

AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM ALGAS MARINHAS COMESTÍVEIS E EM SEUS DERIVADOS USADOS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

C. R. Albuquerque, V. A. Maihara, P. S. C. Silva

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

calbuuquerque@gmail.com

RESUMO

As algas marinhas comestíveis podem ser consideradas como alimento funcional e contribuem para as necessidades nutricionais humanas, sendo benéficas para a saúde humana. As algas podem ser utilizadas como bioindicadoras de contaminação ambiental, pois possuem alta capacidade de absorver e armazenar determinados elementos potencialmente tóxicos como o As. Neste estudo, os elementos As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, e Zn foram determinados pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) em 21 amostras de algas marinhas comestíveis de quatro espécies *Porphyra umbilicalis* (Nori), *Hijikia fusiforme* (Hijiki), *Laminaria sp* (Kombu). e *Undaria pinnatifida* (Wakame) e

em 3 derivados de algas (agar, carragenana e alginato de sódio). Foi possível verificar que as algas são excelentes fontes de elementos essenciais como Ca, Cr, Fe e Zn. O grupo de algas marrons (Hijiki, Kombu e Wakame) apresentaram altas concentrações de As, principalmente a espécie *Hijikia Fulsiforme*, o que chama a atenção uma vez que arsênio é um elemento tóxico e o consumo do mesmo pode acarretar problemas graves à saúde. Os derivados apresentaram concentrações menores para a maioria dos elementos exceto para Ca.

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, há muitas décadas, as algas marinhas fazem parte da dieta da população asiática, como Japão, China e Coreia. Com o passar do tempo, principalmente com o processo de migração para os países do ocidente no início do século XX, houve uma grande influência da cultura oriental sobre diferentes países [1]. No Brasil não foi diferente, cada vez mais os costumes orientais vêm se destacando na realidade do país, principalmente para a gastronomia, que consequentemente proporcionou um aumento considerável de restaurantes orientais.

As algas são excelentes fontes de minerais e podem apresentar valores mais altos em relação a plantas vasculares e animais terrestres [2], pois absorvem substâncias inorgânicas do ambiente e as armazenam [3,4].

As algas também são usadas como bioindicadoras de contaminação ambiental devido às suas características morfológicas e fisiológicas, pois possuem alta capacidade de absorver e armazenar certos elementos potencialmente tóxicos [5,6]. O grupo de algas marrons, como *Hijikia fusiforme* (Hijiki), *Undaria pinnatifida* (Wakame) e *Laminaria sp.* (Kombu), tem maior capacidade de armazenar As em relação ao grupo de algas vermelhas (*Porphyra umbilicalis* (Nori)) [7].

As algas vermelhas da espécie são as mais utilizadas comercialmente na alimentação humana e animal, na extração de ágar (fabricação de gomas, laxantes, meio de cultura para bactérias), na extração de carragenana (uso em laticínios, na fabricação de geleias e geleias), como espessante em sopas, molhos e como substituto não calórico de amido e gordura) [8].

Em muitos países, as indústrias alimentícias empregam uma ampla gama de derivados de algas, que contêm altos níveis de fibra, ácidos graxos, polissacarídeos poliinsaturados, minerais, vitaminas e antioxidantes. As algas e seus derivados também têm impacto econômico em vários setores, como aquicultura, indústria farmacêutica, biomedicina, medicina veterinária, indústria de cosméticos e saúde pública [9,10].

O objetivo deste estudo foi determinar a concentração de elementos essenciais e tóxicos como As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, e Zn nas espécies de algas marinhas comestíveis e seus derivados pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons (INAA), e verificar se os níveis encontrados estão de acordo com os limites recomendados para a saúde humana.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1 Preparação das amostras de algas e seus derivados

Vinte e quatro amostras de quatro espécies de algas comestíveis e seus derivados foram adquiridas em centros comerciais da cidade de São Paulo. Todas as amostras de algas comestíveis foram importadas de quatro países diferentes. As amostras foram trituradas e homogeneizadas usando um liquidificador doméstico, equipado com lâmina de titânio, até obter uma consistência de pó. A Tabela 1 mostra as diferentes espécies de algas (com seu nome comercial), suas origens e o número de cada espécie adquirida.

Tabela 1 – Resultados de concentrações e desvios padrão obtidos por INAA de longa duração na base seca

Espécie	Origem	As (µg/kg)*	Br (mg/kg)*	Ca (mg/kg)*	Co (µg/kg)*	Cr (µg/kg)*	Fe (mg/kg)*	Zn (mg/kg)*
<i>Porphyra umbilicals (Nori)</i>	China	21,5±2,6	55±6	2159±184	0,199±0,030	0,581±0,084	202±28	26,0±0,4
	Coreia I	18,5±1,7	37±3	1817±333	0,154±0,003	0,299±0,164	206±25	28±3
	Coreia II	26,7±0,3	53±2	2736±56	0,229±0,030	0,0014±0,0003	213±20	33±5
	Japão I	13,1±1,3	155±9	2320±261	0,106±0,057	0,304±0,144	49±3	26±4
	Japão II	21,6±1,1	320±41	5669±293	0,139±0,018	0,0016±0,0002	393±46	124±0,5
	EUA	18,6±1,1	89±3	3118±320	0,258±0,082	0,292±0,058	201±21	27±2
<i>Hijikia fusiforme (Hijiki)</i>	Japão I	69±8	192±3	14636±899	0,103±0,037	0,276±0,150	58±4	38±2
	Japão II	86±3	138±10	16531±224	0,444±0,027	4,7±1,3	997106	65±7
	China I	75±6	165±3	15326±2444	0,427±0,023	2,52±0,44	870±134	16±2
	ChinaII	78 ±11	130±2	12659±791	0,239±0,015b	4,63±0,39	468±2	24±1
	Coreia	145±6	181±23	19363±1222	0,398±0,027	1,51±0,2	541±53	26±2
	Japão I	56,7±4,6	189±6	9902±6196	0,085±0,005	0,123±0,003	37±3	19±2
<i>Laminaria sp (Kombu)</i>	Japão II	60,5±2,8	138±10	10089±200	0,118±0,009	2,7±0,4#	64±10	21±2
	China I	81,3±7,2	158±14	6879±428	0,052±0,005	0,16±0,02#	40,7±0,7	11±1
	China II	129 ±5	131±2	5461±452	0,018±0,007	0,116±0,009#	59,5±0,6	25±3
	Coreia	56,7±0,6	175±24	13316±1217	0,059±0,002	0,196±0,089	58±3	58±18
	Coreia	80,2±3,0	195±11	14659±627	0,392±0,102	1,91±0,04	562±23	33±1
	Coreia II	47,8±4,7	341±23	9927±383	0,119±0,006	0,67±0,22	135±3	41±3
<i>Undaria pinnatifida (Wakame)</i>	China I	30,0±2,0	166±11	6374±751	0,212±0,014	0,637±0,041	248±14	38±5
	China II	40,2±4,9	382±18	13018±777	0,189±0,006	0,855±0,066	256±24	73±3
	China III	38,4±1,8	115±2	9448±315	0,178±0,026	0,823±0,036	198±9	76±4
	Brasil	169±25	6,6±0,2	808±27	0,082±0,005	0,86±0,11	157±7	4,4±0,1
<i>Agar</i>	Brasil	190±5	10±1	837±23	0,066±0,001	0,90±0,26	106±10	4,2±0,4
	Brasil	157±9	7,2±0,1	2241±127	0,343±0,011	0,54±0,10	42±3	2,9±0,1
	China	211±15	6,71±0,15	938±62	0,076±0,001	0,45±0,01	18±2	2,1±0,2
<i>Carragenana</i>		921±116	145±16	28233±795	1,07±0,11	2,93±0,17	134±4	8,2±0,7

2.2 Análise de Ativação com Nêutrons (INAA)

As amostras de algas e seus derivados, materiais de referência certificados e os padrões pipetados foram irradiados por 8 horas em fluxos da ordem de $4,5$ a $5,0 \times 10^{12}$ $n\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Após tempos de decaimento que variaram de 5 a 15 dias foram identificados os seguintes radioisótopos: ^{76}As , ^{82}Br , ^{46}Ca , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{65}Zn .

As medições de raios gama foram realizadas usando um detector GC2018 Canberra HPG acoplado a um analisador multicanal Canberra DSA-1000. Os espectros de raios gama foram coletados e processados usando um software de espectroscopia Canberra Genie 2000 versão 3.1. Os cálculos das concentrações conteúdo dos elementos foram realizados em uma planilha do Microsoft Excel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Validação do Método Analítico

A validação do método aplicado foi verificada por meio de análise de materiais de referência certificados, sendo eles Mixed Polish Herb (MPH-2 do Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT) e o material de referência IAEA-413 Algae). Os resultados mostraram erros relativos menores que 13% e desvios padrão relativos abaixo de 10%, como mostra as Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Espécies de algas e derivados, países de origem e quantidades adquiridas

Algas marinhas e Derivados	Origem	Número de amostras
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	China	1
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	Coreia	2
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	Japão	2
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	EUA	1
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	Japão	2
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	China	2
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	Coreia	1
<i>Undaria pinnatifida</i> (Wakame)	China	3
<i>Undaria pinnatifida</i> (Wakame)	Coreia	2
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	Coreia	1
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	Japão	2
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	China	2
Ágar	Brasil	3
Alginato de Sódio	China	1
Carragenana		1

Tabela 3 – Resultados obtidos para o material de referência Mixed Polished Herbs (MPH-2) por INAA

ELEMENTO	Média ± DP ^a	DEP REL%	ER %	VALOR CERTIFICADO
As µg/kg	215 ± 26	12	13	191 ± 23
Br mg/kg	7,71 ± 0,84	11	0,03	7,71 ± 0,61
Ca mg/kg	12122 ± 1101	9,1	12	10800 ± 700
Co mg/kg	233 ± 14	6,0	11	210 ± 25
Cr mg/kg	1,79 ± 0,27	15	6,0	1,69 ± 0,13
Fe mg/kg	504 ± 52	10	-	432b
Zn mg/kg	35 ± 3	8,6	4,5	33,5 ± 2,1

a: média e desvio padrão de 5 determinações b: valor informativo

3.2 Resultados dos Elementos Essenciais e Tóxicos nas Amostras de Algas Marinhas e Seus Derivados

Vinte e uma amostras de quatro espécies diferentes de algas comestíveis e três amostras de derivados de algas marinhas comestíveis foram analisadas por INAA de longa duração. Na Tabela 4 são apresentados os resultados médios para os elementos essenciais nas algas, obtidas após determinações em triplicatas. Todos os resultados apresentados estão relacionados ao peso seco das amostras.

Tabela 4 – Resultados obtidos para o material de referência IAEA- 413 Algae

ELEMENTOS	VALOR OBTIDO Ma ± DP (mg/kg)	DEP REL %	ER%	VALOR CERTIFICADO (mg/kg)
As	113,7 ± 8,1	7,1	10	127 ± 6,6
Br	1,89 ± 0,16	8,6	-	-
Ca	3162 ± 240	7,5	0,6	3143 ± 112
Co	4,06 ± 0,17	4,1	4,3	4,24 ± 0,25
Cr	333 ± 22	6,6	12	377 ± 14
Fe	1305 ± 47	3,6	4,8	1370 ± 39
Zn	161,5 ± 9,6	5,9	4,4	169 ± 3,3

^a: média e desvio padrão de 5 determinações

Foi possível observar a grande variabilidade entre as espécies de algas marinhas em relação ao seu conteúdo. *Porphyra umbilicalis* apresentou baixas concentrações de As e Ca em relação às espécies *Hijikia fusiforme* e *Laminaria sp.*

No entanto, a espécie *Porphyra umbilicalis* apresentou níveis maiores de Co em relação às outras espécies analisadas. *Hijikia fusiforme* apresentou as maiores concentrações para todos os outros elementos, porém nos chama a atenção os altos teores de As, que é considerado tóxico. Foi possível verificar também, dentro dessa mesma espécie, que o fator origem não interfere, pois apresentam níveis semelhantes dos elementos As e Ca.

As algas comestíveis, apesar de apresentarem elevadas concentrações de alguns elementos essenciais, não representam uma boa fonte desses elementos uma vez que o consumo de algas é muito baixo pela população brasileira. O elemento tóxico As não representa risco à saúde, pois o valor de ingestão dietética tolerável para As foi estabelecida como sendo de 2 a 7 µg/kg de peso corpóreo/dia a partir de um consumo diário de 3,3g. Considerando um adulto de 70 kg, o valor limite corresponde à ingestão tolerável de 140 a 490 µg/dia, valor muito superior aos obtidos para o consumo de algas.

4. CONCLUSÃO

A INAA provou ser útil para determinação dos elementos essenciais e tóxico nas algas. As espécies analisadas mostraram-se seguras em relação ao As devido ao baixo consumo de algas pela população ocidental. Para os elementos essenciais Ca, Fe, Cr e Zn, as algas podem ser consideradas uma boa fonte desses elementos, porém o consumo deve ser maior, para assim alcançar os níveis recomendados pela legislação para esses elementos. Foi possível concluir que as concentrações dos elementos podem variar entre espécies e dentro de uma mesma espécie, dentro do mesmo local de origem, pois as algas são bem sensíveis às mudanças do ambiente o que pode interferir na absorção dos elementos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Energia e Pesquisa Nuclear (IPEN / CNEN) e ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

1. JACOB, M.; BRITO, N. Suplementação de iodo na gravidez: qual a importância? *Rev. Port. saúde pública*, v. 3, n.1, p. 107-119, 2015.
2. RUPÉREZ, P. Mineral content of edible marine seaweeds. *Food Chem.*, v. 79, n.1, p. 23-26, 2002.

3. COFRADES, S. *et al.* Nutritional and antioxidant properties of different brown and red Spanish edible seaweeds. *Food Sci. Technol. Int.*, v. 16, n. 5, p. 361-370, 2010.
4. BOCANEGRA, A.; NIETO, A.; BLAS, B.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J. Diets containing a high percentage of Nori or Kombu algae are well-accepted and efficiently utilised by growing rats but induce different degrees of histological changes in the liver and bowel. *Food Chem. Toxicol.*, v. 41, n. 11, p. 1473-1480, 2003.
5. DAWCZYNSKI, C.; SCHÄFER, U.; LEITERER, M.; JAHREIS, G. Nutritional and toxicological importance of macro, trace, and ultra-trace elements in algae food products. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, n. 25, p. 1047010475, 2007.
6. RÓDENAS DE LA ROCHA, S.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; GÓMEZ-JUARISTI, M.; MARÍN, M. T. L. Trace elements determination in edible seaweeds by an optimized and validated ICP- MS method. *J. Food Compos. Anal.*, v. 22, n. 4, p. 330-336, 2009.
7. BESADA, V.; ANDRADE, J. M.; SCHULTZE, F.; GONZÁLEZ, J. J. Heavy metals in edible seaweeds commercialised for human consumption. *J. Mar. Syst.*, v. 75, n. 1-2, p. 305-313, 2009.
8. VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. D. C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, p. 139-145, 2004.
9. MARINHO-SORIANO, E.; MOREIRA, W. S. C.; Carneiro, M. A. A. Some aspects of the growth of *Gracilaria birdiae* (*Gracilariales*, *Rhodophyta*) in an estuary in northeast Brazil. *Aquac. Int.*, v. 14, p. 327-336, 2006.
10. MOTA, N. S.; VILAS, T.; FIGUEIREDO, B.; APARECIDA, B.; MACHADO, S. Macroalgas marinhas comestíveis: tendências tecnológicas. *Cad. Prospecção*, v. 7, n. 2, p. 118-129, 2014.