo Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio.

§ 2.º O Tribunal Regional deverá, dentro do prazo de 20 dias, apreciar o recurso ou recursos interpostos, mantendo ou alterando o salário mínimo fixado pela Comissão, fundamentando, na última hipótese, a sua decisão.

Artigo 44. A ata da reunião da Comissão de Salário Mínimo, em que fôr adotada a sua decisão definitiva, e, no caso de ter sido dado provimento ao recurso interposto em tempo útil, a ata da decisão do Tribunal Regional do Trabalho serão publicadas na região, zona ou sub-zona a que interessar.

Parágrafo único. Uma cópia autêntica das atas a que se refere este artigo será enviada pelo presidente da Comissão, no prazo improrrogável de 15 dias, ao Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio.

Art. 45. De posse das decisões definitivas das Comissões de Salário, submeterá o ministro do Trabalho, Indústria e Comércio ao Presidente da República o decreto instituindo o salário mínimo em cada região, zona ou sub-zona.

Parágrafo único. Si uma ou várias Comissões de Salário Mínimo deixarem de remeter cópia autêntica das atas a que se refere o artigo anterior e no prazo fixado pelo parágrafo do mesmo artigo, o ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, ouvido o Departamento de Estatística e Publicidade de seu ministério, submeterá ao Presidente da República uma proposta de salário mínimo para a região, zona ou sub-zona, interessada, baseada no critério de comparação com regiões, zonas ou sub-zonas, de condições semelhantes.

Art. 46. O decreto fixando o salário mínimo, decorridos 60 dias de sua publicação no "Diário Oficial", obrigará a todos que utilizem o trabalho de outrem mediante remuneração.

§ 1.º O salário mínimo, uma vez fixado, vigorará pelo prazo de três anos, podendo ser modificado ou confirmado por novo período de três anos, e assim seguidamente, por decisão da respectiva Comissão de Salário Mínimo, aprovada pelo ministro do Trabalho, Indústria e Comércio.

§ 2.º Excepcionalmente, poderá o salário mínimo ser modificado, antes de decorridos três anos de sua vigência, sempre que a respectiva Comissão de Salário, pelo voto de 3/4 (três quartos) de seus componentes, reconhecer que fatores de ordem econômica tenham alterado de maneira profunda a situação econômica e financeira da região, zona, ou sub-zona, interessada.

## CAPÍTULO VII

### *Disposições gerais*

Artigo 47. Será nulo de pleno direito, sujeitando o empregador às sanções do art. 50, quaisquer contrato, ou convenção, que estipule remuneração inferior ao salário mínimo estabelecido na região, zona, ou sub-zona em que tiver de ser cumprido.

Art. 48. O trabalhador a quem fôr pago salário inferior ao mínimo fixado, terá direito, não obstante qualquer contrato, ou convenção, em contrário, a reclamar do empregado o complemento de seu salário.

§ 1.º Compete às Comissões de Conciliação e Julgamento locais, ou onde

estas não existirem, às mais próximas conhecer das reclamações dos empregados por diferença de salário.

§ 2.º As Comissões de Conciliação e Julgamento fixarão prazo, não excedente de 90 dias, contado da decisão, para ser restituída a diferença a pagar.

Art. 49. Prescreve em dois anos a ação para reaver a diferença de salários, contados, para cada pagamento, da data em que o mesmo tenha sido efetuado.

Parágrafo único. Esta prescrição interrompe-se por qualquer dos meios permitidos em direito.

Artigo 50. Aquele que infringir qualquer dispositivo deste regulamento será passível de multa de 50\$000 (cincoenta mil réis) a 2:000\$000 (dois contos de réis), elevada ao dôbro na reincidência. A importância da multa reverterá integralmente a favor do Tesouro Nacional.

Artigo 51. As multas por infração dos artigos 33, 37, 38, 40, 42, 44, 55 e 56, serão impostas pelo diretor do Departamento de Estatística e Publicidade do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, com recurso, sem efeito suspensivo, dentro do prazo de 15 dias, para o respectivo ministro.

Parágrafo único. Si o infrator for funcionário público, a multa será descontada em sua folha de vencimentos.

Artigo 52. As multas por infração dos artigos deste regulamento não mencionados pelo art. 51 serão impostas pelas Comissões de Conciliação e Julgamento, com recurso, sem efeito suspensivo, dentro do prazo de 15 dias, para o Tribunal Regional respectivo.

Artigo 53. Não se realizando o pagamento da multa dentro do prazo de 30 dias, será a cobrança efetuada por executivo fiscal, perante a Justiça Federal.

Artigo 54. Aplica-se, no que não colidir com o presente regulamento, o disposto no decreto n. 22.131, de 23 de novembro de 1932.

Artigo 55. O membro da Comissão ou Sub-Comissão de Salário Mínimo que deixar de comparecer a três sessões seguidas, sem justificação documentada, além da multa prevista no art. 50, será destituído de suas funções e substituído pelo respectivo suplente.

Artigo 56. O presidente da Comissão ou Sub-Comissão de Salário Mínimo que, por omissão ou negligência, infringir o presente regulamento, será passível de demissão, sem prejuízo da imposição da multa prevista no art. 50.

Artigo 57. Fica assegurada aos sindicatos e associações de classe devidamente reconhecidas a fiscalização do presente regulamento.

Artigo 58. Os empregados que, sob fundadas razões e obedientes às regras de disciplina e respeito, houverem reclamado, ou derem motivo a reclamação, por inobservância de preceitos deste regulamento, não poderão ser dispensados, no espaço de um ano, sem causa justificada.

Artigo 59. A aplicação deste regulamento não poderá, em caso algum, ser causa determinante de redução do salário e de gratificação, bonificação, ou percentagem, percebidos pelos empregados.

Artigo 60. Os presidentes das Comissões de Salário Mínimo poderão requisitar ao ministro do Trabalho, Indústria e Comércio, por intermédio do Departamento de Estatística e Publicidade de seu ministério, os funcionários de que necessitarem.

## CAPÍTULO VIII

*Disposições transitórias*

Artigo 61. Vinte dias depois da publicação do presente regulamento no "Diário Oficial", os inspetores regionais do Trabalho, nos Estados, e o diretor do Departamento de Estatística e Publicidade, na Capital da República, farão por edital, as notificações de que trata o art. 18 e seu parágrafo.

Parágrafo único. O prazo para a instalação das primeiras Comissões de Salário Mínimo será de 60 dias, contados da publicação, no "Diário Oficial", do presente regulamento.

Artigo 62. Enquanto não se instalarem os Tribunais Regionais do Trabalho, os recursos previstos no art. 43 deste regulamento serão interpostos para o ministro do Trabalho, Indústria e Comércio.

Artigo 63. Competem às atuais Juntas de Conciliação e Julgamento as funções atribuídas, no presente regulamento, às Comissões de Conciliação e Julgamento, até a instalação destas Comissões.

Art. 64. Revogam-se as disposições em contrário.

QUADROS A QUE SE REFERE O § 1º DO ART. 6º DO REGULAMENTO APROVADO PELO DECRETO N. 399 DE 30 DE abril DE 1938

I — Ração-tipo essencial mínima para os Estados de S. Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro e para o Distrito Federal

Alimentos	Grupo	Quantidade (gramas)	Calorias	Proteínas (gramas)	Cálcio (gramas)	Ferro (gramas)	Fósforo (gramas)
Carne .....	I	200,0	289	42,20	0,014	4,00	0,436
Leite .....	(X)	250,0	163,75	8,75	0,300	0,60	0,250
Folhagem .....	VI	150,0	433,9	35,70	0,240	11,89	0,706
Arroz .....	IV	100,0	350,0	8,24	0,009	0,90	0,096
Farinha ou massa .....	V	50,0	170,0	0,45	—	—	—
Faba .....	V	200,0	157,0	3,60	0,023	1,82	0,058
Legumes (inclusive herbáceos) .....	VII	300,0	180,0	3,60	0,135	1,29	—
Do de milho ou mixto (50% de trigo) .....	V	200,0	599,2	13,00	0,020	1,00	0,092
Óleo (pó) .....	X	20,0	320,7	0,84	—	—	—
Utens .....	VIII	3 Und.	210,0	6,90	0,009	1,92	0,031
Doçar .....	IX	100,0	405,9	—	—	—	—
Sal .....	III	25,0	227,5	—	—	—	—
Anteiga .....	II	25,0	190,2	—	—	—	—
	—	—	3,457,95	123,23	0,755	23,42	1,649

II — Ração-tipo essencial mínima para os Estados do Norte, desde Baía até ao Acre

Carne .....	—	150,0	218,25	31,65	0,010,5	3,00	0,327
Leite .....	—	200,0	131,0	7,00	0,210	0,48	0,186
Folhagem .....	—	250,0	483,9	35,70	0,240	11,89	0,706
Arroz .....	—	120,0	432,0	9,89	0,010,8	1,00,8	0,115,2
Farinha .....	—	100,0	341,6	0,90	—	—	—
Legumes .....	—	400,0	240,0	4,80	0,180	1,72	—
Do .....	—	200,0	599,2	13,00	0,020	1,00	0,092
Óleo (pó) .....	—	10,0	10,35	0,42	—	—	—
Doçar .....	—	100,0	405,9	—	—	—	—
Sal .....	—	25,0	227,5	—	—	—	—
Anteiga .....	—	25,0	190,2	—	—	—	—
Utens .....	—	3 Und.	210,0	6,90	0,009	1,92	0,031,2
	—	—	3,432,2	110,26	0,710,3	21,01,8	1,455,6

III — Ração-tipo essencial mínima para os Estados de Mato Grosso, Paraná Santa Catarina e Rio Grande do Sul

Carne .....	—	220,0	317,9	45,22	0,015,4	4,40	0,479,6
Leite .....	—	250,0	163,75	8,75	0,300	0,60	0,230
Folhagem .....	—	150,0	433,90	35,70	0,240	11,89	0,706
Arroz .....	—	100,0	350,0	8,24	0,009	0,90	0,096
Farinha .....	—	50,0	170,8	—	—	—	—
Faba .....	—	200,0	157,0	3,60	0,028	1,82	0,058
Legumes .....	—	300,0	180,0	3,60	0,135	1,29	—
Do .....	—	200,0	599,2	13,00	0,020	1,00	0,092
Óleo (pó) .....	—	20,0	20,7	0,84	—	—	—
Doçar .....	—	100,0	405,9	—	—	—	—
Sal .....	—	30,0	273,42	—	—	—	—
Anteiga .....	—	25,0	190,2	—	—	—	—
Utens .....	—	3 Und.	210,0	6,90	0,009	1,92	0,031
	—	—	3,532,77	127,30	0,756,4	23,82	1,692

IV — Ração normal média, para a massa trabalhadora em atividades diversas e para todo o Território

Carne .....	I	200,0	289	42,20	0,014	4 mgs.	0,436
Leite .....	(X)	500,0	327,5	17,50	0,600	1,20	0,460
Folhagem .....	VI	150,0	433,9	35,70	0,240	11,89	0,706
Arroz .....	IV	100,0	350,0	8,24	0,009	0,90	0,096
Farinha (ou massa) .....	V	50,0	170,8	0,45	—	—	—
Faba .....	V	200,0	157,0	3,60	0,023	1,82	0,058
Legumes (inclusive herbáceos) .....	VII	300,0	180,0	3,60	0,135	1,29	—
Do de milho (ou mixto) 50 % de trigo .....	V	200,0	599,2	13,00	0,020	1,00	0,092
Óleo (infuso) .....	X	300,0	20,7	0,84	—	—	—
Utens .....	VIII	3	210	6,90	0,009	1,92	0,031
Doçar .....	IX	100,3	405,9	—	—	—	—
Sal .....	III	50,0	455,7	—	—	—	—
Anteiga .....	II	30,0	223,3	—	—	—	—
Indumentas usuais .....	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	3,888	132,03	1,055	24,02	1,679

(X) Alimento essencial e imprescindível — Grupo essencial.

**V — Grupo de alimentos equivalentes aos da Ração-Tipo.**

Carnes verdes.

Carnes conservadas:

Xarque  
Sêca.  
Vento  
Sol.  
Vitreras.  
Aves.  
Peixes.  
Peixes conservados.  
Camarão.  
Carangueijo  
Sirf.  
Tartaruga.  
Caça.  
Mexilhões

II

Queijo.

Manteiga.

III

Banha.  
Toucinho.  
Óleos vegetais.

IV

Cereais:

Arroz.  
Milho.

V

Farinhas:

Mandioca.  
Lágua.  
Lentilhas.  
Feijão.  
Fruta-pão.

Massas:

Raizes:

Mandioca.  
Alpim.  
Batata.  
Batata doce.  
Inhame.  
Cará.

Pão de milho (simples ou misto) — Broa.

VI

Legumes:

Feijão.  
Ervilha.  
Lentilha.  
Guando.  
Fava

VII

Hervas:

Azedinha, agrião, alface, bertalha, caruru, ceiga, couve, repó-  
lho, espinafre, nabica, etc.

Frutas:

Abóbora, abóbora d'água, xuxú, quiabo, gilló, pepino, maxixe,  
tomate, beringela, etc.

Raizes:

Cenouras, nabo, rabaneta, beterraba, etc.

VIII

Frutas:

Banana, laranja, laranja, limão, cajú, manga, abacate, abacaxi, mamão, sapoti, melancia, goiaba, figo, abricó do Pará, castanha do Pará, etc.

IX

Açúcar.  
Melado.  
Melaço.  
Rapadura.  
Mel.

X

Café — Mate.

**Grupo essencial**

Lente (X)

Ovo (XX).

Extra

**Observações** — (X) O leite deverá sempre ser incluído na ração.  
(XX) O ovo poderá fazer parte da ração, conforme a facilidade de aquisição.

O número indicativo dos grupos está assinalado no modelo da ração-tipo.

De acordo com as regiões, zonas ou sub-zonas, os alimentos da ração-tipo poderão ser substituídos pelos seus equivalentes de cada grupo, porém sempre nas quantidades estipuladas no exemplo.

## APÊNDICE

Decreto-Lei nº 55.871

D.O. de 09/04/65  
Retificado D.O. de 20/04/65

Modifica o Decreto nº 50.040, de 24-01-1961, alterado pelo Decreto nº 691, de 13/03/1962, referindo-se a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos.

Art. 1º. Considera-se alimento, para os fins do presente Decreto a substância destinada a ser ingerida pelo homem e a fornecer elementos necessários a seu desenvolvimento e manutenção.

§ 1º. Incluem-se as bebidas entre os alimentos.

§ 2º. As expressões "gêneros alimentícios" e "produtos alimentícios" são empregados com o mesmo sentido da palavra alimento.

Art. 2º. Considera-se aditivo para alimento a substância intencionalmente adicionada ao mesmo com a finalidade de conservar, intensificar ou modificar suas propriedades, desde que não prejudique seu valor nutritivo.

Parágrafo único. Excluem-se do disposto neste artigo, os ingredientes normalmente exigidos para o preparo do alimento.

Art. 3º. Considera-se "aditivo incidental" a substância residual ou migrada, presente no alimento, como decorrência das fases de produção, beneficiamento, acondicionamento, estocagem e transporte do alimento ou das matérias-primas nele empregadas.

Parágrafo único. Os aditivos a que se refere este artigo não devem exercer efeito sobre as propriedades do alimento.

Art. 4º. Os aditivos a que se refere o presente Decreto compreendem:

- 1) Corante – a substância que confere ou intensifica a cor dos alimentos.
- 2) Flavorizante – a substância que confere ou intensifica o sabor e o aroma dos alimentos e aromatizante a substância que confere e intensifica o aroma dos alimentos.
- 3) Conservador – a substância que impede ou retarda a alteração dos alimentos provocada por microorganismos ou enzimas.
- 4) Antioxidante – a substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos.
- 5) Estabilizante – a substância que favorece e mantém as características físicas das emulsões e suspensões.
- 6) Espumífero e Antiespumífero – substância que modifica a tensão superficial dos alimentos líquidos.
- 7) Espessante – a substância capaz de aumentar, nos alimentos, a viscosidade de soluções, emulsões e suspensões.
- 8) Edulcorante – a substância orgânica artificial, não glicídica, capaz de conferir sabor doce aos alimentos.
- 9) Umectante – a substância capaz de evitar a perda da umidade dos alimentos.
- 10) Anti-umectante – a substância capaz de reduzir as características higroscópicas dos alimentos.
- 11) Acidulante – a substância capaz de comunicar ou intensificar o gosto ácido dos alimentos.

Parágrafo único. Para os fins do presente Decreto, a adição de substâncias reveladoras, indicadoras, suplementares, medicamentosas e profiláticas aos alimentos terão seu uso e teor regidos pela legislação específica.

Art. 5º. Será tolerado o uso do aditivo desde que:

- a) seja indispensável à adequada tecnologia de fabricação;
- b) tenha sido previamente registrado no órgão competente do Ministério da Saúde;
- c) seja empregado na quantidade estritamente necessária à obtenção do efeito desejado, respeitado o limite máximo que vier a ser fixado.

BRASILEIRA.

Parágrafo único. É obrigatório constar da rotulagem do aditivo o seu nome, o número de registro ou a declaração "segundo a Farmacopéia Brasileira".

Art. 7º. O emprego de novos aditivos dependerá de aprovação pela Comissão Permanente a que se refere o presente Decreto devendo a solicitação prévia ser instruída com os seguintes elementos:

- a) finalidade do uso do aditivo;
- b) relação dos alimentos aos quais se deseja incorporá-lo;
- c) natureza química e suas propriedades;
- d) documentação científica, com os resultados das provas efetuadas, de ser o mesmo inócuo na quantidade que se propõe usar;
- e) detalhes sobre as medidas a serem tomadas pelo fabricante para o controle do aditivo no alimento, inclusive métodos de análises qualitativa e quantitativa;
- f) nome do tecnologista responsável.

Art. 8º. É proibido o uso de aditivo em alimentos quando:

- 1) houver evidência ou suspeita de que o mesmo possui toxicidade atual ou potencial;
- 2) interferir sensível e desfavoravelmente no valor nutritivo do alimento.
- 3) servir para encobrir falhas no processamento e nas técnicas de manipulação;
- 4) encobrir alteração ou adulteração na matéria-prima ou do produto já elaborado;
- 5) induzir o consumidor a erro, engano ou confusão;
- 6) não satisfazer as exigências do presente decreto.

Art. 9º. Os alimentos que contiverem aditivos deverão trazer, na rotulagem, a indicação dos aditivos utilizados, explicitamente ou em código, a juízo da autoridade competente, devendo, porém, em ambos os casos, ser mencionada, por extenso, a respectiva classe.

Art. 10. Os corantes tolerados pelo presente Decreto compreendem: corantes naturais, caramelo e corantes artificiais.

§ 1º. Considera-se "corante natural" o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal.

§ 2º. Considera-se "caramelo" o produto obtido, a partir de açúcares, pelo aquecimento e temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia.

§ 3º. Considera-se "corante artificial" a substância corante artificial de composição química definida, obtida por processo de síntese.

Art. 11. Nos alimentos contendo corante artificial é obrigatória a declaração "Colorido Artificialmente".

Art. 12. Será obrigatório constar da rotulagem do corante: o número do registro, o nome comercial ou sinônimo oficialmente reconhecido conforme discriminação deste Decreto e ainda a declaração de que se destina a gêneros alimentícios.

Art. 13. Será tolerado a venda de mistura ou solução de, no máximo, três corantes.

Parágrafo único. Deverá constar da rotulagem da mistura ou da solução posta à venda sua composição qualitativa e quantitativa, bem como o número de registro dos corantes componentes.

Art. 14. Será tolerado nos alimentos o emprego de mistura de antioxidantes na dose máxima de 0,02 g (dois centigramas) por cento no total, ressalvados os casos previstos na Tabela I, anexa.

Art. 15. Os flavorizantes e os aromatizantes tolerados no presente Decreto compreendem: essências naturais, essências artificiais, extratos vegetais aromáticos e flavorizantes quimicamente definidos.

Art. 16. Considera-se "essência natural", "óleo essencial", "óleo etéreo", ou simplesmente "essência" o produto aromático, sávido, volátil, sob a forma oleosa, extraído de vegetais.

§ 1º. As essências naturais, puras ou em mistura, podem ser apresentadas "in natura" ou adicionadas de outras substâncias próprias para uso alimentar, devendo constar da rotulagem a natureza do veículo e a concentração da essência.

§ 2º. As essências naturais podem ser privadas de algum de seus componentes, desde que satisfaçam às exigências relativas às essências no que lhes seja aplicável, devendo constar da rotulagem as modificações sofridas.



Art. 17. Considera-se "essência artificial" o produto constituído por substâncias artificiais aromáticas, contendo ou não substâncias extraídas de vegetais.

Parágrafo único. As essências artificiais podem ser apresentadas em solução ou adicionadas de outras substâncias própria para uso alimentar, devendo constar da rotulagem a natureza do diluente e o teor da essência.

Art. 18. Considera-se "extrato vegetal aromático" o produto aromático e sávido obtido de plantas ou de partes de plantas.

Art. 19. Considera-se "flavorizante quimicamente definido" o princípio ativo aromático e sávido, natural ou sintético, quimicamente definido.

Art. 20. É proibida, aos flavorizantes, a adição:

- a) de corantes, exceto o caramelo;
- b) de substâncias de efeitos fisiológicos indeterminados;
- c) das seguintes substâncias:

Ácidos minerais; ácido cianídrico e seus derivados; ácido salicílico, seus sais e seus ésteres, ésteres de ácido nítrico; ésteres do ácido nítrico; brometo, cloreto e iodeto de etila; clorofórmio; éter etílico; álcool metílico, nitro benzeno; etileno glicol; di-etileno glicol; di-etileno glicol etil-éter; cumarina e outras substâncias prejudiciais à saúde.

Art. 21. Nos alimentos contendo essência artificial ou flavorizante sintético será obrigatória a declaração: "Aromatizado artificialmente".

Art. 22. Ficam sujeitos ao presente Decreto os produtos alimentícios importados.

Art. 23. Os produtos alimentícios destinados à exportação poderão ser especialmente fabricados de acordo com as normas sobre aditivos do país a que se destinem, devendo, nestas circunstâncias, constar da rotulagem a declaração: "Produto destinado à exportação, não podendo ser vendido no território nacional".

Art. 24. Constitui infração passível de sanções previstas na legislação em vigor fabricar, manter em depósito, expor à venda ou dar ao consumo produtos em desacordo com o presente Decreto.

Art. 25. Fica instituída uma Comissão Permanente de Aditivos para Alimentos (C.P.A.A.), vinculada ao Ministério da Saúde e integrada por um (1) representante da Comissão Nacional de Alimentação, um (1) representante do Serviço de Inspeção de Produtos Agropecuários e Materiais Agrícolas, um (1) representante do Instituto de Fermentação, um (1) representante do Instituto Adolfo Lutz, um (1) representante do Instituto Dr. Francisco Albuquerque, um (1) representante do Laboratório Central de Controle de Drogas, Medicamentos e Alimentos, um (1) representante do Serviço Nacional de Fiscalização da Medicina e Farmácia e um (1) técnico em Bromatologia indicado pela Confederação Nacional da Indústria, sob a presidência do Diretor-Geral do Departamento Nacional de Saúde.

Art. 26. Competirá à C.P.A.A. a que se refere o artigo anterior:

- a) dispor sobre a forma do seu funcionamento;
- b) elaborar e rever a lista dos aditivos cuja adição direta ao alimento seja permitida, fixando os respectivos limites de tolerância e estabelecendo seus padrões de identidade e qualidade;
- c) elaborar e rever a lista dos "aditivos incidentais", fixando o respectivo limite de tolerância e estabelecendo, quando necessário, padrões de identidade e qualidade;
- d) encaminhar suas resoluções e deliberações diretamente para publicação nos órgãos oficiais.

§ 1º As listas a que se refere este artigo poderão ser revistas por iniciativa da C.P.A.A. ou a requerimento da parte interessada.

§ 2º A proposta de modificação, a que se refere o parágrafo anterior, será formulada na conformidade das normas aprovadas pela C.P.A.A.

§ 3º As resoluções da C.P.A.A. serão publicadas nos órgãos oficiais, podendo delas ser dado conhecimento aos interessados mediante circulares.

§ 4º As deliberações da C.P.A.A. produzirão efeito na data da sua publicação em órgão oficial, excetuados os casos em que a própria C.P.A.A. fixar prazo especial.

§ 5º Caberá recurso de decisão da C.P.A.A. a ela endereçado e sobre o qual a mesma disporá na forma estabelecida em conformidade com a alínea "a" deste artigo.

Art. 27. A C.P.A.A. reunir-se-á no período de fevereiro a novembro de cada ano, ordinariamente na forma do artigo 29 e extraordinariamente quando convocada por seu presidente, por iniciativa própria ou a requerimento de mais de um terço de seus membros. (\*)

respectivos representantes e seus suplentes.

Art. 29. A C.P.A.A. fica classificada na forma do Decreto nº 55.090, de 28 de novembro de 1964, na Categoria B, com o máximo de 4 (quatro) sessões ordinárias mensais, correndo as despesas com o pagamento das gratificações aos respectivos membros à conta da dotação que couber, do Ministério da Saúde. (\*)

Art. 30. Ficam mantidos os aditivos constantes das Tabelas anexas aos Decretos nº 50.040/61 e 691/62 com as alterações introduzidas nas Tabelas, que acompanham o presente Decreto, pela Comissão Permanente, instituída pelo art. 25 do Decreto nº 50.040/61.

§ 1º A C.P.A.A. poderá excluir qualquer dos aditivos anteriormente permitidos, incluir novos aditivos ou alterar os limites de adição anteriormente fixados, desde que nova concepção científica ou técnica contrarie convicção estabelecida quanto à sua inocuidade ou limites de tolerância.

§ 2º As alterações a que se refere o parágrafo anterior deverão ser devidamente fundamentadas e o teor dessa fundamentação será levado ao conhecimento dos interessados.

Art. 31. A aplicação do presente Decreto incumbe em cada caso às autoridades sanitárias federais, estaduais ou municipais, que aplicarão as sanções decorrentes do seu não cumprimento, nos termos da legislação ordinária vigente.

Art. 32. Este Decreto entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

Brasília, 26 de março de 1965, 144ª da Independência e 77ª da República.

H. CASTELLÔ BRANCO  
Raymundo de Britto

(\*) Com a nova redação dada pelo Decreto nº 57.573, de 4-1-66.

## CONTAMINANTES INORGÂNICOS

CONTAMINANTES INORGÂNICOS	ALIMENTOS EM QUE PODEM SER ENCONTRADOS	LIMITE MÁXIMO DE TOLERÂNCIA ppm
ANTIMÔNIO	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,20
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	1,00
	Outros alimentos	2,00
ARSÊNICO	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,10
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	1,00
CÁDMIO	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,50
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,20
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	1,00
CHUMBO	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,50
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,50
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	8,00
COBRE	Bebidas alcoólicas fermentadas	5,00
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	10,00
	Refrescos e refrigerantes	5,00
	Sucos de frutas e xaropes naturais	30,00
	Outros alimentos	30,00
CROMO	Qualquer alimento	0,10
ESTANHO	Qualquer alimento	250,00
MERCÚRIO	Peixes, crustáceos e moluscos	0,5
	Qualquer outro alimento	0,01 *
NÍQUEL	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,10
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	3,00
	Refrescos e refrigerantes	0,10
	Sucos de frutas e xaropes naturais	3,00
	Produtos hidrogenados	4,00
	Outros alimentos	5,00
SELÊNIO	Alimentos líquidos	0,05
	Alimentos sólidos	0,30
ZINCO	Bebidas alcoólicas fermentadas	5,00
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	5,00
	Refrescos e refrigerantes	5,00
	Sucos de frutas e xaropes naturais	25,00
	Outros alimentos	50,00

\* Valor máximo ao limite de sensibilidade do método de absorção atômica sem chama.

PORTARIA Nº 16, DE 13 DE MARÇO DE 1990

O DIRETOR da DIVISÃO NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA DE ALIMENTOS (DINAL), da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), do Ministério da Saúde, no uso das atribuições que lhe confere o Art. 39, item III, do Regimento Interno, aprovado pela Portaria Ministerial nº 270-BSB, de 19 de junho de 1978, e à vista do disposto no Art. 14, item I, do Decreto nº 96.763, de 26 de setembro de 1968,

CONSIDERANDO,  
o estudo realizado pela Comissão Nacional de Asses-  
soramento em toxicologia (CONAT), do Ministério da Saúde, RESOLVE:

## RESOLVE:

1. Autorizar a inclusão, na Tabela II, como preceitua o Art. 26, do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, dos limites máximos de tolerância de chumbo (Pb) em alimentos, conforme relação anexa a esta portaria.
2. Estabelecer que os limites máximos de tolerância, ora incluídos na Tabela II, referem-se aos alimentos nas condições em que são consumidos, incluindo-se nessa situação o leite "in natura" e o leite industrializado.
3. Esta portaria entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário, especialmente, os limites anteriormente estabelecidos pelo Decreto nº 55.871/65.

JAIRO D'ALBUQUERQUE VEIGA

## ANEXO

## LIMITES MÁXIMOS DE TOLERÂNCIA DE CHUMBO (Pb) EM ALIMENTOS

ALIMENTO	"IN NATURA" (mg/kg)	INDUSTRIALIZADO (mg/kg)
1. ORIGEM ANIMAL		
Carnes	0,50	1,00
Aves	0,20	1,00
Pescado	2,00	2,00
Leite	0,05	0,05
Derivados do Leite		
Queijo	-	1,00
Manteiga	-	0,10
Outros	-	0,20
Ovos	0,10	0,20
2. ORIGEM VEGETAL		
Bulbos	0,50	0,50
Raízes e tubérculos	0,50	0,50
Cereais	0,50	0,50
Hortaliças	0,50	0,50
Leguminosas	0,50	0,50
Frutas (exceto sucos, néctares, cristalizados ou glaceados)	0,50	0,50
Sucos e néctares de frutas	-	0,40
Frutas cristalizadas ou glacea- das	-	1,00
Oleaginosas	0,20	0,20
3. ESPECÍFICOS		
Óleos e gorduras	-	0,10
Margarina	-	0,10
Refrescos e Refrigerantes	-	0,20
Bebidas alcoólicas	-	0,50
Cacau (exceto manteiga de cacau e chocolate adoçado)	-	2,00
Manteiga de cacau	-	0,50
Chocolate adoçado	-	1,00
Chocolate não adoçado	-	2,00
Açúcar (sacarose)	-	2,00
Dextrose (glicose)	-	0,50
Fruktose	-	2,00
Xarope de glicose	-	2,00
Lactose	-	1,00
Café torrado e moído	-	0,20
Alimento infantil	-	2,00
Caseína e caseínatos	-	
4. OUTROS	0,80	0,80

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ABDULLA, M. & SVENSSON, S. Chromium and Nickel.  
Scandinavian Journal of Gastroenterology, v.14,  
p. 176-180, 1979.
- 2 ALEGRÍA TORÁN, A.; BARBERA SAEZ, R.; FARRE ROVIRA, R.  
Níquel. Funciones en el organismo e importancia en  
alimentación. Alimentaria, p. 51-54, octubre, 1987.
- 3 AMATO, G. W. A questão do cromo em gelatina. Boletim da  
Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de  
Alimentos, Campinas, v. 21, n.3/4, p. 179-187, 1987.
- 4 ANDERSON, J. Wet digestion versus dry ashing for the  
analysis of fish tissue for trace metals. Atomic  
Absorption Newsletter, v.11, n. 4, p. 88-89,  
July/august 1972.
- 5 ANGELUCCI, E. & MANTOVANI, D.M.B. Contaminantes  
metálicos em alimentos. Campinas, ITAL, 1981. 50 p.
- 6 ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official  
methods of analysis of the association of official  
analytical chemists. 14ª ed. Washington, 1984. 1.141 p.

- 7 BAETZ, R.A. & KENNER, C.T. Determination of heavy metals in foods. J.Agr. Food Chem., v.21, n. 3, p. 436-440, 1973.
- 8 BASSO, L.M. & LASZLO, H. Ocorrência de chumbo e cádmio em fígado de aves abatidas no Rio de Janeiro. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, v.4, n. 1, p. 21-44, jan/jun 1986.
- 9 BEGLIOMINI, A.; MORCELLINI, M.; MOROZZI, A. Il ruolo del piombo nella contaminazione ambientale della regione umbria. Archivio Veterinario Italiano, v.30, n. 1-2, p. 24-27, aprile 1979.
- 10 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. Journal of Food Science, v.51, n. 1, p. 222-224, 1986.
- 11 BORDIGNON, J.A.; KLOSS, C.R.; CHIARELLO, M.D.; WERZBITZKI, J.J.; NASCIMENTO, E. O cromo em alimentos. Curitiba: Nutrimental, 1987. 55 p.
- 12 BRANCO, P.M. Dicionário de Mineralogia. 2ª ed. Editora da Universidade, 1982. 255 p.

- 13 BRASIL. Decreto-Lei n. 399 de 30 de abril de 1938.  
Institui as Comissões de Salário Mínimo. Diário Oficial, Brasília, 7 de maio de 1938, p. 8600-8605.
- 14 BUCHET, J.P.; LAUWERYS, R.; VANDEVOORDE, A.; PICKE, J.M.  
Oral daily intake of cadmium, lead, manganese, copper, chromium, mercury, calcium, zinc and arsenic in Belgium: A duplicate meat study. Fd. Chem Toxic, v.21, n.1, p. 19-24, 1983.
- 15 BURCH, R.E.; HAHN, H.K.J.; SULLIVAN, J.F. Newer aspects of the roles of zinc, manganese and copper in human nutrition. Clinical Chemistry. v.21, n.4, p. 501-520, 1975.
- 16 CABASSI, E. & SOANA, S. Cadmic e Ambiente. Rivista di Zootecnia e Veterinaria, n.5, p. 389-398, 1975.
- 17 CALAPAJ, R.; CRIRICOSTA, S.; SAIJA, G.; BRUNO, E.  
Method for the determination of heavy metals in vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. Atomic Spectroscopy, v.9, n.4, p. 107-109, july/august 1988.
- 18 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.

- 19 \_\_\_\_\_ & HAMBIDGE, K.M. Trace element deficiencies in man.  
Adv. Nutr. Res., v.4, p. 23-63, 1980.
- 20 \_\_\_\_\_ & ROBINSON, M.F. Copper, manganese, zinc, nickel,  
cadmium and lead in human foetal tissues. Br. J.  
Nutr., v.39, p. 639-646, 1978.
- 21 CATTANEO, P. & CANTONI, C. Il cromo negli alimenti.  
Industrie Alimentari, p. 487-490, 1978.
- 22 CORRAO, A.; CARACAPPA, S.; GALLO, C. Contaminazione da  
metalli pesanti e composizione chimica del latte. Atti  
della Societa Italiana Scienze, v.39, p. 596-599,  
1985.
- 23 COTZIAS, G.C. Manganese in health and disease.  
Physiological Reviews, v.38, n.3, p. 503-533, 1958.
- 24 \_\_\_\_\_; HORIUCHI, K.; FUENZALIDA, S.; MENA, I. Chronic  
manganese poisoning. Neurology, v.18, p. 376-382,  
april 1968.
- 25 CROSBY, N.T. Determination of metals in foods. The  
Analyst, v.102, n.1213, p. 225-268, 1977.
- 26 DALTON, E.F. & MALANOSKI, A.J. Meat and meat products.  
Atomic absorption analysis of copper and lead in meat  
and meat products. Journal of Official Analytical  
Chemists Association, v.52, p. 1035-1038, 1969.

- 27 DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Portaria nº 16, de 13 de março de 1990. Estabelece os limites máximos de tolerância de chumbo em alimentos. Brasília, 15 de março de 1990, Seção I, p. 5436.
- 28 DOYLE, J.J. & SPAULDING, J.E. Toxic and essential trace elements in meat - a review. Journal of Animal Science, v.47, n.2, p. 398-419, 1978.
- 29 EGGLETON, W.G.E. The zinc content of epidermal structures in Beriberi. Biochemical Journal, v.33, p. 403-406, 1939.
- 30 ELTON, G.A.H. Food surveillance and food safety. Proc. Nutr. Soc., v.36, p. 113-119, 1977.
- 31 ELVEHJEM, C.A.; STEENBOCK, H.; HART, E.B. The effect of diet on the copper content of milk. J. Biol.Chem., v.83, p. 27-34, 1929.
- 32 EVANS, C.D. The flavor problem of soybean oil. VII. Effect of trace metals. The Journal of the American Oil Chemists' Society, p. 68-73, 1951.
- 33 FAO/WHO. Food Standards Programme. Codex Alimentarius Commission. Codex Standards for Sugars. Rome, 1981. p. 13-17 (CAC/VOL. III 6-1981).



- 34 FAO/WHO. Food Standards Programme. Codex Alimentarius Commission. Contaminants. Rome, 1984. 33 p. (CAC/VOL. XVII).
- 35 FAO/WHO. Food Standards Programme. Codex Committee on food additives and contaminants. Guideline levels for cadmium and lead in food. Rome, 1989. 4 p. (CX/FAC 90/18).
- 36 FAO/WHO. Food Standards Programme. Codex Alimentarius Commission. Codex Standard for certain pulses. Rome, 1990. 6 p. (CAC/VOL. XVIII).
- 37 FARRÉ, R.; BARBERÁ, R.; LAGARDA, M.J. Contaminación metálica de los alimentos: cromo y cobalto. Alimentaria, p. 41-49, 1985.
- 38 FAVRETTO, L.G. & MARLETTA, G.P. Contenuto di metalli pesanti nel latte e nei prodotti di trasformazione. La Rivista della Società Italiana di Scienza dell'Alimentazione, anno 13, n. 3, p. 237-242, 1984.
- 39 FONSECA, H.; SARROGE, J.R.; ARZOLLA, J.D.P. Componentes minerais e orgânicos de algumas variedades de feijão (Phaseolus vulgaris, L.). Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" USP, v.31, p. 509-517, 1974.

- 40 FRANCO, M.A.; BALESTRIERI, F.; SABBATINI, M.; SERRA, A.  
Valutazione della concentrazione di ioni metallici  
presenti nel latte prodotto in Sardegna. La Rivista  
della Società Italiana di Scienza dell' Alimentazione,  
anno 10, n. 1, p. 35-40, 1981.
- 41 FREELAND, J.H. & COUSINS, R.J. Zinc content of selected  
foods. Journal of the American Dietetic Association,  
v.68, p. 526-529, june 1976.
- 42 FREITAS, R.J.S.; DAHER, A.L.K.; SANTOS, M.A.B.; TIBONI,  
E.B.; CECATO, E. Técnicas analíticas de alimentos.  
Instituto de Tecnologia do Paraná, Curitiba, p. 1-114,  
1979.
- 43 FRIEND, M.T.; SMITH, C.A.; WISHART, D. Ashing and wet  
oxidation procedures for the determination of some  
volatile trace metals in foodstuffs and biological  
materials by atomic absorption spectrophotometry.  
Atomic Absorption Newsletter, v.16, n.2, p. 46-49,  
march/april 1977.
- 44 GARCIA PUERTAS, P.; TORIJA ISASA, M.E.; ORZÁEZ  
VILLANUEVA, M.T. Plomo y cadmio en tomate y derivados.  
Anal. Bromatol., v.37, p. 7-14, 1985.
- 45 GLINSMANN, W.H. & MERTZ, W. Effect of trivalent chromium  
on glucose tolerance. Metabolism, v.15, n.6, p.510-  
520, june 1966.

- 46 GORSUCH, T.T. Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. Analyst, v.84, p. 135-173, 1959.
- 47 GUNSHIN, H.; YOSHIKAWA, M.; DOUDOU, T.; KATO, N. Trace elements in human milk, cow's milk and infant formula. Agric. Biol. Chem., v.49, n.1, p. 21-26, 1985.
- 48 GÜRSÖN, C.T. & SANER, G. Effects of chromium supplementation on growth in marasmic proteic-calorie malnutrition. The American Journal of Clinical Nutrition, v.26, p. 988-991, september 1973.
- 49 HALSTED, J.A.; SMITH JR, J.C.; IRWIN, M.I. A conspectus of research on zinc requirements of man. The Journal of Nutrition, v.104, n.3, p. 345-378, march 1974.
- 50 HERRADOR, M.A.; MARQUES, M.L.; CAMEAN, A.M.; ASUERO, A.G. Métodos espectrofotométricos para la determinación de manganeso en alimentos. Alimentaria, p. 47-52, mayo 1986.
- 51 HUBBARD, A.W. Food surveillance in the UK. Nutrition Reviews, v.36, n.7, p. 224-230, july 1978.
- 52 INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3ª ed., v.1, São Paulo: O Instituto, 1985. 533 p.

- 53 INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS C.G. Manual do equipamento C.G.  
AA 7000 BC, São Paulo, 1986.
- 54 JANSON, J.T. & ALLEN, C.E. Metallic contamination of  
foods. Canadian Chemistry and Process Industries, p.  
389-394, august 1940.
- 55 JARRETT, 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.
- 56 JIMENEZ, A.M.; HERRADOR, M.A.; NAVAS, M.J.; ASUERO, A.G.  
Elementos traza en alimentos. Alimentaria, n.155, p.  
51-59, 1984.
- 57 KIM, M.C.; SHIM, K.H.; CHUNG, D.H.; CHO, K.T. Heavy  
metal contents in different bran layers of rice.  
Hanguk Nonghwa Hakhoe Chi, v.23, n.3, p. 141-149,  
1980.
- 58 KIRKPATRICK, D.C. & COFFIN, D.E. Cadmium, lead and  
mercury content of various cured meat. J. Sci. Fd.  
Agric., v.24, p. 1595-1598, 1973.
- 59 KUMPULAINEN, J. & KOIVISTOINEM, P. Chromium content of  
some finnish cereals determined by atomic absorption  
spectrophotometry. Acta Agricultura Scandinavica,  
v.27, p. 35-40, 1977.

- 60 LANGE, N.A. Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill Book Company, New York, 1973.
- 61 LARA, W.H.; TOLEDO, M.; TAKAHASHI, M.Y. Teores de cobre em café torrado e moído e em café bebida. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v.35/36, p. 17-22, 1975/76.
- 62 \_\_\_\_\_; SAKUMA, A.M.; YABIKU, H.Y. Níveis de chumbo em alimentos infantis. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v.42, n. 1 e 2, p. 35-38, 1982.
- 63 LINDER, M.C. & MUNRO, H.N. Iron and copper metabolism during development. Enzyme, v.15, p. 111-138, 1973.
- 64 LINDOW, C.W.; ELVEHJEM, C.A.; PETERSON, W.H. The copper content of plant and animal foods. The Journal of Biological Chemistry, v.82. p. 465-471, 1929.
- 65 LISK, D.J. Trace metals in soils, plants and animals. Adv. Agron., v.24, p. 267-325, 1972.
- 66 LIST, G.R.; EVANS, C.D.; KWOLEK, W.F. Copper in edible oils: trace amounts determined by atomic absorption spectroscopy. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.48, p. 438-441, 1971.
- 67 LOPEZ, A.; WILLIAMS, H.L.; COOLER, F.W. Essencial elements in tomatoes and canned tomato juice. Journal of Food Science, v.51, n.4, p. 1071-1072, 1986.

- 68 LUCISANO, A.; CORTESI, M.L.; DEGIOVANNI, F. Livelli di piombo, cadmio e cromo in muscolo fresco di bovini e ovini allevati in campania. Industrie Alimentari, p. 357-361, aprile 1987.
- 69 MADI, L.F.C. Influência da embalagem na contaminação de produtos alimentícios. Boletim ITAL, Campinas, v.18, n. 3, p. 283-352, jul/set 1981.
- 70 MAHONEY, A.W. Mineral contents of selected cereals and baked products. Cereal Foods World, v.27, n.4, p. 147-150, 1982.
- 71 McCAULL, J. Building a shorter life. Environment, v.13, n.7, p. 3-14, 38-41, september 1971.
- 72 McFARLANE, W.D. Application of the sodium diethyl dithiocarbamate reaction to the microcolorimetric determination of copper in organic substances. The Biochemical Journal, v.26, p. 1022-1033, 1932.
- 73 MÉRANGER, J.C. & SMITH, D.C. The heavy metal content of a typical canadian diet. Canadian Journal of Public Health, v.63, p. 53-57, 1972.
- 74 MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. Physiological Reviews, v.49, n.2, p. 163-239, april 1969.

- 75 MIKAC-DEVIĆ, D. Methodology of zinc determinations and the role of zinc in the biochemical processes. Advances Clinical Chemistry, v.13, p. 271-333, 1970.
- 76 MILLER, W.J. Zinc nutrition of cattle: A review. Journal of Dairy Science, v.53, n.8, p. 1123-1135.
- 77 MITCHELL, G.E. Trace metal levels in Queensland dairy products. The Australian Journal of Dairy Technology, v.36, p. 70-73, june 1981.
- 78 MORGAN, J.M. Hepatic chromium content in diabetic subjects. Metabolism, v.21, n.4, p. 313-316, april 1972.
- 79 MOROZOV, V.I. & PIMENOV, P.K. Trace elements in animal bean plants. Tr. Ul'yanovsk. Sel' Skokhoz. Inst., v.17, n.8, p. 63-68, 1972.
- 80 MUGFORD, D.C. & STEELE, R.J. The mineral content of australian wheat and baker's flour. Food Technology in Australia, v.32, n.12, p. 630-636, 1980.
- 81 MUZZARELLI, R.A.A.; EUGENI, C.E.; TANFANI, F.; CARAMIA, G.; PEZZOLA, D. 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.

- 82 NAVAS, M.J.; HERRADOR, M.A.; JIMÉNEZ, A.M.; ASUERO, A.G.  
Elementos traza en alimentos. Alimentaria, v.21, p. 61-  
66, 1984.
- 83 NEUHAUS, J.W.G. Trace elements in food. Food Technology  
in Australia, p. 195-201, may 1975.
- 84 NEWMAN, H.A.J.; LEIGHTON, R.F.; LANESE, R.R.; FREEDLAND,  
N.A. Serum chromium and angiographically determined  
coronary artery disease. Clin. Chem., v.24, n.4, p.  
541-544, 1978.
- 85 NILSSON, R. Some facts about cadmium. Ambio, v.3, n.2, p.  
56-66, 1974.
- 86 NORDBERG, G. Health hazards of environmental cadmium  
pollution. Ambio, v.3, n.2, 55 p., 1974.
- 87 ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Limites de exposición  
profesional a los metales pesados que se recomiendan  
por razones de salud. Ginebra, 1980. 126 p. (Informes  
técnicos, 647).
- 88 ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. Riesgos del  
ambiente humano para salud. Washington, 1976. 356 p.  
(Publicación científica, 329).
- 89 PENNINGTON, J.T. & CALLOWAY, D.H. Copper content of foods.  
Journal of the Am. Dietetic. Ass., v.63, p. 143-153, august 1973.



- 90 PERKIN-ELMER. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry. Connecticut, 1971.
- 91 PETERSON, W.H. & SKINNER, J.T. Distribution of manganese in foods. Journal of Nutrition, v.4, n.3, p. 419-426, sept. 1931.
- 92 PICCOLO, B. & O'CONNOR, R.T. Atomic absorption spectroscopy. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.45, p. 789-792, 1968.
- 93 PICK, F.E.; DE BEER, P.R.; VAN DICK, L.P. Copper content of South African fruits and vegetables. Bull Environ. Contam. Toxicol., v.37, p. 81-86, 1986.
- 94 PIHLAJA, H. Determination of traces of metals in finnish margarines by the flameless atomic spectrophotometry method. Fette. Seifen. Anstrich Mittel. 83 Jahrgang, n.8, p. 294-296, 1981.
- 95 PRICE, W.J.; ROOS, J.T.H.; CLAY, A.F. Rapid determination of nickel in edible fats by atomic-absorption spectrophotometry. Analyst, v.95, p. 760-762, august 1970.
- 96 PYATNITSKAYA, L.K. Levels of trace elements in vegetables and fruits of the Saratov region. Vop. Pitan., v.29, n.1, p. 83-85, 1970.

- 97 REILLY, C. Metal contamination of food. Applied Science Publishers Ltd., London, 1980. 227 p.
- 98 REINHOLD, J.G. Trace elements. A selective survey. Clinical Chemistry, v.21, n.4, p. 476-500, 1975.
- 99 RICHARDS, M.B. Manganese in relation to nutrition. Biochemical Journal, v.24, n.5, p. 1572-1590, 1930.
- 100 ROBINSON, M.F.; McKENZIE, J.M.; THOMSON, C.D.; VANRIJ, A.L. Metabolic balance of zinc, copper, cadmium, iron, molybdenum and selenium in young New Zealand women. Br. J. Nutr., v.30, p. 195-205, 1973.
- 101 ROCHA, Y.R. & SHRIMPTON, R. Conteúdo de zinco em alimentos selecionados da Amazônia. Cienc. Tecnol. Aliment., v.4, n.1, p. 68-78, 1984.
- 102 ROCKLAND, L.B.; WOLF, W.R.; HAHN, D.M.; YONG, R. Estimation of zinc and copper in raw and cooked legumes: an interlaboratory study of atomic absorption and x-ray fluorescence spectroscopy. Journal of Food Science, v.44, p. 1711-1713, 1979.
- 103 ROGERS, G.R. Collaborative study of atomic absorption spectrophotometric method for determining zinc in foods. Journal of the Analytical Official Association Chemistry, v.51, n.5, p. 1042-1045, 1968.

- 104 ROGINSKI, E.E. & MERTZ, W. An eye lesion in rats fed low chromium diets. J. Nutrition, v.93, p. 249-251, 1967.
- 105 ROGINSKI, E.E. & MERTZ, W. Effects of chromium(III) supplementation on glucose and amino acid metabolism in rats fed a low protein diet. J. Nutrition, v.97, p. 525-530, 1969.
- 106 SAKUMA, A.M.; SCORSAFAVA, M.A.; ZENEBON, O.; TIGLEA, P.; FUKUMOTO, C.J. Hortaliças comercializadas em São Paulo: aspectos da contaminação por chumbo, cádmio e zinco. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v.49, n.1, p. 81-84, 1989.
- 107 SANG, S.L.; CHENG, W.C.; SHINE, H.I.; CHENG, H.I. Direct determination of trace metals in cane juice, sugar and molasses by atomic absorption spectrophotometry. International Sugar Journal, v.77, n.915, p. 71-75, 1975.
- 108 SCHLETTWEIN-GSELL, D. & MOMMSEN-STRAUB, S. Übersicht spurenelemente in lebensmitteln. IV.mangan. Internat. Z. Vit.-Ern. Forschung, v.41, p. 268-285, 1971.
- 109 SCHLETTWEIN-GSELL, D. & MOMMSEN-STRAUB, S. Spurenelemente in lebensmitteln. V: nickel. Internat. Z. Vit.-Ern. Forschung, v.41, p. 429-437, 1971.

- 110 SCHROEDER, H.A. & BALASSA, J.J. Abnormal trace metals in man: cadmium. J. Chron. Dis., v.14. n.2, p. 236-258, august 1961.
- 111 \_\_\_\_\_; BALASSA, J.J. Abnormal trace metals in man: lead. J. Chron. Dis., v.14, n.4, p. 408-425, october 1961.
- 112 \_\_\_\_\_; BALASSA, J.J.; TIPTON, I.H. Abnormal trace metals in man-niquel. J. Chron. Dis., v.15, p. 51-65, 1961.
- 113 \_\_\_\_\_; BALASSA, J.J.; TIPTON, I.H. Abnormal trace metals in man - Chromium. J. Chron. Dis., v.15, p. 941-964, 1962.
- 114 \_\_\_\_\_; VINTON JR, W.H.; BALASSA, J.J. Effects of chromium, cadmium and lead on the growth and survival of rats. J. Nutrition, v.80, p. 48-54, 1963.
- 115 \_\_\_\_\_; BALASSA, J.J.; VINTON JR, W.H. Chromium, cadmium and lead in rats: effects on life span, tumors and tissue levels. J. Nutrition, v.86, n.1, p. 51-67, may 1965.
- 116 \_\_\_\_\_; BALASSA, J.J.; TIPTON, I.H. Essencial trace metals in man: manganese. J. Chron. Dis., v.19, n.5, p. 545-571, 1966.
- 117 \_\_\_\_\_; NASON, A.P.; TIPTON, I.H.; BALASSA, J.J. Essencial trace metals in man: copper. J. Chron. Dis., v.19, n. 9, p. 1007-1034, 1966.

- 118 \_\_\_\_\_. Chromium deficiency in rats: A syndrome simulating diabetes mellitus with retarded growth. J. Nutrition, v.86, n.4, p. 439-445, 1966.
- 119 \_\_\_\_\_. NASON, A.P.; TIPTON, I.H.; BALASSA, J.J. Essencial trace metals in man: zinc. Relation to environmental cadmium. J. Chron. Dis., v.20, p. 179-210, 1967.
- 120 \_\_\_\_\_. The role of chromium in mammalian nutrition. The American Journal of Clinical Nutrition, v.21, n.3, p. 230-244, 1968.
- 121 \_\_\_\_\_. NASON, A.P.; TIPTON, I.H. Chromium deficiency as a factor in atheroscleroses. J. Chron. Dis, v.23, p. 123-142, 1970.
- 122 \_\_\_\_\_. Losses of vitamins and trace minerals resulting from processing and preservation of foods. The American Journal of Clinical Nutrition, v.24, p. 562-573, may 1971.
- 123 \_\_\_\_\_ & NASSON, A.P. Trace element analysis in clinical chemistry. Clinical Chemistry, v.17, n.6, p. 461-474, 1971.
- 124 SECO, M.M. Metales pesados en los aditivos alimentarios. Alimentaria, n.100, p. 31-38, 1979.

- 125 SHAHID, S.M.; SIONG, T.E.; HIN, C.Y. Lead content of some malaysian foodstuffs. Asean Food Journal, v.3, n.1, p. 25-29, march 1987.
- 126 SHANNON, W.J. & ENGLIS, D.T. Copper in tomatoes. Association of Official Agricultural Chemists, v.23, n.3, p. 678-680, 1940.
- 127 SIMÃO, A.M. Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico. 2ª ed. São Paulo: Editora Nobel, 1986. 274 p.
- 128 SOMERS, E. The toxic potencial of trace metals in foods. A review. Journal of Food Science, v.39, p. 215-217, 1974.
- 129 O TEOR de elementos minerais contido nos alimentos. Arquivos de Bromatologia, v.2 n. 1-2, p. 29-38, jan/jun 1954.
- 130 THOMAS, J.W. Metabolism of iron and manganese. Journal of Dairy Science, v.53, n.8, p. 1107-1122, [19\_\_].
- 131 UNDERWOOD, E.J. Trace elements in human and animal nutrition. 4ª ed. New York: Academic Press, 1977. 545 p.
- 132 VALLEE, B.L. Biochemistry, physiology and pathology of zinc. Physiol. Rev., v.39, p. 443-490, july 1959.

- 133 VARIAN TECHTRON. Basic Atomic Absorption Spectroscopy. 1ª ed. Austrália: Pty Ltd, Springval, 1975. 118 p.
- 134 VARMA, M.M. & DOTY, K.T. Environmental lead contamination. Journal of Environmental Health, v.42, n.2, p. 68-71, September/october 1979.
- 135 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. V.II, p. 133-136, 177-178, 1979.
- 136 VILADRICH GONZALBEZ, E.; FORCADELL BERENGUER, M.; BUXADERAS SÁNCHEZ, S.; MARINÉ-FONT, A. Determinación de cobre e hierro en grasas comestibles por espectrofotometria de absorción atómica y plasma acoplado por inducción. Grasas y Aceites, v.37, p. 77-80, 1986.
- 137 ZOOK, E.G. & LEHMANN, J. Mineral composition of fruits. Journal of the American Dietetic Association, v.52, p. 225-231, 1968.

- 138 ZOOK, E.G.; GREENE, F.L.; MORRIS, E.P. 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. 720-731, nov. 1970.
- 139 ZURERA, G.; ESTRADA, B.; RINCÓN, F.; POZO, R. Lead and cadmium contamination levels in edible vegetables. Bull. Environ. Contam. Toxicol., v.38, p. 805-812, 1987.
- 140 WARREN, H.V. & DELAVault, R.E. Lead in some food crops and trees. J. Sci. Food. Agric., v.11, p. 96-98, 1961.
- 141 WEBB, M. Cadmium. Br. Med. Bull., p. 246-250, 1975.
- 142 WOLNIK, K.A.; FRICKE, F.L.; CAPAR, S.G.; BRAUDE, G.L.; MEYER, M.W.; SATZGER, R.D.; KUENNEN, R.W. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 2. Other elements in lettuce, peanuts, potatoes, soybeans, sweet corn, and wheat. J. Agric. Food. Chem., v.31, n.6, p. 1244-1249, 1983.
- 143 YOKOMIZO, Y.; MANTOVANI, D.M.B.; ANGELUCCI, E.; PASQUINELLI, S.R.; DESTRO, M.T. Avaliação da contaminação de óleos e gorduras vegetais por resíduos metálicos e de pesticidas. Bol. Ital, Campinas, v.21, n.2, p. 203-238, abril/junho 1984.