

# ESTUDO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) EM CALDOS DE CANA COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE CAMPINAS-SP

MILTON BERTOLANI NETO<sup>1</sup>; SILVIA A. V. TFOUNI<sup>2</sup>; INGRID S. D. LOREDO<sup>3</sup>; NATALI G. DE SOUZA<sup>3</sup>; FERNANDA M. LEME<sup>3</sup>; REGINA P. Z. FURLANI<sup>3</sup>

Nº 0801035

## Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são formados a partir da combustão incompleta de material orgânico e alguns são considerados potencialmente carcinogênicos. Grande parte da cana colhida durante a safra é queimada, o que pode resultar na presença de HPAs na cana e seus derivados. No presente estudo foram analisadas 40 amostras de caldo de cana coletadas nos períodos de safra e entressafra quanto à presença de 4 HPAs. As análises foram feitas por HPLC com detecção por fluorescência. Entre as amostras, 50% das coletadas na entressafra e 65% das coletadas na safra tiveram HPAs detectados, sendo que a somatória variou de 0,008 a 0,033 µg/kg e 0,019 a 0,126 µg/kg, respectivamente. Foi verificada uma maior incidência e níveis de concentração dos compostos nos caldos coletados durante a safra da cana, evidenciando a prática de queima dos canaviais como fonte de HPAs no caldo de cana.

## Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are environment contaminants formed during incomplete combustion of organic matter and many of them are considered carcinogenic. At harvest, sugar cane crops are usually burnt to facilitate manual harvest and this practice can be an important source of PAHs emission. In the present study, 40 samples of sugar cane juice were collected in the periods between harvests and at harvest time. Analyses were carried out by HPLC with fluorescence detection. Among the samples, 50% of the ones collected between harvests and 65% of the ones collected during harvest presented PAHs levels above the detection limits, with summed levels ranging from 0.008 to 0.033 µg/kg and

---

<sup>1</sup> Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ milton\_bertolani@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Orientador: Pesquisador, CCQA/ITAL, Campinas-SP

<sup>3</sup> Colaborador: CCQA/ITAL, Campinas-SP

0.019 to 0.126 µg/kg, respectively. Although, in general, PAHs levels are relatively low, they are more representative in cane juice from the harvest period, indicating that the practice of burning sugar cane before harvest may result in the presence of PAHs in cane juice.

## **Introdução**

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são formados durante a combustão incompleta de material orgânico. O JECFA (Comitê Conjunto FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares) durante sua 64<sup>a</sup> reunião, realizada em 2005, avaliou o grupo dos HPAs e concluiu que 13 desses compostos são carcinogênicos e genotóxicos (WHO, 2005).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. No Estado de São Paulo o período de safra vai de maio a novembro, nesse período a queima dos canaviais é utilizada como recurso durante a colheita. Essa prática introduz partículas de palhiço queimado na atmosfera, assim como inúmeros compostos potencialmente tóxicos, entre eles os HPAs. Estes compostos podem contaminar a cana-de-açúcar e, conseqüentemente, os produtos obtidos de seu processamento. Diversos estudos associam a queima da cana com a formação de HPAs (SANTOS *et al.*, 2002; GODOI *et al.*, 2004; SERRA *et al.*, 1995; TFOUNI *et al.*, 2007). O caldo de cana, ou garapa, é uma bebida popularmente conhecida e apreciada, sendo comercializada por vendedores ambulantes que fazem a extração do caldo com o uso de moendas. O panorama atual no país indica um possível aumento no consumo e na oferta de caldo de cana e é importante garantir a qualidade desse produto de modo a assegurar a segurança do consumidor.

Os objetivos do presente estudo foram analisar amostras de caldo de cana quanto à presença de quatro HPAs: benzo(a)antraceno (B(a)A), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F) e benzo(a)pireno (B(a)P). Através dos resultados gerados pretendeu-se elucidar se as variações sazonais e a prática de queima dos canaviais influenciam os níveis de contaminação do caldo de cana por HPAs.

## **Material e Métodos**

*Amostras:* Foram analisadas 40 amostras de caldo de cana-de-açúcar disponíveis comercialmente na cidade de Campinas, SP. As amostras foram coletadas em diferentes regiões da cidade, totalizando 20 pontos de coleta distintos. As coletas foram realizadas em

duas épocas do ano de 2007, março/abril e setembro/outubro, de modo a abranger tanto o período de entressafra quanto o de safra da cana.

*Extração e limpeza:* O método analítico envolveu dissolução da matriz em solução de dimetilformamida-água (9:1, v/v), extração com cicloexano e limpeza em coluna de sílica gel.

*Análise cromatográfica:* A técnica empregada para análise foi à cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência. Para a separação dos compostos foi empregada uma coluna C18 e fase móvel composta por acetonitrila-água (75:25, v/v) com um fluxo de 1 mL/min e volume de injeção de 20 µL. A detecção foi feita em comprimento de onda de 290 nm (excitação) e 430 nm (emissão). A quantificação foi feita por padronização externa.

*Validação da metodologia analítica:* Para a construção da curva de calibração foram realizadas injeções em duplicata de soluções padrão dos 4 HPAs em acetonitrila com concentrações variando de 0,1 a 30 ng/mL. Foram realizados testes de recuperação onde amostras de caldo de cana foram fortificadas com soluções padrão de HPAs em 3 diferentes concentrações. Os níveis de HPAs adicionados foram de 0,3, 0,5, e 1,0 µg/kg. As análises foram feitas em cinco replicatas. A repetibilidade do método foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV) associado às medidas de cada HPA durante os testes de recuperação. Para o cálculo do LD foram feitas sete análises independentes de uma mesma amostra de caldo de cana fortificada com HPAs no nível de 0,05 µg/kg. O limite de detecção foi calculado a partir do desvio padrão do resultado dessas 7 determinações (INMETRO, 2007).

## **Resultados e discussão**

Os resultados referentes à validação da metodologia estão apresentados na Tabela 1. A metodologia utilizada se mostrou adequada para a análise de B(A)a, B(b)F, B(k)F e B(a)P em caldo de cana. O método foi linear na faixa de trabalho utilizada, os valores médios de recuperação obtidos ficaram entre 90,8% e 105,2%, com um coeficiente de variação máximo de 7,1%. O limite de detecção do método variou de 0,004 µg/kg (B(k)F) a 0,009 µg/kg (B(a)A).

A Tabela 2 apresenta os níveis dos HPAs estudados nas amostras analisadas. Como pode ser verificado os HPAs foram detectados em 50% das amostras da entressafra, com níveis variando de não detectado a 0,020 µg/kg. Entre as amostras coletadas no período de safra, os HPAs foram detectados em 65% das amostras analisadas, com níveis variando de não

detectado a 0,097 µg/kg. A somatória dos HPAs variou de 0,007 a 0,033 µg/kg (na entressafra) e 0,022 a 0,126 µg/kg (na safra).

**TABELA 1.** Limite de detecção (LD), recuperação (R) e coeficiente de variação (CV).

HPA	LD (µg/kg)	Nível de fortificação (µg/kg)	R (%)*	CV (%)
<b>B(a)A</b>	0,009	0,3	90,8	1,6
		0,5	103,3	3,8
		1,0	105,2	7,1
<b>B(b)F</b>	0,006	0,3	94,5	0,4
		0,5	96,7	3,2
		1,0	100,9	6,4
<b>B(k)F</b>	0,004	0,3	95,1	0,4
		0,5	95,5	2,4
		1,0	99,5	6,8
<b>B(a)P</b>	0,005	0,3	93,5	0,5
		0,5	96,3	2,5
		1,0	101,9	6,8

\*média de 5 determinações.

**TABELA 2.** Níveis de HPAs em amostras de caldos de cana coletadas em Campinas, SP.

HPA	Entressafra		Safra	
	n	Média* (faixa) (µg/kg)	n	Média* (faixa) (µg/kg)
<b>B(a)A</b>	1	0,010	12	0,034 (0,010 – 0,097)
<b>B(b)F</b>	10	0,011 (0,007 – 0,020)	9	0,020 (0,009 – 0,049)
<b>B(k)F</b>	1	0,006	1	0,007
<b>B(a)P</b>	2	0,007	9	0,011 (0,005 – 0,022)
<b>Σ HPAs</b>	10	0,013 (0,007 – 0,033)	13	0,053 (0,022 – 0,126)

n = número de amostras onde o HPA foi detectado (>LD da tabela 1).

\* média de n amostras (quando n=1 a média é o próprio valor).

A presença de HPAs no caldo de cana se dá provavelmente devido à contaminação ambiental, uma vez que os comerciantes utilizam a cana verde (sem queimar) para obtenção de garapa. Sendo assim, os compostos presentes na atmosfera devem se depositar na superfície da cana, sendo retidos na cera e, em sequência, transferidos ao caldo durante a moagem. Os resultados mostram maiores níveis de HPAs nas amostras coletadas no período de safra, assim como um maior número de amostras contaminadas. Dessa forma, os resultados encontrados indicam que a presença desses compostos na atmosfera é maior no período de safra, possibilitando assim uma correlação entre a queima dos canaviais e a emissão desses compostos. Estudos anteriores já relacionaram a

presença de HPAs em alimentos devido à contaminação ambiental, por deposição (CAMARGO e TOLEDO, 2003).

A legislação brasileira não estabelece limites máximos de HPAs em caldo de cana. Sendo que para água potável o limite é de 0,7 µg/L para o benzo(a)pireno (BRASIL, 2004). Ao se utilizar esse limite como base de comparação, verifica-se que os valores apresentados para B(a)P na tabela 2 podem ser considerados baixos.

Os níveis de HPAs encontrados no presente estudo estão abaixo daqueles encontrados por TFOUNI *et al.* (2007) que em caldo de cana verde relataram valores variando de 0,19 a 0,52 µg/kg, para a somatória dos 4 HPAs. Essa diferença pode ser devido ao fato de que TFOUNI *et al.* (2007) coletaram as amostras de caldo de cana em uma usina de açúcar, onde a cana não foi previamente limpa e lavada, ao contrário do que ocorre nos vendedores ambulantes de caldo de cana, que usualmente lavam a cana antes da moagem para obtenção do caldo.

Apesar de os níveis se apresentarem diferentes entre os dois estudos, pode-se verificar em ambos uma relação da queima dos canaviais com a presença e com maiores níveis de HPAs no caldo de cana.

## **Conclusão**

Os resultados obtidos nos testes de recuperação, linearidade e nos limites de detecção indicam que a metodologia é adequada e pode ser empregada para analisar quatro HPAs em caldo de cana-de-açúcar.

Os níveis de HPAs encontrados nas amostras analisadas podem ser considerados baixos quando comparados com o limite máximo de B(a)P permitido para a água. Entretanto foi verificada uma importante diferença entre os níveis de HPAs encontrados nas amostras coletadas na safra e na entressafra da cana-de-açúcar. Tais diferenças podem ser atribuídas à prática de queima da cana-de-açúcar que ocorre no período de safra. Apesar de não ser queimada, a cana-de-açúcar que é utilizada por vendedores ambulantes pode ter HPAs presentes devido à contaminação ambiental.

Adicionalmente, os procedimentos de limpeza e lavagem da cana empregados pelos vendedores antes da moagem aparentam ser eficazes na redução dos níveis de HPAs no caldo de cana a ser comercializado e consumido pela população.

### **Referências Bibliográficas**

BRASIL. *Portaria nº 518* de 25 de março de 2004.

CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*, 14 (1), 49-53, 2003.

GODOI, A.F.L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R.H.M.; ANDRADE, S.J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAECK, L.C.; GRIEKEN, R.V. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, 1027: 49-53, 2004.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos*. Revisão 2. Junho/2007.

SANTOS, C.Y.M.; AZEVEDO, D.A.; AQUINO NETO, F.R.A. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. *Atmospheric Environment*, 36 (18): 3009-3019, 2002.

SERRA, G.E.; PUPIN, A. M.; TOLEDO, M. C. F. Ensaios preliminares sobre a contaminação da cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29 (2): 134-137, 1995.

TFOUNI, S.A.V.; VITORINO, S.H.P.; TOLEDO, M.C.F. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27(1): 76-82, 2007.

WHO - World Health Organization. *Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*. Rome, 47p, 2005.

**Agradecimentos:** À FAPESP pelo auxílio à pesquisa e ao PIBIC/CNPq pela bolsa de iniciação científica.