



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE CEILÂNDIA
CURSO DE FARMÁCIA

Natália Carvalho Guimarães

Influência da cultivar de arroz (*Oryza sativa* L.) no fracionamento de elementos tóxicos (As e Cd) durante o preparo culinário usual.

Brasília
2015

Natália Carvalho Guimarães

Influência da cultivar de arroz (*Oryza sativa* L.) no fracionamento de elementos tóxicos (As e Cd) durante o preparo culinário usual.

Monografia de conclusão de curso apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Farmacêutico na Universidade de Brasília, Faculdade de Ceilândia.

Orientadora: Profa. Dra. Vívian da Silva Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Bruno Lemos Batista

Brasília
2015

Guimarães, Natália C.

Influência da cultivar de arroz (*Oryza sativa* L.) no fracionamento de elementos tóxicos (As e Cd) durante o preparo culinário usual / Natália Carvalho Guimarães; orientadora Vívian da Silva Santos – Brasília, 2015.

37 f.

Monografia (Graduação em Farmácia) -- Faculdade de Ceilândia –Universidade de Brasília, 2015.

1. Arroz. 2. Cultivar. 3. Arsênio. 4. Cádmio. 5. Preparo culinário.

Natália Carvalho Guimarães

Influência da cultivar de arroz (*Oryza sativa* L.) no fracionamento de elementos tóxicos (As e Cd) durante o preparo culinário usual.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Vívian da Silva Santos
(FCE/Universidade de Brasília)

Prof. Dr. Christopher Willian Fagg
(FCE/Universidade de Brasília)

Profa. Dra. Maria Hosana Conceição
(FCE/Universidade de Brasília)

Brasília
2015

Dedico este trabalho aos meus pais, Elmar e Fátima, que sempre priorizaram minha educação e me fizeram acreditar nos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me iluminar e me guiar às escolhas certas.

Aos meus pais, Elmar e Fátima, pelo exemplo de coragem, força e simplicidade, buscando sempre o melhor para mim, trabalhando muito para que eu pudesse realizar os meus objetivos.

Ao meu namorado, Leopoldo, companheiro no amor, na vida e nos sonhos! Obrigada pela paciência, pelo apoio, pelas palavras de conforto e incentivo, mesmo quando eu me encontrava em momentos difíceis.

À minha orientadora, Vívian da Silva Santos, pela oportunidade oferecida, confiança, orientação e pelo bom convívio nestes meses de trabalho. Com ela pude enriquecer meu conhecimento com suas argumentações científicas e sugestões.

Ao meu co-orientador, Bruno Lemos Batista, pela colaboração e informações.

Ao professor Fernando Barbosa Júnior pelo espaço cedido em seu laboratório para a realização de alguns experimentos, o Laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP. À técnica do laboratório, Vanessa, pela dedicação e ajuda nos experimentos.

À Embrapa Clima Temperado pelas amostras cedidas.

Aos amigos pela convivência, apoio e pelos bons momentos que passamos juntos. Com vocês cresci e aprendi muito.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Ceilândia – Universidade de Brasília, pelo agradável convívio e colaboração.

E a todos que não estão presentes nestas linhas, mas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, dando-me incentivo, meus sinceros agradecimentos!

"A satisfação está no esforço, e não apenas na realização final."

Mahatma Gandhi

RESUMO

GUIMARÃES, N. C. **Influência da cultivar de arroz (*Oryza sativa* L.) no fracionamento de elementos tóxicos (As e Cd) durante o preparo culinário usual.** 2015. 37 f. Monografia. Faculdade de Ceilândia – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

O arroz (*Oryza sativa* L.), um importante componente da dieta básica brasileira, é a segunda maior colheita de cereais do mundo. Ele pode acumular quantidades consideráveis de elementos essenciais, mas também elementos tóxicos como o arsênio (As) e o cádmio (Cd). A cultivar e o sistema de cultivo podem influenciar na absorção desses elementos tóxicos pela planta. Neste estudo, avaliaram-se as concentrações destes elementos químicos potencialmente tóxicos no arroz integral cru, bem como o efeito da lavagem e do cozimento nas concentrações de As, já que as concentrações de Cd não foram quantificáveis. As amostras analisadas foram cedidas pela Embrapa Clima Temperado e o preparo culinário foi realizado em laboratório segundo RAAB et al (2009) com modificações e, posteriormente, os elementos químicos foram quantificados usando o ICP-MS. Apenas duas cultivares estão de acordo com a RDC 24/2013, em que o As está abaixo do limite de 0,30 mg/kg de arroz, enquanto todas estão de acordo para o Cd (<0,40 mg/kg). Lavar o arroz com água antes de cozinhar reduziu a concentração de arsênio em 3 a 11%, dependendo da cultivar. Para o arsênio, o preparo culinário reduziu significativamente a concentração na maioria das cultivares. Três das sete cultivares analisadas não tiveram diferença significativa. Quanto à ingestão diária, está dentro do permitido pela FAO/WHO contribuindo de 1,75 a 15,86% do PTDI na ingestão de arsênio, dependendo da cultivar consumida.

Palavras-chave: Arroz. Cultivar. Arsênio. Cádmio. Preparo culinário.

ABSTRACT

GUIMARÃES, N. C. **Influence of rice cultivars (*Oryza sativa* L.) in the fractionation of toxic elements (As and Cd) during the usual culinary preparation.** 37 f. Monograph. Faculdade de Ceilândia – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

Rice (*Oryza sativa* L.), an important component of the basic Brazilian diet, is the world's second largest cereal crop. It accumulates considerable amounts of essential elements, but also toxic elements such as, arsenic (As), and cadmium (Cd). The cultivar and the cropping system may influence the absorption of these toxic elements by the plant. In this study, we assessed these potentially toxic chemicals elements in raw rice, and the effect of washing and cooking process on concentrations of As, since the Cd levels were below the quantification limit. The analyzed samples were provided by Embrapa Clima Temperado and culinary preparation was performed in laboratory according RAAB et al (2009) with modifications and later the chemicals elements were quantified using ICP-MS. Only two cultivars are in agreement with the RDC 24/2013, with concentrations below 0.30 mg/kg of As. Regarding Cd, all of them were consistent to RDC 24/2013, being below 0.40 mg/kg. Washing rice with water before cooking reduced the arsenic concentrations in raw rice by 3 to 11%, depending on cultivar. For arsenic, the culinary preparation could significantly reduce the concentration in most cultivars. However, three of the seven analyzed cultivars did not have significant differences on As mitigation after culinary preparation. Arsenic daily intake is within that allowed by FAO/WHO, and the analyzed rice cultivars were contributing about 1.75 to 15.86% of the PTDI into arsenic intake.

Keywords: Rice. Cultivar. Arsenic. Cadmium. Culinary preparation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do grão de arroz.....	2
Figura 2. Maiores produtores nacionais de arroz na safra 2013/2014.....	5
Figura 3. Tipos de cultivo de arroz: (a) irrigado; (b) sequeiro	12
Figura 4. Representação esquemática dos experimentos realizados	21
Figura 5. Curva analítica para quantificar As e Cd	23
Figura 6. Concentração de As e Cd nos grãos integrais crus nas cultivares analisadas. Valores médios com a mesma letra não diferem estatisticamente, $p < 0,05$ foi considerado significativo.....	25
Figura 7. Influência do cozimento na perda de As.....	28
Figura 8. Efeito sinérgico da lavagem e cozimento	29
Figura 9. Cultivares estudadas e o comportamento de cada uma delas em relação à concentração de As no preparo culinário (lavagem e cozimento).	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energia, macronutrientes e fibra na composição de alimentos por 100 gramas de parte comestível	3
Tabela 2. Prevalência de consumo alimentar segundo os alimentos. Brasil 2008-2009	3
Tabela 3. Condições de operação do ICP-MS.....	15
Tabela 4. Sigla da cultivar.....	16
Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado na digestão das amostras assistida por micro-ondas segundo proposto por NARDI e colaboradores (2009) com modificações	18
Tabela 6. Análise do Material de Referência Certificado Rice Flour SRM 1568a expresso em média \pm desvio padrão comparado com os valores certificados. Expresso em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca	24
Tabela 7. Concentração de As na água de lavagem em relação ao arroz integral cru	27
Tabela 8. Concentração de As no arroz lavado cozido (2,5:1)	32

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

As	arsênio
ANOVA	Análise de variância simples
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Cd	cádmio
CIRAD	<i>Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement</i>
Co	cobalto
Cu	cobre
DMA	dimetilarsênio
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EROS	espécies reativas de oxigênio
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FCFRP	Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto
GSH	glutathiona
IARC	<i>International Agency for Research on Câncer</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente
IDA	ingestão diária adequada
JECFA	<i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>
kg	kilograma
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Planejamento
mL	mililitro
MMA	monometilarsênio
MT	Mato Grosso
ng	nanograma
NO	óxido nítrico
P	pressão
Pb	chumbo
PNCRC	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
POF	Pesquisa de Orçamentos Familiares

ppb	partes por bilhão
PTDI	<i>Provisional Tolerable Daily Intake</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
PTWI	<i>Provisional Tolerable Weekly Intake</i>
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RS	Rio Grande do Sul
SC	Santa Catarina
Se	selênio
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
T	temperatura
USP	Universidade de São Paulo
VCU	valor de cultivo e uso
WHO	<i>World Health Organization</i>
Zn	zinco
µg	micrograma

LISTA DE SÍMBOLOS

±	mais ou menos
%	porcentagem
®	marca registrada
<	menor que
>	maior que
°C	graus Celsius

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iv
Lista de Abreviaturas e Siglas	v
Lista de Símbolos	vii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Arroz	1
1.2 Alimentação	2
1.3 Tipos de cultivo	4
1.4 Embrapa	5
1.5 Cultivares analisadas	5
1.6 Fonte de exposição a elementos tóxicos	8
1.7 Toxicidade dos elementos avaliados	9
1.7.1 <i>Arsênio</i>	9
1.7.2 <i>Cádmio</i>	10
1.8 Absorção de arsênio e cádmio pelo arroz	11
2 JUSTIFICATIVA	13
3 OBJETIVOS	14
3.1 Gerais	14
3.2 Específicos	14
4 MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Etapa pré-analítica	15
4.1.1 <i>Equipamentos</i>	15
4.1.2 <i>Reagentes e soluções</i>	16
4.1.3 <i>Limpeza do material</i>	16
4.2 Etapa analítica	16
4.2.1 <i>Preparo das amostras para determinação de As e Cd totais</i>	16
4.2.2 <i>Preparo culinário das amostras</i>	17
4.2.2.1 <i>Lavagem</i>	17
4.2.2.2 <i>Cozimento</i>	17

4.2.2.3 Liofilização	18
4.2.3 Digestão ácida	18
4.2.4 Validação dos resultados	19
4.3 Etapa pós-analítica.....	19
4.3.1 Análise estatística	19
4.3.2 Estimativa da ingestão diária	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Parâmetros analíticos	22
5.1.1 Curva analítica	22
5.2 Dados validados com material de referência	23
5.3 Análise dos grãos integrais crus	24
5.4 Preparo culinário.....	26
5.4.1 Lavagem	26
5.4.2 Cozimento.....	27
5.5 Panorama geral da influência do preparo culinário (lavagem e cozimento)	30
5.6 Estimativa da ingestão diária	32
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1 INTRODUÇÃO

O arroz é a base alimentar para mais da metade da população mundial, sendo seu consumo altamente recomendado por nutricionistas por ser uma importante fonte de carboidratos, vitaminas e fibras. Embora se conheça a composição nutricional das mais diversas variedades de arroz, poucas são as informações sobre os elementos potencialmente tóxicos.

O Brasil, além de ser grande consumidor, está entre os dez principais produtores mundiais do grão, sendo o beneficiado branco polido o mais consumido. O Brasil produz atualmente cerca de 12 milhões de toneladas por ano de arroz, a maior parte proveniente de cultura irrigada no Sul do país e em menor escala em cultura de sequeiro no Centro-oeste. Tanto o produto nacional, quanto o importado estão submetidos ao monitoramento de resíduos de agrotóxicos e de contaminantes determinados pelo Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC), com o intuito de garantir a segurança do arroz que chega à mesa do consumidor brasileiro (BRASIL, 2010).

A ingestão de alimentos contaminados é a principal via de exposição de elementos potencialmente tóxicos pelo ser humano, os quais podem acarretar diversos problemas de saúde.

1.1 Arroz

Cereal cultivado e consumido em todos os continentes, o arroz destaca-se pelas extensas áreas de cultivo, tecnologias empregadas e por desempenhar um papel de extrema importância econômica e social (SEBRAE, 2014).

Segundo o *Codex Alimentarius Commission* (1995), entende-se por arroz os grãos provenientes da espécie *Oryza sativa* L., uma monocotiledônea da família Poaceae (gramíneas). Após a colheita, os grãos maduros podem sofrer diferentes tipos de beneficiamento.

O grão de arroz *in natura* apresenta casca, farelo e endosperma. O farelo é a parte mais nutritiva por conter o gérmen do grão, rico em proteínas e lipídeos, no entanto corresponde a cerca de 2% do grão. A casca é cerca de 20% da massa total do grão de arroz e em geral é retirada para o consumo do grão. O endosperma é a

maior parte do grão e é rico em amido, mas contém também proteínas (POLETTI, 2012).

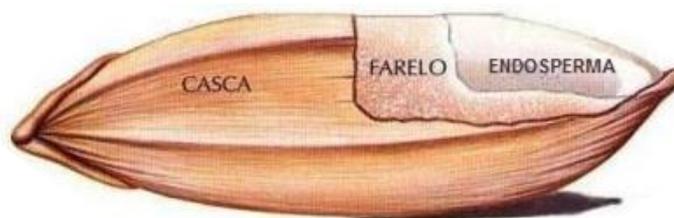


Figura 1. Estrutura do grão de arroz. Fonte: adaptado de Josapar (2015).

No Brasil, o grão não é consumido *in natura*. Este passa por processos de beneficiamento, resultando em diferentes tipos de arroz: integral, parboilizado e polido.

Segundo a forma de apresentação, podem ser classificados em arroz em casca (natural ou parboilizado) e arroz beneficiado (integral, parboilizado, parboilizado integral ou polido) (BRASIL, 2009). O arroz integral, ao contrário do polido, é o grão que não teve a retirada da parte que recobre o grão do endosperma até a aleurona (farelo). Já o arroz parboilizado é aquele parcialmente cozido com a casca, onde o grão absorve os nutrientes da casca. Sendo assim, o arroz pode ser parboilizado e depois descascado somente, gerando o arroz integral parboilizado, ou descascado e depois polido, gerando o arroz branco comum (EMBRAPA, 2015).

1.2 Alimentação

O arroz está entre os cereais mais consumidos do mundo. É capaz de suprir 20% da energia, devido às altas concentrações de carboidratos, e 15% da proteína da necessidade diária de um adulto, além de conter vitaminas e sais minerais, como o fósforo, cálcio e ferro (**Tabela 1**), segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO). Possui baixo teor de lipídeos, constituindo alimento importante para o equilíbrio alimentar e nutricional (WALTER et al, 2008).

Tabela 1. Energia, macronutrientes e fibra na composição de alimentos por 100 gramas de parte comestível.

Descrição do alimento	Energia (kcal)	Proteína (g)	Lipídios totais (g)	Carboidrato (g)	Fibra alimentar total (g)
Cereais					
Arroz (polido, parboilizado, agulha, agulhinha, etc.)	135,62	2,50	1,20	27,78	1,55
Arroz integral	130,95	2,56	1,97	25,56	2,72

Fonte: adaptado de IBGE, 2011b.

Entre os alimentos tradicionalmente presentes no cardápio das famílias brasileiras, o arroz polido encontra-se em 1º lugar (84%) na prevalência de consumo segundo os alimentos (**Tabela 2**). O arroz integral é menos consumido, ficando em 44º lugar (3,7%) (IBGE, 2011c).

Tabela 2. Prevalência de consumo alimentar segundo os alimentos. Brasil 2008-2009.

Alimento	Prevalência de consumo (%)
1 Arroz	84,0
2 Café	79,0
3 Feijão	72,8
4 Pão de sal	63,0
5 Carne bovina	48,7
6 Sucos/refrescos/sucos em pó reconstituídos	39,8
7 Óleos e gorduras	37,8
8 Aves	27,0
9 Refrigerantes	23,0
10 Macarrão e preparações à base de macarrão	18,8
11 Ovos	16,3
12 Salada crua	16,0
13 Banana	16,0
14 Biscoito salgado	15,9
15 Queijos	13,5
16 Bolos	13,4
17 Milho e preparações	13,0
18 Salgados fritos e assados	12,5
19 Leite integral	12,4
20 Outros doces	11,7

21	Sopas e caldos	11,3
22	Batata-inglesa	11,0
23	Tomate	9,7
24	Alface	9,5
25	Farinha de mandioca	9,4
26	Biscoito doce	9,0
27	Sanduíches	8,3
28	Laranja	7,1
29	Bebidas lácteas com sabor e adoçadas	7,1
30	Maçã	6,9
31	Couve	6,6
32	Peixes frescos e preparações	6,4
33	Chá	6,0
34	Outros legumes	5,7
35	Linguiça	5,3
36	Outras frutas	5,1
37	Mortadela	4,3
38	Biscoito recheado	4,1
39	Carne suína	4,1
40	logurtes	4,1
41	Farofa	3,9
42	Chocolates	3,9
43	Presunto	3,7
44	Arroz integral	3,7

Fonte: adaptado de IBGE, 2011c.

1.3 Tipos de cultivo

O Brasil está entre os dez principais produtores mundiais de arroz, com cerca de 11 milhões de toneladas para um consumo de 11,7 milhões de toneladas base casca. Essa produção é oriunda de dois sistemas de cultivo: irrigado e de sequeiro (EMBRAPA, 2015).

Os arrozes irrigados são cultivares adaptados à produção no sistema irrigado para as regiões de clima tropical e subtropical do país. Os arrozes de terras altas ou sequeiro, por sua vez, são aqueles desenvolvidos para o cultivo no período de chuvas ou com irrigação por aspersão em terras altas (EMBRAPA, 2014).

O cultivo de alta tecnologia adotou a nomenclatura de arroz em terras altas, a partir de sistemas e variedades desenvolvidas pela Embrapa Arroz e Feijão, de Goiás. Predominam no Mato Grosso, Pará, Goiás, Rondônia, Minas Gerais e Paraná. A orizicultura nessas regiões é utilizada para a renovação de pastagens degradadas. É possível obter mais de 5 mil kg/hectare de arroz (CARVALHO et al, 2014).

Os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina são responsáveis por 75% da colheita nacional, superando uma produtividade de 7,5 mil kg/hectare de arroz (CARVALHO et al, 2014). Juntos, RS, SC e MT produzem cerca de 80% de todo o arroz plantado nacionalmente (**Figura 2**).



Figura 2. Maiores produtores nacionais de arroz na safra 2013/2014. Fonte: adaptado de SEBRAE, 2014.

1.4 Embrapa

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, criada em 1973, vinculada ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, tem como missão viabilizar soluções de pesquisa, desenvolvimento e inovação para a sustentabilidade da agricultura, em benefício da sociedade brasileira (EMBRAPA, 2015a).

Assim como as demais espécies cultivadas, o arroz irrigado necessita, para melhorar e expressar seu potencial produtivo, de um contínuo apoio da pesquisa e aprimoramento de técnicos e produtores envolvidos. Ciente disso, a Embrapa Clima Temperado vem viabilizando soluções tecnológicas para aumentar a rentabilidade e promover a competitividade sustentável da cadeia produtiva do arroz irrigado (EMBRAPA, 2004).

1.5 Cultivares analisadas

Uma cultivar é resultado do melhoramento que a torne diferente das demais em sua coloração, porte, resistência às doenças, entre outros. A nova característica

deve ser igual em todas as plantas da mesma cultivar, mantida ao longo das gerações. Embora a nova cultivar seja diferente das que a originaram, não pode ser considerada geneticamente modificada, o que ocorre é uma nova combinação do seu próprio material genético (MAPA, 2015).

As novas cultivares de arroz irrigado são obtidas através de processos e técnicas de melhoramento que possibilitam selecionarem os melhores indivíduos através do fenótipo e, mais recentemente, com a ajuda da biotecnologia, diretamente através do genótipo, o que oferece maior segurança, pois a influência ambiental, neste caso, é insignificante. Para tanto, são necessárias duas etapas básicas: a) obtenção de variabilidade genética; b) seleção dos genótipos superiores (EMBRAPA, 2015a).

BRS é a identificação das cultivares produzidas pela Embrapa. São desenvolvidas visando alta produtividade e qualidade de grãos aliadas a características da planta que contribuem para redução de custos da lavoura, aumento da rentabilidade do produtor e preservação do meio ambiente (EMBRAPA, 2014).

BRS Pampa: possui excelente produtividade, boa tolerância ao acamamento e às doenças predominantes. Seus grãos são longo-finos do tipo “agulhinha”, de casca pilosa-clara, com baixa incidência de centro branco e alto rendimento industrial de grãos inteiros. Apresenta excelentes atributos de cocção comparados às melhores cultivares destacadas pela indústria gaúcha, com textura solta e macia após a cocção (SOSBAI, 2012).



BRS Sinuelo CL: oriundo do retrocruzamento entre a cultivar comercial BRS Taim, se destaca pela alta produtividade e qualidade de grãos (EMBRAPA, 2015b). Os grãos são do tipo “agulhinha” de casca lisa e clara. Quando polidos, os grãos apresentam ótimo aspecto visual, aparência vítrea com baixa incidência de centro branco e ótima qualidade culinária (EMBRAPA, 2011).



BRS 7 Taim: suas plantas possuem reação moderadamente tolerante à toxicidade por ferro (EMBRAPA, 2015c). Destaca-se pela elevada capacidade produtiva, tem ciclo médio, grãos do tipo patna, de casca lisa, clara e sem aristas.



AB 10101: é oriunda do programa de híbridos de arroz da Embrapa desenvolvida em parceria com o CIRAD (*Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement*). Destaca-se pela maior produtividade obtida pela heterose, quando comparada com cultivares convencionais e pelos grãos com alta qualidade industrial e culinária. O rendimento industrial dos grãos, em condições normais de ambiente e manejo da lavoura, é superior a 62% de grãos inteiros polidos. Encontra-se em ensaios de valor de cultivo e uso (VCU) e não foi lançada como cultivar ainda (EMBRAPA, 2015c).



BR Irga 409: destaca-se pela elevada capacidade produtiva. Tem ciclo médio, grãos da classe “agulhinha”, de casca lisa, clara e sem aristas. Em comparação com as demais cultivares no mercado, apresenta melhor reação às raças de brusone predominantes no Rio Grande do Sul (EMBRAPA, 2014).



BRS Querência: de ciclo precoce, é constituída por plantas com porte baixo; folhas curtas, eretas e lisas; grãos lisos. Seus grãos são longo-finos, com elevado rendimento industrial, translúcidos e de ótima qualidade culinária. Apresenta moderada resistência às doenças. Destaca-se, também, pela tolerância ao ferro (EMBRAPA, 2014; SOSBAI, 2012).



BRA 051108: a linhagem foi aprovada em todos os testes de produtividade do MAPA e possui qualidade para ser lançada em breve. Desenvolvida, para culinária, possui alto potencial produtivo e maturação média. O grão desenvolvido proporciona ao consumidor um arroz “macio e soltinho” (EMBRAPA, 2015c).



As cultivares AB 10101 e BRA 051108 são novas por não terem sido oferecidas à venda no Brasil há mais de 12 meses, em relação à data do pedido de proteção. Por isso, elas ainda não possuem proteção de cultivar no Ministério da Agricultura. Todas cultivares são passíveis de proteção para fortalecer e padronizar os direitos de propriedade intelectual.

1.6 Fonte de exposição a elementos tóxicos

Devido à importância do arroz na dieta do brasileiro, pesquisas têm aumentado no sentido de avaliar as concentrações de elementos químicos potencialmente tóxicos no arroz comercializado no Brasil.

Os elementos químicos ocorrem naturalmente nos solos, sendo que alguns como cobre (Cu), zinco (Zn), cobalto (Co) e selênio (Se) desempenham importante papel na nutrição de plantas e animais, enquanto que outros, como arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) exercem efeitos deletérios, devido a sua elevada toxicidade e capacidade de bioacumulação em exposições crônicas (SILVA *et al*, 2007). Desta forma, são considerados potencialmente prejudiciais à saúde.

A produção de arroz, em sua grande maioria, é realizada de forma irrigada, método que favorece a absorção de elementos químicos pela planta. As condições anaeróbicas, juntamente com excesso de água acarretam uma maior mobilidade de metais e metaloides no meio, podendo levar a um acúmulo destes na planta e nos grãos (BATISTA *et al*, 2011).

Desta forma, o arroz além de ser fonte de proteínas, carboidratos e vitaminas, pode conter elementos considerados tóxicos. Portanto é importante monitorar o teor destes no arroz (POLETTI, 2012).

Além do uso de agrotóxicos, o uso de fertilizantes juntamente com as atividades de mineração, incineração de resíduos e deposição de rejeitos industriais são as principais vias antropogênicas de entrada de elementos tóxicos no solo (SILVESTRE, 2013 *apud* KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). Dentre os potencialmente tóxicos, destacam-se o arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb).

Existe registro de contaminações de arroz por As em Bangladesh, sudeste da Ásia, através da contaminação da água subterrânea da irrigação utilizada no arroz comercializado na China e no arroz em grãos e cozido do leste da Índia (POLETTI, 2012).

A Anvisa publicou a RDC nº 24, de 29 de agosto de 2013, em que dispõe que os níveis de contaminantes inorgânicos nos alimentos deverão ser os mais baixos possíveis, devendo prevenir a contaminação do alimento. Para o arsênio, o limite máximo estabelecido é de 0,30 mg/kg, entretanto há uma intensa discussão entre os participantes do *Codex Alimentarius* sobre esse limite no arroz. O limite máximo estabelecido para o Cd no arroz foi o mesmo estabelecido pelo *Codex Alimentarius* (1995), que é de 0,40 mg/kg.

1.7 Toxicidade dos elementos avaliados

1.7.1 Arsênio

O As é um metaloide tóxico, sendo classificado pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) como “carcinogênico aos humanos (grupo I)”. É um exemplo de carcinógeno não genotóxico, ou seja, aumenta a incidência de câncer sem lesar o DNA. Se liga a receptores que estimulam a proliferação ou outros efeitos que promovem os tumores como a invasão tecidual ou angiogênese (BRUNTON et al, 2012).

É encontrado na forma inorgânica, como As III e As V, ou na forma orgânica como MMA e DMA, ácido trimetilarsênio e arsenobetaína. As formas inorgânicas são mais tóxicas que as orgânicas, sendo o As III a espécie mais tóxica deste elemento.

Os alimentos, particularmente frutos do mar, com frequência estão contaminados com arsênio. Este ocorre primariamente como compostos orgânicos (arsenocolina e arsenobetaína) que é muito menos tóxico do que o arsênio inorgânico. A ingestão diária média do humano é de 10 µg/dia quase inteiramente devido a alimento e água (BRUNTON et al, 2012). A arsenobetaína e a arsenocolina são praticamente atóxicas por serem eliminadas inalteradas após a exposição (VAHET et al, 1983; MARAFANTE et al, 1984).

A média de exposição ao arsênio total é cerca de 20 µg/dia pela água e alimento (GILBERT, 2012).

Estima-se que seja necessário consumir, pelo menos, 200 µg de arsênio por dia para que se eleve a sua concentração plasmática. Doses orais de arsênio na ordem de 0,05 mg/kg por períodos longos de semanas e meses, são responsáveis

por efeitos gastrointestinais, hematológicos, hepáticos, neurológicos e dérmicos, por ação citotóxica direta do elemento químico (OGA et al, 2008).

Em doses baixas, o arsênio se distribui de modo bastante uniforme pelos tecidos do organismo. Unhas e pêlos, devido ao alto conteúdo de sulfidrilas, exibem concentrações mais elevadas (BRUNTON et al, 2012). Sintomas da intoxicação aguda incluem febre, anorexia, hepatomegalia, melanose e arritmias cardíacas (KLAASSEN, 2008).

A exposição crônica ao arsênio causa doença vascular periférica das quais o exemplo mais dramático é a “doença dos pés pretos”, condição caracterizada por cianose das extremidades, particularmente dos pés, que evolui para gangrena (BRUNTON et al, 2012).

1.7.2 Cádmio

Assim como o arsênio, o cádmio foi classificado pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) como “carcinogênico aos humanos (grupo I)”.

Dentre os efeitos tóxicos à saúde humana que o excesso de Cd provoca estão, principalmente, lesões renais, esqueléticas e pulmonares (FAVANO, 1998), assim como outros efeitos negativos que também podem ser evidenciados. A exposição ao Cd geralmente se dá pela via oral (alimentos contaminados), com uma ingestão média estimada em 50 µg/dia (BRUNTON et al, 2012). Os cereais e outros vegetais são responsáveis por cerca de 50 a 70% da ingestão de Cd, variando de acordo com a taxa de consumo (NOGUEIRA, 2012).

Como o chumbo e outros metais divalentes, o cádmio pode substituir o zinco em proteínas e modificar suas ações enzimáticas. Ele induz a formação de espécies reativas de oxigênio (EROS), resultando em peroxidação lipídica e esgotamento de glutathione (GSH). Também sensibiliza as citocinas inflamatórias e pode desorganizar o efeito vasodilatador do óxido nítrico (NO) (BRUNTON et al, 2012).

Os efeitos tóxicos do cádmio têm como fundamento principal a sua influência negativa nos sistemas enzimáticos das células, através da substituição de outros íons metálicos, principalmente o zinco, cobre e cálcio em metaloenzimas. Outro aspecto refere-se a sua intensa afinidade com estruturas biológicas que contêm grupos sulfidrilas (-SH), tais como as proteínas, enzimas e ácidos nucleicos (OGA et al, 2008).

A toxicidade aguda do cádmio é decorrente da irritação local ao longo da via de absorção. Sendo ingerido, induz náuseas, vômitos, salivação, diarreia e cólicas abdominais (BRUNTON et al, 2012).

Já os sintomas de intoxicação crônica variam de acordo com a via de exposição. Os rins são o principal alvo de toxicidade do cádmio tanto na exposição inalatória, quanto na exposição oral (BRUNTON et al, 2012).

O consumo do arroz oriundo do cultivo sequeiro contendo altas concentrações de Cd leva à doença conhecida como *Itai-itai* (KOBAYASHI, 1978; SINGH; MCLAUGHLIN, 1999).

A doença *Itai-itai* é uma combinação de osteomalácia e osteoporose, e é a mais avançada forma de danos causados nos ossos, induzidos pelo cádmio, em razão do consumo de arroz contaminado. A doença foi caracterizada pela observação de múltiplas fraturas espontâneas nos ossos (OGA et al, 2008).

1.8 Absorção de arsênio e cádmio pelo arroz

O arsênio e o cádmio são potenciais ameaças para a saúde humana e ambiental, através da sua acumulação no solo, na cadeia alimentar e na água potável. As atividades humanas (indústrias metálicas, fertilizantes contaminados, herbicidas ou inseticidas, irrigação com água contaminada de As) são em grande parte responsáveis pelo acúmulo de As e Cd nos solos (VERBRUGGEN et al, 2009).

Dependendo do estado redox do solo, pode ser encontrado o arsenito (As^{3+}) como trióxido de arsênio (As_2O_3) ou arsenito de sódio (NaAsO_2) ou ainda o arsenato (As^{5+}) como arsenato de sódio (Na_2AsO_4), pentóxido arsênico (As_2O_5) e ácido arsênico (H_3AsO_4), ao passo que o Cd está sempre na forma divalente (Cd^{2+}). A biodisponibilidade desses elementos químicos depende do pH, estrutura e matéria orgânica do solo e especiação química, mas o Cd é frequentemente mais biodisponível que o As (VERBRUGGEN et al, 2009).

O arroz, diferente de outros cereais, é cultivado geralmente em solos alagados (cultivo irrigado), onde o excesso de água leva a uma maior mobilização do As do solo e conseqüentemente a um maior acúmulo pela planta, especialmente nos grãos (ver **Figura 3**) (XU et al, 2008; SOUZA et al, 2014).

O arsenito, espécie mais tóxica encontrada em alimentos, tem alta solubilidade em água, o que aumenta sua mobilidade no solo, sendo eficientemente

absorvido pelas raízes, chegando aos grãos e entrando na alimentação (MA et al, 2008; XU et al, 2008). O tamanho molecular e a estrutura são semelhantes ao do ácido sílico e compete com este pelo transportador OsNIP2;1/Lsi1, que foi demonstrado ser responsável pela maior parte do influxo de As^{3+} pelas raízes do arroz (MA et al, 2008).

Entretanto, o sistema de cultivo sequeiro traz outro problema: acúmulo de cádmio. Quando o solo do arrozal está irrigado, o Cd presente se combina com S, formando CdS, com baixa solubilidade. Porém, quando o solo é drenado, a condição de oxidação aumenta ocorrendo a transformação $CdS \rightarrow CdSO_4$, de maior solubilidade e mais absorvido pela planta (ver **Figura 3**) (ITO; IMURA, 1976). A absorção de Cd pela planta ocorre principalmente através de transportadores de Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} (VERBRUGGEN et al, 2009).

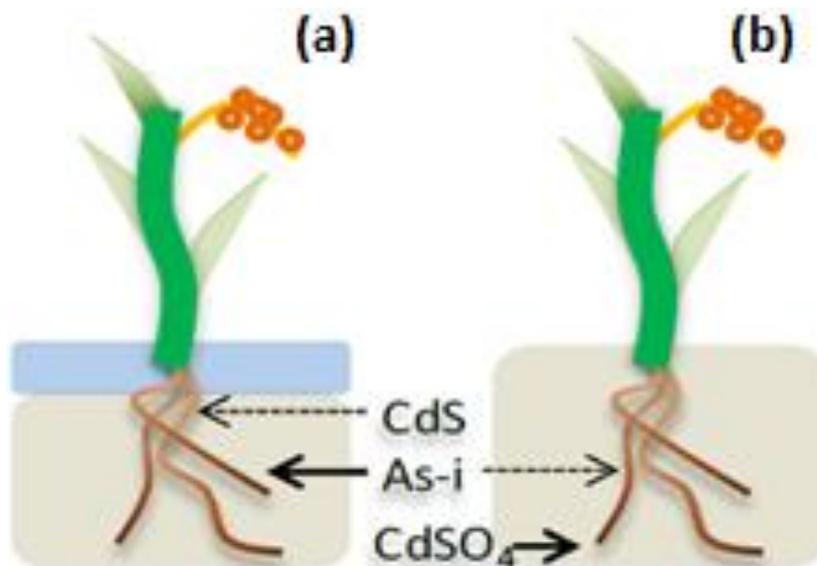


Figura 3. Tipos de cultivo de arroz: (a) irrigado; (b) sequeiro.

2 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista que a forma de consumo do arroz é cozida e que o brasileiro ainda possui o hábito de lavar os grãos antes do cozimento, a avaliação da concentração de elementos de elevada toxicidade como As e Cd após estes procedimentos, trazem informações mais precisas sobre o grau de exposição da população através do consumo deste alimento que tradicionalmente faz parte do hábito alimentar diário do brasileiro.

3 OBJETIVOS

3.1 Gerais

Avaliar a ocorrência de arsênio e cádmio em grãos de cultivares brasileiros oriundos da região Sul do Brasil (cultivo irrigado) e verificar se está de acordo com os limites máximos estabelecidos pela Anvisa na RDC nº 24, de 29 de agosto de 2013 e pelo *Codex Alimentarius*.

3.2 Específicos

- Avaliar a influência da cultivar de arroz na retenção de As e Cd do solo;
- Determinar a perda de arsênio nas etapas de lavagem e cozimento do arroz;
- Relacionar a cultivar com a perda de As tanto na lavagem quanto no cozimento;
- Estimar a ingestão diária de As no consumo de arroz.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Etapa pré-analítica

A Embrapa Clima Temperado, situada em Pelotas – RS, forneceu diversas amostras de arroz em casca. As amostras selecionadas tiveram o mesmo local e forma de plantio irrigado, variando-se apenas a cultivar. As variedades amostradas foram aquelas consideradas mais cultivadas ou experimentalmente atraentes para comercialização, representando o que realmente chega ao consumo do brasileiro.

4.1.1 Equipamentos

Para o preparo analítico das amostras foi utilizado forno de micro-ondas equipado com PTFE, modelo Milestone Start D (Soriso, Bergamo, ITA).

Para a determinação de arsênio e cádmio, utilizou-se um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Elan DRC II, Perkin Elmer®, Norwalk, CT, EUA) que está instalado em sala limpa classe 1000 no Laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais na FCFRP-USP em colaboração com professor Fernando Barbosa Júnior. O ICP-MS operou segundo os parâmetros mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Condições de operação do ICP-MS.

Perkin Elmer Elan DRC II	
Tipo de câmara nebulizadora	Ciclônica
Nebulizador	Meinhard®
Potência do plasma (W)	1100
Fluxo de Ar para nebulização (L min ⁻¹)	0,88
Medidas	
Modo de escaneamento	Altura de pico
Resolução (amu)	0,7
Tempo por replicata (s)	10
Tempo de permanência (s)	50
<i>Sweeps/reading</i>	20
Tempo de integração (ms)	1000
Replicatas	3
Isótopos	⁷⁵ As, ¹¹¹ Cd

4.1.2 Reagentes e soluções

Durante toda a etapa experimental foram utilizados água deionizada de alta pureza (resistividade 18,2 mΩ.cm) obtida usando um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore®) ou Purelab Classic DI (Elga Veolia®) e ácido nítrico destilado abaixo da temperatura de ebulição para eliminação de impurezas inorgânicas.

Todas as soluções e amostras foram armazenadas em frascos de polietileno ou tubos de propileno do tipo Falcon.

Uma solução estoque multielementar padrão ICP-MS (Perkin-Elmer®) de concentração de 10 mg L⁻¹ foi utilizada para a construção da curva analítica.

4.1.3 Limpeza do material

Todos os materiais foram descontaminados em banho de HNO₃ 10% (v/v) por 24h. Antes de serem utilizados, lavou-se com água deionizada. Este procedimento é necessário para eliminar dos materiais a serem utilizados quaisquer fonte de contaminação por elementos químicos.

4.2 Etapa analítica

O delineamento experimental está explicado abaixo e ilustrado na página 21 (**Figura 4**).

4.2.1 Preparo das amostras para determinação de As e Cd totais

As sete cultivares cedidas para o estudo foram denominadas por uma sigla de acordo com a **Tabela 4** para facilitar os experimentos.

Tabela 4. Sigla da cultivar.

Sigla	Cultivar
AR 1	BRS Pampa
AR 2	BRS Sinuelo CL
AR 3	BRS 7 TAIM

AR 4	AB 10101
AR 5	BR IRGA 409
AR 6	BRS Querência
AR 7	BRA 051108

Depois de recebidas, as amostras foram descascadas com auxílio de gral e pistilo de propiletileno descontaminado previamente em banho de ácido nítrico 10%.

Do total de amostras, separou-se 100 mg de arroz integral cru em duplicata de cada cultivar para determinação de As e Cd totais por ICP-MS.

4.2.2 Preparo culinário das amostras

O preparo culinário foi feito segundo RAAB e colaboradores (2009) com modificações. Consiste em etapas de lavagem ou não e cozimento com duas proporções de água fervente:arroz (2,5:1) e (6:1).

4.2.2.1 Lavagem

Cerca de 1g de amostra foi destinada à lavagem, sob agitação por 3 minutos, com 36 mL de água Milli-Q sem apertar/quebrar os grãos.

Depois de decantar, filtrou-se o arroz com peneira de plástico descontaminada. Armazenou a água em tubo falcon 50 mL e identificou como “primeira lavagem”. Adicionou-se mais 36 mL de água Milli-Q e repetiu o procedimento. Identificou-se o tubo como “segunda lavagem”.

Transferiu-se o arroz para um tubo falcon de 15 mL e prosseguiu com o cozimento.

4.2.2.2 Cozimento

Parâmetros como tempo e temperatura de cocção, além da massa e formato da amostra, foram todos previamente otimizados e selecionados.

Utilizaram-se proporções água fervente:arroz (2,5:1) e (6:1) para avaliar o efeito do cozimento, conforme metodologia adaptada de RAAB e colaboradores (2009).

Depois de adicionar a água fervente, cozinhou-se em banho-maria fervente, durante 45 minutos com a tampa do tubo falcon desrosqueada. Posteriormente, as amostras foram congeladas em freezer -80 °C para serem liofilizadas.

Cada cultivar forneceu as seguintes amostras em duplicata: arroz cru integral; arroz não lavado cozido (2,5:1); arroz lavado cozido (2,5:1); arroz não lavado cozido (6:1); arroz lavado cozido (6:1); água da primeira lavagem; água da segunda lavagem. Foram avaliadas, no total, 126 amostras.

4.2.2.3 Liofilização

O liofilizador utilizado foi da marca Labotec®, modelo 01.JLG. Todas as amostras foram liofilizadas em temperatura de -56 °C e pressão a 416 µHg para eliminação de toda a água.

4.2.3 Digestão ácida

As amostras de arroz foram submetidas à digestão ácida assistida por micro-ondas para a eliminação da matriz orgânica segundo o método proposto por NARDI e colaboradores (2009) com modificações (**Tabela 5**). O peróxido de hidrogênio foi retirado do método por ser considerado uma fonte de contaminação por elementos químicos em nível traço.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado na digestão das amostras assistida por micro-ondas segundo proposto por NARDI e colaboradores (2009) com modificações.

Etapa	Temperatura (°C)	Potência (W)	Tempo (min)
1	55	250	2,5
2	55	500	10,0
3	75	800	2,5
4	75	800	10,0

5	95	1000	2,5
6	95	1000	30,0
7	0	0	30,0

Foram colocados 100 mg de arroz liofilizado em 8 mL de ácido nítrico bidestilado e posteriormente digerido no micro-ondas. 200 μ L do digerido foi diluído com 9,8 mL de água Milli-Q e analisado no ICP-MS para a determinação da concentração dos elementos químicos.

Nos resíduos da água de lavagem, foram adicionados 10 mL de ácido nítrico 2% e determinaram-se os elementos no ICP-MS.

Os elementos tóxicos determinados e os respectivos isótopos analisados foram: arsênio (^{75}As) e cádmio (^{111}Cd). A leitura no ICP-MS foi realizada três vezes.

4.2.4 Validação dos resultados

Para verificar a exatidão e precisão do método analítico proposto, foi utilizado o Material de Referência Certificado Rice Flour SRM 1568a.

4.3 Etapa pós-analítica

4.3.1 Análise estatística

Para a validação dos resultados obtidos por ICP-MS, foi analisado material de referência certificado. Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão da média. O teste estatístico aplicado foi ANOVA com *pos hoc* Tukey para verificar diferenças no que se refere à distribuição dos elementos químicos analisados. Valores de $p < 0,05$ foram considerados significativos. Os resultados foram analisados com auxílio do programa Statistica® 10.0 e os gráficos feitos com o OriginPro® 2015.

4.3.2 Estimativa da ingestão diária

O consumo diário do elemento químico depende tanto da concentração destes no alimento como no consumo diário do alimento. A estimativa da ingestão diária foi calculada segundo a fórmula:

$$IDA = Ceq \times M$$

Em que:

IDA: é a ingestão diária estimada do elemento químico ($\mu\text{g dia}^{-1}$ pessoa⁻¹ ou mg dia^{-1} pessoa⁻¹);

Ceq: é a concentração do elemento químico no arroz lavado e cozido 2,5:1 (água fervente:arroz);

M: é a massa de arroz consumida diariamente, com base no IBGE sobre estatísticas do consumo de arroz não especificado (estudo realizado com arroz integral).

A ingestão diária foi comparada com o *Provisional Tolerable Daily Intake* (PTDI) (JECFA/WHO guidelines). O PTDI foi considerado o PTWI (*Provisional Tolerable Weekly Intake*) dividido por 7.

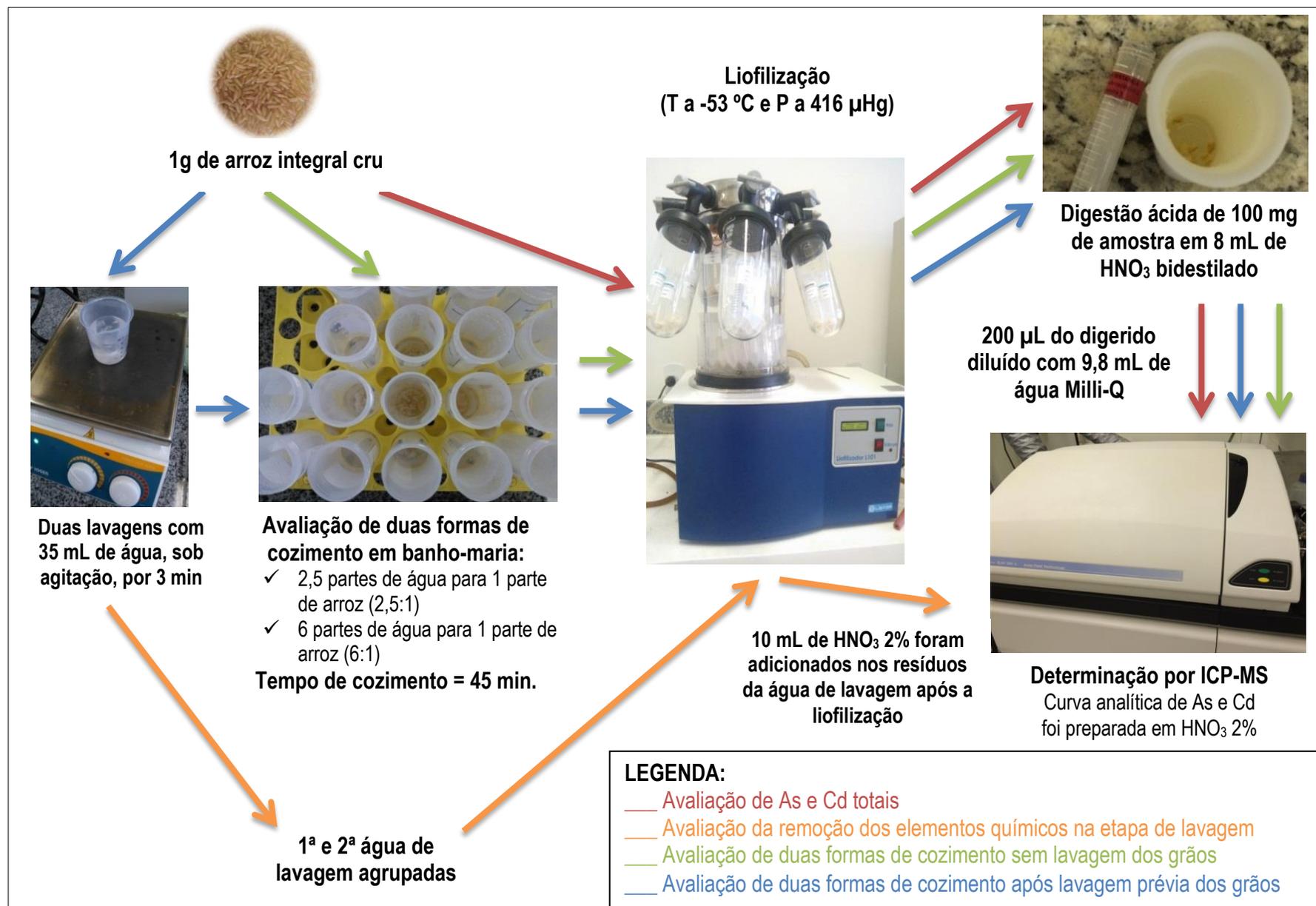


Figura 4. Representação esquemática dos experimentos realizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetros analíticos

A validação parcial do método analítico garante a confiabilidade da resposta analítica obtida nas amostras sob análise.

A linearidade é o parâmetro de um método analítico definido como a sua capacidade de fornecer respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração da substância a ser determinada. A correlação entre o sinal medido e a concentração é obtida experimentalmente e pode ser expressa a partir da equação de reta da curva analítica, cujos coeficientes podem ser determinados a partir da análise por regressão linear. O critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação (r) deve ser = 0,99 (BRASIL, 2003).

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), dependentes da inclinação da curva analítica foram calculados. Esses parâmetros foram calculados segundo as equações abaixo (BRASIL, 2003):

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC}$$

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC}$$

Em que:

DP_a : desvio padrão do intercepto com o eixo Y de, no mínimo, 3 curvas de calibração;

IC: inclinação da curva de calibração.

5.1.1 Curva analítica

A curva analítica está representada na **Figura 5**.

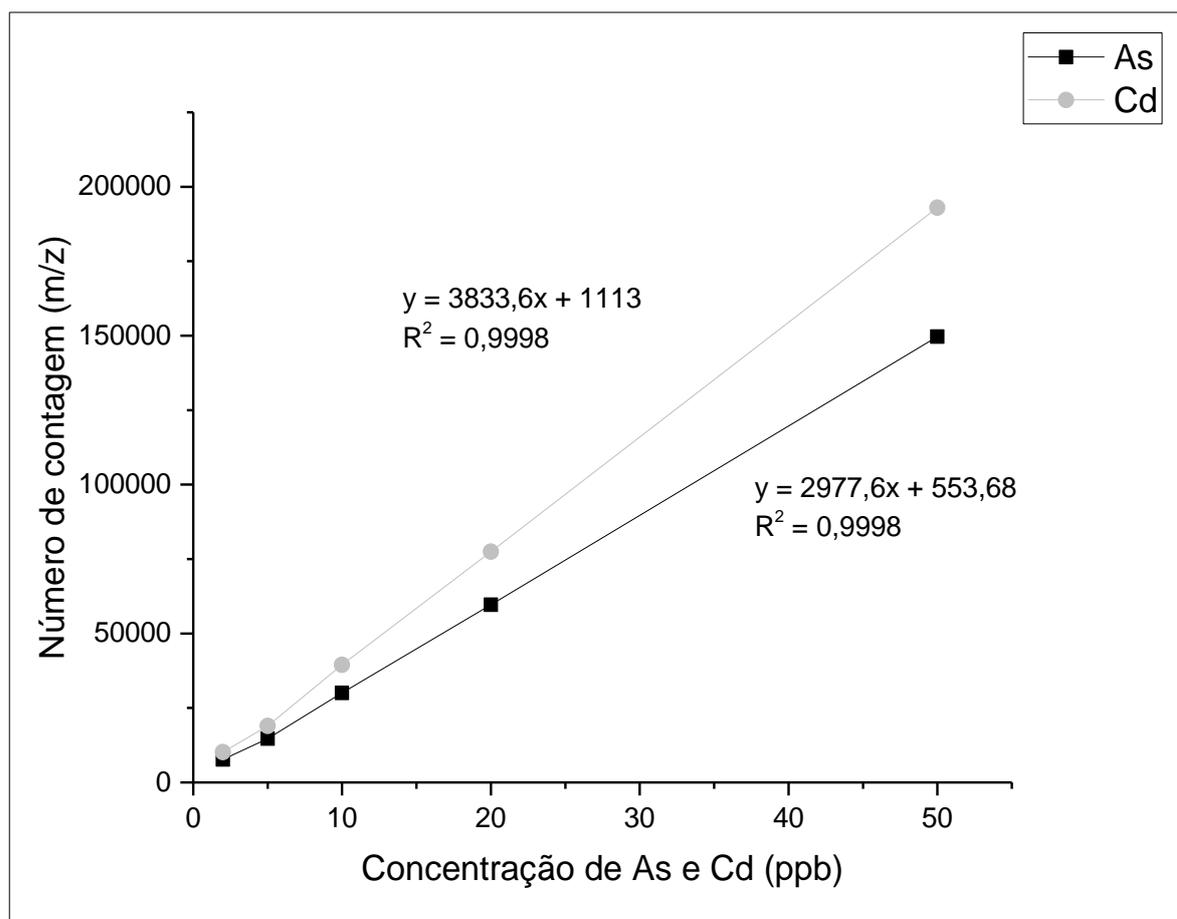


Figura 5. Curva analítica para quantificar As e Cd.

Os limites de detecção para o arsênio e cádmio foram de 0,56 ppb e 0,87 ppb, respectivamente. Enquanto, os limites de quantificação foram de 1,86 ppb para o arsênio e 2,90 ppb para o cádmio.

Devido à baixa concentração de cádmio nas amostras de arroz integral cru, não foi possível determinar as concentrações que são perdidas durante o preparo (lavagem e cozimento).

5.2 Dados validados com material de referência

O material de referência foi digerido em micro-ondas e analisado no ICP-MS para quantificação do As e Cd. Os resultados obtidos tiveram concordância com os valores certificados e encontram-se na **Tabela 6**.

Tabela 6. Análise do Material de Referência Certificado Rice Flour SRM 1568a expresso em média \pm desvio padrão comparado com os valores certificados. Expresso em $\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca.

Elemento químico	Rice Flour SRM 1568a	
	Valor certificado	Valor encontrado
As	0,29 \pm 0,03	0,32 \pm 0,01
Cd	0,022 \pm 0,002	0,039 \pm 0,001

5.3 Análise dos grãos integrais crus

No que tange aos limites máximos estabelecidos pela Anvisa na RDC nº 24, de 29 de agosto de 2013 e pelo *Codex Alimentarius* em que para o arsênio o limite é de 0,30 mg/kg e para o cádmio é de 0,40 mg/kg, apenas AR 2 e AR 4 estão de acordo para a concentração de As e todas estão bem abaixo do limite estabelecido para o Cd.

Dentre as cultivares analisadas, as cultivares AR 2 e AR 4 foram as que demonstraram menor concentração de As quando comparadas estatisticamente com as demais pelo teste ANOVA, embora a cultivar AR 4 tende a ter menos As do que a AR 2 ($p=0,103$). As cultivares AR 1 e AR 7 apresentaram mais As total em relação as demais, embora não diferem estatisticamente entre si ($p=0,549$).

Em relação ao Cd, não houve diferença estatisticamente significativa quando comparadas as cultivares entre si pelo teste ANOVA, embora a cultivar AR 7 tenha uma tendência a ter mais Cd do que a AR 3 ($p=0,111$).

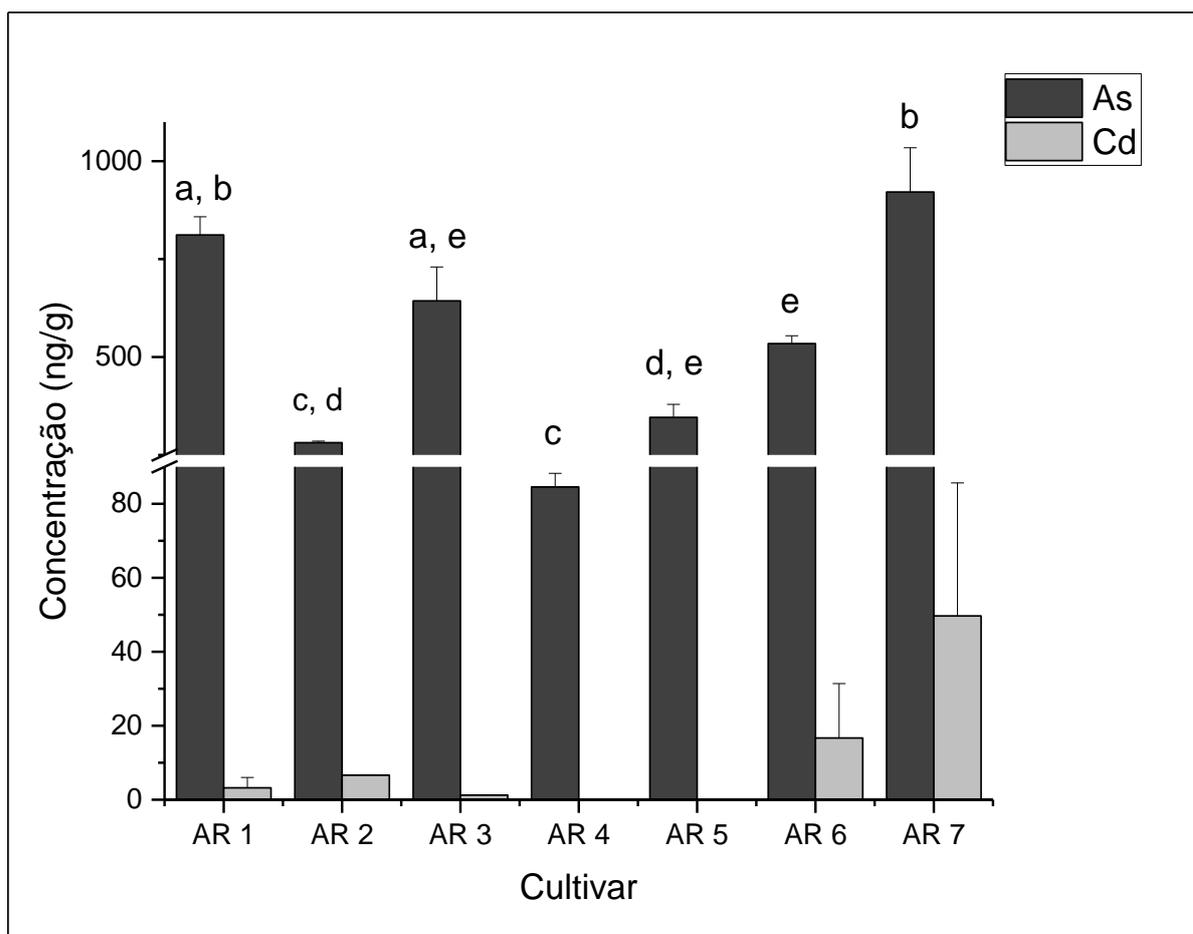


Figura 6. Concentração de As e Cd nos grãos integrais crus nas cultivares analisadas. Valores médios com a mesma letra não diferem estatisticamente. $p < 0,05$ foi considerado significativo.

Os dados demonstram que, mesmo com a concentração de As uniforme no solo, há uma grande variação no As total nos grãos de diferentes genótipos (cultivares), corroborando com LIU e colaboradores (2006). As cultivares analisadas foram plantadas no mesmo local, confirmando o estudo. Sendo assim, ambiente e genótipo, ambos afetam a captação e especiação do As no arroz (NORTON et al, 2009).

Segundo HU e colaboradores (2013), a absorção de metaloides do solo pelas plantas pode ser influenciada por várias características das plantas (inclusive estado nutricional) e fatores edáficos, incluindo: a biodisponibilidade dos elementos químicos e a assimilação pelas plantas. Estudos já confirmaram que diferentes cultivares de arroz têm diferentes capacidades de acumular Cd e As a partir do solo

(YU et al. 2006; ZHANG e DUAN 2008; YAN et al. 2010), corroborando com os resultados encontrados neste estudo demonstrados na **Figura 6**.

A predominância de As em relação ao Cd nas cultivares analisadas se deve a essas cultivares terem sido plantadas em sistema de cultivo irrigado, já que demonstra a maior produção de arroz brasileira. Esses dados corroboram os resultados encontrados por XU e colaboradores (2008) em que, o excesso de água leva ao acúmulo de arsênio pelas plantas.

A concentração de Cd nas amostras de arroz integral cru foi baixa e não quantificável, por isso o efeito do preparo culinário foi realizado avaliando apenas o As.

5.4 Preparo culinário

Para avaliar a concentração de arsênio no arroz cozido, foi realizado dois processos de cozimento convencionais no Brasil para entender a extensão da remoção do elemento químico, com ou sem etapa de lavagem e com duas proporções de água fervente:arroz.

5.4.1 Lavagem

Lavar o arroz com água antes de cozinhar reduziu a concentração de As em arroz integral cru de 3 a 11%, dependendo da cultivar (**Tabela 7**). Neste estudo, padronizou-se o método para avaliar a diferença entre as cultivares. Estudos anteriores, como o de KHAN e colaboradores (2010) também verificaram perda. No entanto, verificaram uma variação de 13 a 15%, já que lavaram até que a água ficasse clara.

Lavando mais de uma vez, há perda contínua de As. Isso mostra que a lavagem é uma etapa importante na redução da concentração do As no arroz. E não foi na cultivar de maior concentração de As que teve maior perda, o que mostra que cada variedade de arroz reage de forma diferente a este procedimento.

Tabela 7. Concentração de As na água de lavagem em relação ao arroz integral cru.

Cultivar	Lavagem (%)		Total
	Primeira	Segunda	
AR 1	2,3	0,8	3,1
AR 2	4,8	1,2	6,0
AR 3	3,7	1,2	4,9
AR 4	3,8	2,5	6,3
AR 5	8,6	2,5	11,1
AR 6	4,9	1,4	6,3
AR 7	6,6	2,8	9,4

5.4.2 Cozimento

O comportamento das cultivares em relação ao cozimento com diferentes proporções de água fervente:arroz está representado na **Figura 7**.

O cozimento com maior proporção de água fervente:arroz (6:1) fez com que as concentrações de As diminuíssem mais, exceto nas cultivares AR 2 e AR 4. Nesta, a perda foi a mesma nas duas proporções de água fervente:arroz no cozimento.

Em relação à cultivar AR 2, houve maior perda de As no cozimento de menor proporção água fervente:arroz (2,5:1). Quando aumenta a proporção de água no cozimento no arroz não lavado, observou-se apenas uma tendência ($p=0,068$) na diminuição na concentração de As.

Quanto à cultivar AR 3, há uma tendência ($p=0,056$) em perder As no arroz não lavado cozinhado na menor proporção de água fervente:arroz. Porém, quando cozinhado com uma maior proporção de água fervente:arroz, perde-se consideravelmente o elemento químico.

Não houve diferenças significativas ($p<0,05$) no preparo das cultivares AR 1, AR 4 e AR 5.

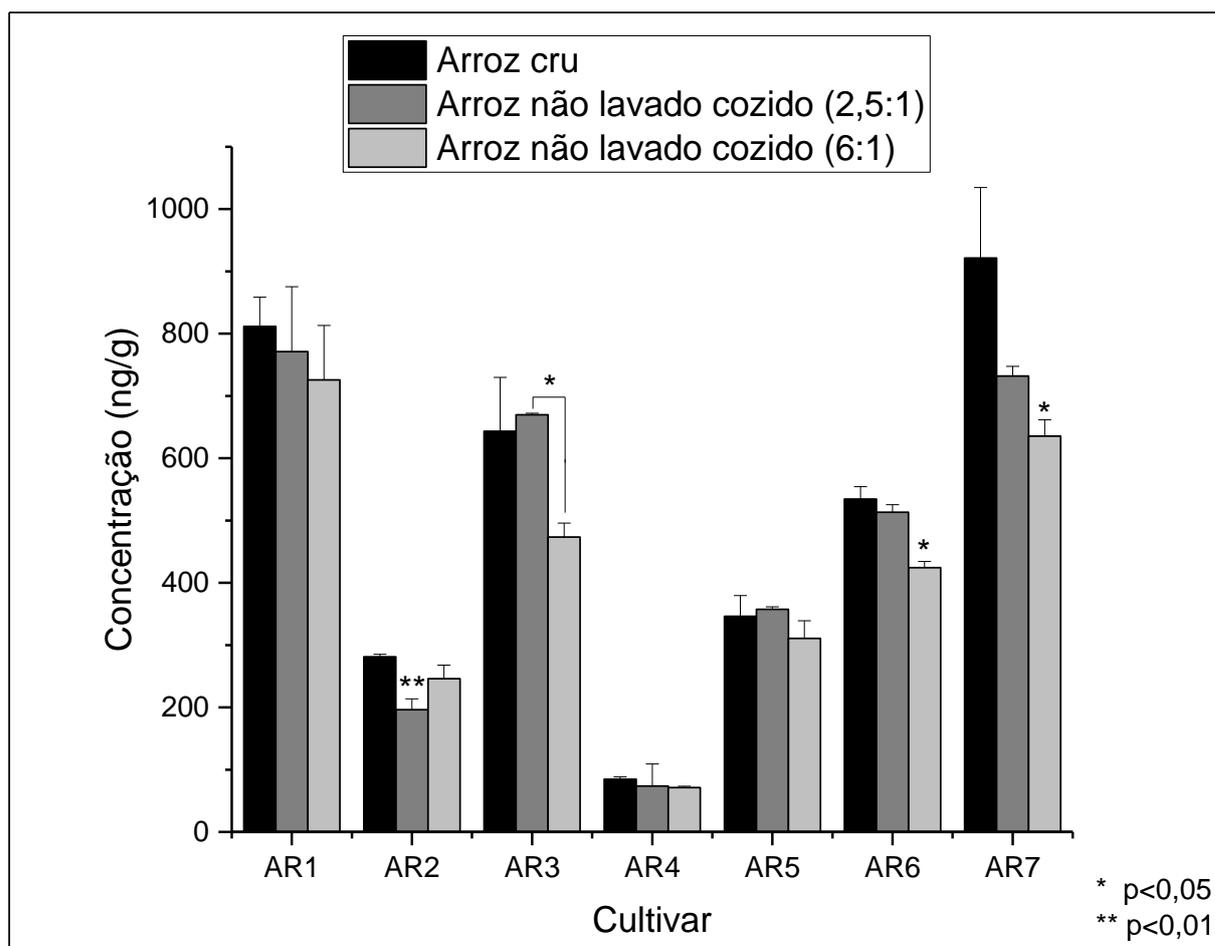


Figura 7. Influência do cozimento na perda de As.

Quando avaliado o efeito sinérgico da lavagem e do cozimento durante o preparo culinário (**Figura 8**), não houve diferença estatisticamente significativa para as cultivares AR 1, AR 3, AR 4, AR 5 e AR 6.

Em relação ao efeito sinérgico da lavagem e do cozimento sobre o AR 2, houve grande diferença significativa ($p<0,01$) do arroz lavado cozido (6:1) para o arroz integral cru. Daquele para o arroz lavado cozido (2,5:1) também teve diferença significativa ($p<0,05$).

Quanto ao AR 7, houve diferença significativa ($p<0,05$) do arroz lavado cozido (2,5:1) para o arroz integral cru.

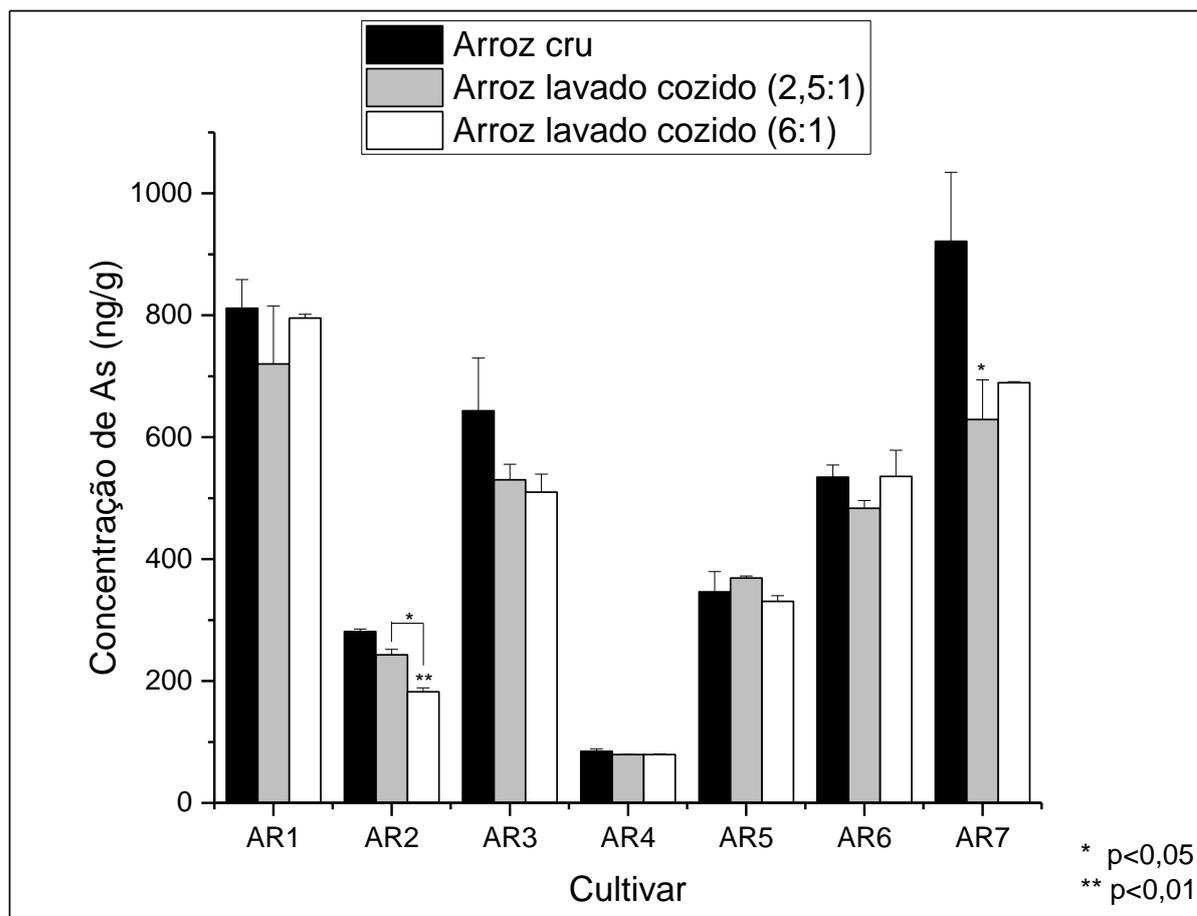


Figura 8. Efeito sinérgico da lavagem e cozimento.

KHAN e colaboradores (2010) avaliaram que, quando o arroz é cozido com água em excesso e esta é descartada, há uma diminuição significativa nas concentrações de As em relação aos preparados sem descartar a água ($p < 0,001$). Arroz cozido com água em excesso e, posteriormente descartada, teve significativamente menor concentração de As em relação ao arroz cru ($p = 0,002$).

No Brasil, não se tem a prática de cozinhar o arroz com quantidade de água em excesso e depois descartá-la. Por isso, não foi realizado neste estudo.

KHAN e colaboradores (2010) conseguiram avaliar também o comportamento do cádmio em relação ao preparo culinário e perceberam que esta prática não afeta a concentração deste elemento químico no arroz. Sendo assim, a mitigação de arsênio da cadeia alimentar pode ser compreendida através de diferentes tipos de métodos de cocção e mudando o comportamento das comunidades através da sensibilização do público.

5.5 Panorama geral da influência do preparo culinário (lavagem e cozimento)

Avaliando as diferentes formas do preparo culinário em relação a cada cultivar (**Figura 9**), não houve diferença significativa do preparo para o arroz integral cru nas cultivares AR 1, AR 4 e AR 5.

A cultivar AR 2 teve diferença significativa ($p < 0,01$) na perda de As tanto no arroz não lavado cozido (2,5:1) e no arroz lavado cozido (6:1) em relação ao arroz integral cru. Na cultivar AR 7, houve diferença significativa ($p < 0,05$) na perda de As no arroz lavado cozido (2,5:1) e no arroz não lavado cozido (6:1) em relação ao arroz cru. Nestas duas cultivares não foi possível concluir qual a etapa do preparo culinário foi mais eficiente, porém pode-se concluir que o preparo é válido na eliminação do arsênio.

Em relação ao AR 3, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre o arroz não lavado cozido (6:1) e o arroz não lavado cozido (2,5:1), demonstrando que em relação a essa cultivar, o interessante é cozinhar com maior proporção de água fervente. Assim como na cultivar AR 6, em que a proporção de água fervente:arroz durante o cozimento foi mandatória na perda do As.

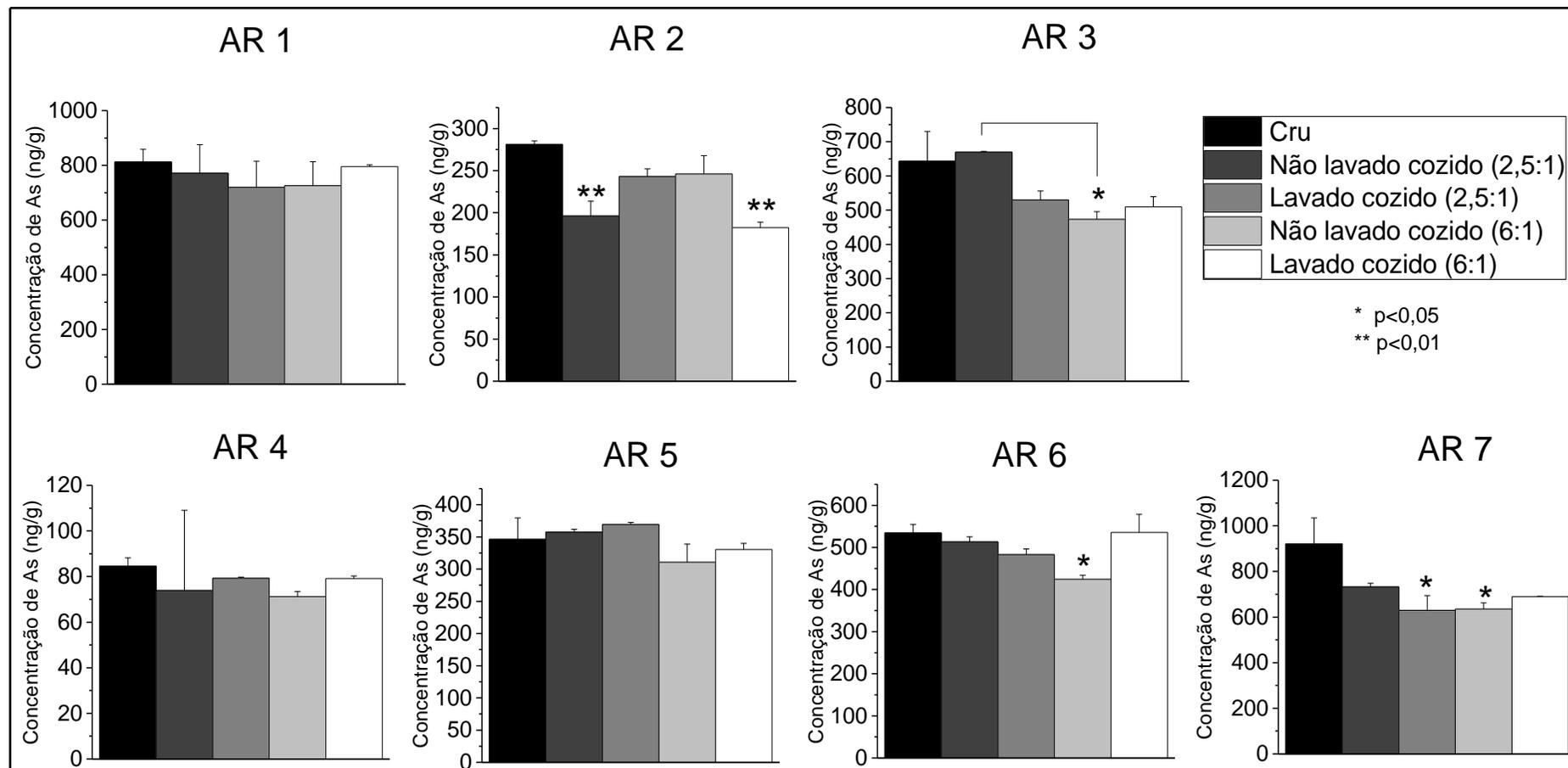


Figura 9. Cultivares estudadas e o comportamento de cada uma delas em relação à concentração de As no preparo culinário (lavagem e cozimento).

5.6 Estimativa da ingestão diária

A estimativa da ingestão diária foi definida a partir do hábito da população brasileira em lavar e cozinhar o arroz na proporção água fervente:arroz (2,5:1). Segundo o PTDI (FAO/WHO, 2000), considerando uma pessoa de 70 kg, é permitido a ingestão de 150 $\mu\text{g dia}^{-1}$ de arsênio.

A aquisição alimentar domiciliar *per capita* anual para o arroz não especificado é de 11,89 kg segundo o POF 2008-2009 (IBGE, 2011a), o que corresponde a um consumo médio de 33,03 g dia^{-1} .

Considerando a cultivar de menor e a de maior concentração de As (**Tabela 8**), o intervalo é de 2,62 a 23,79 $\mu\text{g dia}^{-1}$ de As, correspondendo de 1,75 a 15,86% do PTDI, corroborando os resultados encontrados por BATISTA e colaboradores (2011), porém o consumo de arroz daquele para este estudo praticamente reduziu pela metade e manteve a ingestão diária de As, pois naquele estudo usou-se a POF 2002-2003 e neste a POF 2008-2009.

Tabela 8. Contribuição do arroz para a IDA de As considerando o arroz lavado cozido (2,5:1).

Sigla	Concentração de As (ng g^{-1})	Ingestão diária ($\mu\text{g dia}^{-1}$)	% do PTDI
AR 1	720,25	23,79	15,68
AR 2	243,08	8,03	5,35
AR 3	530,08	17,51	11,67
AR 4	79,31	2,62	1,75
AR 5	369,09	12,19	8,13
AR 6	483,34	15,96	10,64
AR 7	629,06	20,77	13,85

PTDI = 150 $\mu\text{g dia}^{-1}$ de arsênio

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O arroz é um alimento de primeira necessidade no Brasil. Requer bastante atenção em relação ao cultivo irrigado por ter maior absorção de arsênio pela planta e este ser um elemento químico tóxico carcinogênico para humanos.

Em relação ao cádmio, não foi possível quantificá-lo durante o preparo culinário devido à baixa concentração nas amostras analisadas. Isso porque são amostras oriundas do cultivo irrigado, que tem como características baixa absorção de Cd pela planta.

A cultivar AB 10101 (AR 4), apesar de estar sendo desenvolvida pela Embrapa e CIRAD e ainda não ter proteção de cultivar, foi considerado o arroz mais seguro devido à baixa concentração de arsênio nos grãos integrais crus. Além disso, teve uma perda considerável durante o preparo culinário.

As cultivares BR Irga 409 (AR 5) e BRS Sinuelo CL (AR 2) apesar de terem uma alta concentração de As no arroz integral cru, foram as cultivares que tiveram maior influência da lavagem e do cozimento, respectivamente, na perda do elemento químico.

De modo geral, considera-se que o preparo culinário é eficiente na mitigação do As, porém se faz necessária a análise de um número maior de amostras ou diferentes tipos de preparos para se ter resultados mais claros de qual etapa é mais eficiente, se a lavagem ou se o cozimento. Cada cultivar teve uma resposta diferente, não sendo possível chegar a uma conclusão.

A análise do grão cru é utilizada para o controle de qualidade, como é determinado pelo *Codex Alimentarius* e Anvisa, e para a estimativa da ingestão diária. No entanto, não representa o que realmente é absorvido pelo indivíduo, já que se tem o hábito de lavar e cozinhar o arroz, diminuindo as concentrações dos elementos químicos.

Em geral, para garantir a segurança alimentar do arroz consumido no Brasil com relação ao arsênio, considerando as cultivares que são comercializadas, é recomendável lavar e cozinhar o arroz com uma maior proporção de água fervente:arroz, pois nem sempre a informação da cultivar chega ao consumidor final.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATISTA, B. L.; SOUZA, J. M. O.; SOUZA, S. S.; JUNIOR, F. B. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, p. 342-348, 2011.

BRASIL. Instrução Normativa nº 6, de 16 de fevereiro de 2009. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. 2009.

BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada nº 24, de 29 de agosto de 2013. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. 2013.

BRASIL. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. 2003.

BRASIL. Segurança e qualidade de alimentos de origem vegetal produzidos no Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/ACS, 2010.

BRUNTON, L. L.; CHABNER, B. A.; KNOLLMANN, B. J. As bases farmacológicas da terapêutica de Goodman & Gilman. Porto Alegre: **AMGH**, 2012.

CARVALHO, C. et al. Anuário brasileiro do arroz. Santa Cruz do Sul: **Editora Gazeta Santa Cruz**, 2014.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed. Rome: CODEX STAN 193, 1995.

EMBRAPA. Arroz irrigado no sul do Brasil. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Clima Temperado. Brasília, 2004.

EMBRAPA. Arroz. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/Abertura.html>. Acesso em: 18 de abril de 2015a.

EMBRAPA. BRS Sinuelo CL: cultivar de arroz irrigado para o Sistema Clearfield®. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Clima Temperado. 2011. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/37646/1/BRS-Sinuelo-CL-cultivar-de-arroz-irrigado-para-o-sistema-clearfield.pdf>. Acesso em: 01 de maio de 2015b.

EMBRAPA. Catálogo de cultivares de arroz. 2014.

EMBRAPA. Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Clima Temperado. Sistemas de produção, v. 3. 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/index.htm>. Acesso em: 13 de março de 2015c.

FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants; Fifty-third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA); WHO technical report series 896: Geneva, 2000.

FAVANO, A. Elementos traço na nutrição e saúde humanas. São Paulo: **Roca**, 1998.

GILBERT, S. G. A small dose of toxicology: the health effects of common chemicals. **Healthy World Press**, ed. 2, 2012.

HU, P.; LI, Z.; YUAN, C.; OUYANG, Y.; ZHOU, L.; HUANG, J.; HUANG, Y.; LUO, Y.; CHRISTIE, P.; WU, L. Effect of water management on cadmium and arsenic accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) with different metal accumulation capacities. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, p. 916–924, 2013.

IBGE. Aquisição Alimentar Domiciliar per Capita Anual, por Grandes Regiões, Segundo os Produtos, Período 2008-2009. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Trabalho e Rendimento, Pesquisa de Orçamentos Familiares. Rio de Janeiro: **IBGE**, 2011a.

IBGE. Energia, macronutrientes e fibra na composição de alimentos por 100 gramas de parte comestível - período 2008-2009. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Trabalho e Rendimento, Pesquisa de Orçamentos Familiares. Rio de Janeiro: **IBGE**, 2011b.

IBGE. Prevalência de consumo alimentar segundo os alimentos - Brasil - Período 2008-2009. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Trabalho e Rendimento, Pesquisa de Orçamentos Familiares. Rio de Janeiro: **IBGE**, 2011c.

ITO, H.; IIMURA, K. The absorption and translocation of cadmium in rice plants and its influence on their growth, in comparison with zinc: Studies on heavy metal pollution of soils (Part 1). **Bulletin of the Hokuriku National Agricultural Experiment Station**, v. 19, p. 71–139, 1976.

JOSAPAR. *In* Terra de arroz. Disponível em: http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradearroz/grao/gr_divisao.htm. Acesso em: 25 abr 2015.

KHAN, S. I.; AHMED, A. K. M.; YUNUS, M.; RAHMAN, M.; HORE, S. K.; VAHTER, M.; WAHED, M. A. Arsenic and Cadmium in Food-chain in Bangladesh – An Exploratory Study. **Journal of health, population, and nutrition**, v. 28, n. 6, p. 578-584.

KLAASSEN, C. D. **Casarett and Doull's - Toxicology: the basic science of poisons**. Ed. 7, 2008.

KOBAYASHI, J. Pollution by cadmium and the *itai-itai* disease in Japan. *In* **Toxicity of Heavy Metals in the Environment** Ed. **Marcel Dekker**: New York, p. 199-260, 1978.

LIU, W. J.; ZHU, Y. G.; HU, Y.; WILLIAMS, P. N.; GAULT, A. G.; MEHARG, A. A.; CHARNOCK, J. M.; SMITH, F. A. Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza sativa* L.). **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 5730-5736, 2006.

MA, J. F.; YAMAJI, N.; MITANI, N.; XU, X. Y.; SU, Y. H.; MCGRAPH, S. P.; ZHAO, F. J. Transporters of arsenite in rice and their role in As accumulation in rice grain. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, p. 9931-9935, 2008.

MAPA. Cultivares protegidas. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/registros-autorizacoes/protecao-cultivares/cultivares-protegidas>. Acesso em: 15 de março de 2015.

MARAFANTE, E.; VAHTER, M.; DENCKER, L. Metabolism of arsenocholine in mice, rats and rabbits. **The Science of the total environment**, v. 34, p. 223-240, 1984.

NARDI, E.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINTPIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S. S.; JUNIOR, F. B. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. **Food Chemistry**, v. 112, p. 727-232, 2009.

NOGUEIRA, T. A. R. Disponibilidade de Cd em latossolos e sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão. Tese de doutorado da Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2012.

NORTON, G. J., DUAN, G. L., DASGUPTA, T., ISLAM, M. R., LEI, M., ZHU, Y. G., et al. Environmental and genetic control of arsenic accumulation and speciation in rice grain: Comparing a range of common cultivars grown in contaminated sites across Bangladesh, China, and India. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 8381-8386, 2009.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. Fundamentos de Toxicologia. São Paulo: **Editora Atheneu**, 3ª ed., 2008.

POLETTI, J. Quantificação de elementos-traços em arroz. Trabalho de conclusão de curso, IQ UFRGS, Porto Alegre, 2012.

RAAB, A.; BASKARAN, C.; FELDMANN, J.; MEHARG, A. A. Cooking rice in a high water to rice ratio reduces inorganic arsenic content. **Journal of Environmental Monitoring**, v.11, p. 41-44, 2009.

SEBRAE. Boletim: Rizicultura, 2014.

SILVA, M. L. de S.; et al. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesquisa agropecuária brasileira**. Brasília, v. 42, n. 4, p. 527-535, 2007.

SILVESTRE, A. M. Determinação direta de elementos potencialmente tóxicos em arroz por GF AAS: desenvolvimento de métodos e aplicações. Dissertação, IQ USP, São Paulo, 2013.

SINGH, B. R.; MCLAUGHLIN, M. J. Cadmium in soils and plants: summary and research perspective. *In* **Cadmium in Soils and Plants. Kluwer Academic Publishing**, p. 257-267, 1999.

SOSBAI. Arroz irrigado: recomendações da pesquisa para o sul do Brasil. Itajaí: SOSBAI, Reunião Técnica da Cultura do Arroz Irrigado, 2012.

SOUZA, J. M. O.; CARNEIRO, M. F. H.; PAULELLI, A. C. C.; et al. Arsênio e arroz: toxicidade, metabolismo e segurança alimentar. **Química Nova**, v. XY, n. 00, 2014.

VAHTER, M.; MARAFANTE, E.; DENCKER, L. Metabolism of arsenobetaine in mice, rats and rabbits. **The Science of the total environment**, v. 30, p. 197-211, 1983.

VERBRUGGEN, N; HERMANS, C; SCHAT, H. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. **Current opinion in Plant Biology**, v. 12, p. 364-372, 2009.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. Santa Maria: **Ciência Rural**, v.38, n.4, p.1184-1192, 2008.

XU, X. Y.; MCGRATH, S. P.; MEHARG, A. A.; ZHAO, F. J. Growing Rice Aerobically Markedly Decreases Arsenic Accumulation. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 5574-5579, 2008.

YAN, Y. F.; CHOI, D. H.; KIM, D. S.; LEE, B. W. Genotypic variation of cadmium accumulation and distribution in rice. **Journal of crop science and biotechnology**, v. 13, p. 69–73, 2010.

YU, H.; WANG, J. L.; FANG, W.; YUAN, J. G.; YANG, Z. Y. Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice. **The Science of the total environment**, v. 370, p. 302–309, 2006.

ZHANG, L.; DUAN, G. L. Genotypic difference in arsenic and cadmium accumulation by rice seedlings grown in hydroponics. **Journal of plant nutrition**, v. 31, p. 2168–2182, 2008.