



AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS FRITOS POR ÉSTERES DE 3-MONOCLOPROPANO-1,2-DIOL (3-MCPD)

Gabriela Ramiro **Scaranelo**¹; Andressa Caldeira **Augusti**²; Shirley Aparecida Garcia **Berbari**³; Ana Maria Rauen de Oliveira **Miguel**⁴; Adriana Pavesi **Arisseto**⁵

Nº 14201

RESUMO – Ésteres de 3-monocloropropano-1,2-diol (ésteres de 3-MCPD) são contaminantes formados durante o processamento de alimentos, cuja presença na dieta consiste em uma preocupação de saúde pública uma vez que a eventual hidrólise desses compostos pelas enzimas do sistema digestivo humano pode liberar o 3-MCPD, que é potencialmente tóxico. Altas concentrações desses ésteres vêm sendo reportadas em óleos e gorduras vegetais como resultado do processo de refino. Entretanto, informações sobre a contaminação de alimentos fritos ainda são limitadas. Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar o processo de fritura como potencial fonte de contaminação de alimentos por ésteres de 3-MCPD. Para isso, alimentos como banana, batata, mandioca, cebola, alho, polenta e bolinho de arroz foram fritos em diferentes tipos de óleos, contendo ou não ésteres de 3-MCPD, e analisadas por um método indireto baseado em transesterificação catalisada por ácido e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os resultados indicaram que o uso de óleo contendo altas concentrações de ésteres de 3-MCPD é uma importante fonte de contaminação de alimentos fritos por esses compostos. A concentração dos contaminantes no produto final mostrou boa correlação com a perda de umidade e a absorção de lipídeos ocorridas no processo de fritura. Adicionalmente, a contaminação de batata frita por ésteres de 3-MCPD foi influenciada pelos níveis dos compostos no meio de fritura e pelo cultivar.

Palavras-chaves: Cloropropanóis, fritura, óleos, contaminantes, segurança alimentar.

1 Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP; gabiscaranelo@gmail.com.

2 Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP.

3 Colaborador: Pesquisador, FRUTHOTEC/ITAL, Campinas-SP.

4 Colaborador: Pesquisador, CCQA/ITAL, Campinas-SP.

5 Orientador: Pesquisador, CCQA/ITAL, Campinas-SP; adriana.arisseto@ital.sp.gov.br.



ABSTRACT- *Fatty acid esters of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD esters) are food processing contaminants that represent a public health concern due to the possibility of these compounds undergoing hydrolysis by enzymes in the human gut and releasing free 3-MCPD, which is potentially toxic. High concentrations of these esters have been reported in vegetable oils and fats as a result of the refining process. However, information on the contamination of fried foods is still limited. Therefore, the objective of this study was to investigate the frying process as a potential source of contamination of foods by 3-MCPD esters. For that, foods such as banana, potato, cassava, onion, garlic, “polenta” and rice balls were fried in different types of oils, containing or not 3-MCPD esters, and analyzed by an indirect method based on acid transesterification and gas chromatography coupled to mass spectrometry. The results indicated that the use of oil containing high concentrations of 3-MCPD esters is an important source of contamination of fried foods by these compounds. The concentration of the contaminants in the final product showed good correlation with moisture loss and oil uptake occurred in the frying process. In addition, the contamination of French fries by 3-MCPD esters was influenced by the levels of the compounds found in the frying medium and by the potato cultivar.*

Key-words: Chloropropanols, frying, oils, contaminants, food safety.

1 INTRODUÇÃO

O 3-monocloropropano-1,2-diol (3-MCPD) é um conhecido contaminante químico pertencente ao grupo dos cloropropanóis que pode ser formado em alimentos processados e ingredientes alimentícios como resultado da reação entre lipídeos e cloreto sob altas temperaturas. Este contaminante tem sido encontrado tanto em sua forma livre quanto em sua forma esterificada com ácidos graxos, sendo estes últimos denominados ésteres de 3-MCPD (Velíšek et al., 2009). Estudos recentes têm demonstrado que ésteres de 3-MCPD podem estar presentes em concentrações significativamente superiores aos níveis encontrados para sua forma livre (Svejkovská et al., 2004), fato que levantou uma preocupação imediata em termos de segurança alimentar devido à possibilidade destes compostos serem hidrolisados pelas enzimas do sistema digestivo humano e representarem, assim, uma fonte de exposição até então não conhecida ao 3-



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

MCPD, o qual é potencialmente tóxico e possui uma ingestão diária máxima tolerável provisória (PMTDI) de 2 µg/kg de peso corpóreo (pc) (Williams et al., 2007; ILSI, 2009).

Óleos e gorduras vegetais, especialmente produtos derivados do fruto da palmeira oleaginosa *Elaeis guineenses* Jacq. (palma), têm apresentado as maiores concentrações de ésteres de 3-MCPD (Zelinková et al., 2006; Karsulinová et al., 2007). Como consequência, diversos alimentos que contêm estes ingredientes devido ao processo/formulação também têm apresentado altos níveis destes contaminantes, como já foi demonstrado para alimentos fritos (Svejkovská et al., 2004; Ilko et al., 2011). Entretanto, informações sobre a contaminação desses produtos durante a fritura ainda são limitadas. Dessa forma, este trabalho teve como objetivos avaliar as possíveis origens dos ésteres de 3-MCPD em alimentos fritos e verificar os fatores que possam estar envolvidos na contaminação de alimentos durante a fritura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

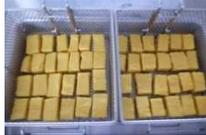
2.1 Material

Padrões: 1,2-dipalmitato-3-MCPD (PP-3-MCPD) e padrão interno 1,2-dipalmitato-3-MCPD-d5 (PP-3-MCPD-d5), com 98% de pureza (Toronto Research Chemicals). *Solventes e reagentes:* Éter dietílico (Vetec); tetrahidrofurano (THF) e bicarbonato de sódio (Sigma-Aldrich); metanol (Tedia); sulfato de sódio, hexano, acetona, sulfato de amônio e ácido sulfúrico (Synth); ácido fenilborônico (Fluka). *Óleos:* Óleo de palma, oleína de palma e óleo de milho foram cedidos por empresas nacionais do setor; azeite de oliva (composto por azeite extra virgem e óleo de bagaço) e gordura vegetal hidrogenada foram adquiridas no comércio local. *Amostras:* banana, batata, mandioca, cebola, alho, polenta e bolinho de arroz, preparados conforme a Tabela 1.

2.2 Fritura

Os alimentos foram fritos em fritadeira elétrica (marca Orcil) em uma proporção de óleo/alimento de 5:1, utilizando diferentes tipos de óleos, contendo ou não ésteres de 3-MCPD, a depender do experimento. A temperatura inicial do óleo e o tempo de fritura variaram, aproximadamente, de 160 a 180 °C e de 4 a 8 minutos, respectivamente, em função do tipo de produto. O alimento foi frito até desenvolvimento de cor apropriada para consumo (Tabela 1). Os experimentos foram realizados em duplicata e o óleo não foi reaproveitado em nenhum processo.

Tabela 1. Descrição do preparo das amostras e imagens do produto antes e após a fritura.

Preparo da amostra	Antes da fritura	Após a fritura
A banana, da variedade terra, foi descascada e cortada em fatias na diagonal com espessura de 0,5 cm.		
A batata, cultivar Asterix, foi descascada e cortada em palitos de 5 a 10 cm de comprimento.		
A mandioca, do tipo amarela, foi descascada, cortada ao meio, cozida em água a 80 °C durante 35 minutos e cortada em palitos de 5 a 10 cm de comprimento.		
A cebola, do tipo branca de casca amarela, foi descascada e cortada em anéis de 0,5 cm de espessura.		
O alho, do tipo roxo, foi separado em dentes e com a casca foi deixado de molho na água por alguns minutos. Logo após, foi descascado e cortado em fatias de 0,1 a 0,2 cm.		
A polenta foi preparada com 600 g de fubá e 3 L de água. A mistura foi cozida por 30 minutos a 70 °C, até consistência firme. Em seguida, foi colocada em uma forma e cortada em pedaços de 3 x 1,5 cm, aproximadamente, após esfriar.		
O bolinho de arroz foi preparado com arroz do tipo carnaroli, cozido em água fervente (4 xícaras de arroz em 2 L de água) por 25 minutos. Após esfriar, a massa foi moldada com as mãos em bolinhos de 3 cm de diâmetro, aproximadamente.		

2.3 Determinação de ésteres de 3-MCPD

A concentração de ésteres de 3-MCPD foi determinada nas amostras de acordo com o método proposto por Ariseto et al. (2014), com algumas modificações (Figura 1). O método foi previamente validado e as análises foram realizadas em duplicata.

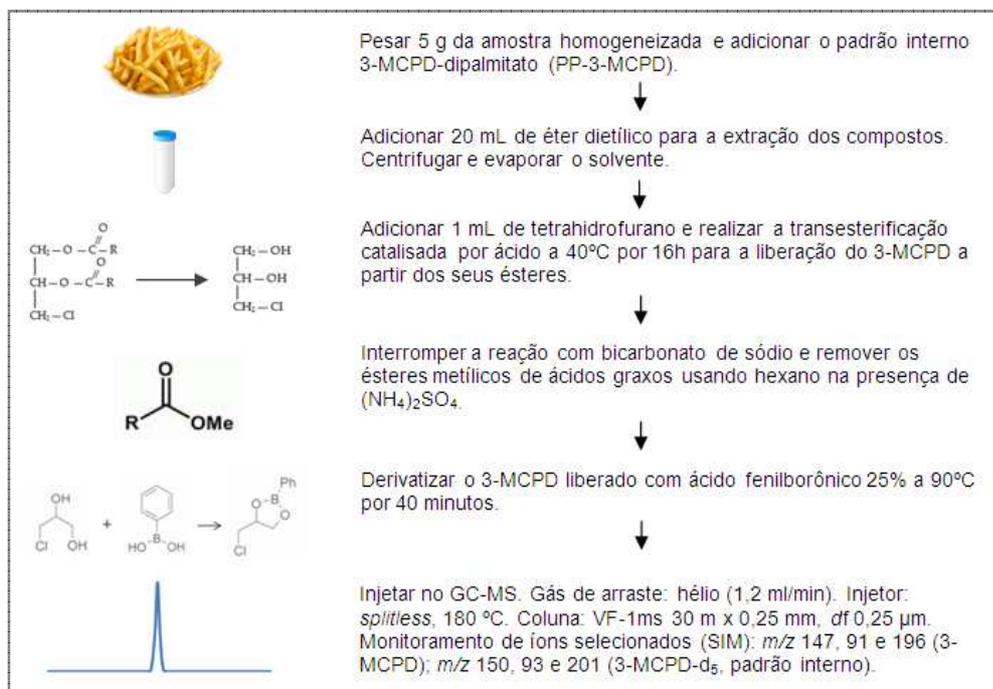


Figura 1. Método utilizado para a determinação de ésteres de 3-MCPD.

2.4 Determinação dos teores de umidade, lipídeos e cloreto

Os teores de umidade, lipídeos e cloreto foram determinados nas amostras de alimentos de acordo com Zenebon & Pascuet (2005) e Horwitz (2006), em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra as concentrações médias de ésteres de 3-MCPD nas amostras de alimentos antes e após a fritura, teor de cloreto, perda de umidade e absorção de lipídeos. Conforme observado, os níveis dos contaminantes estiveram abaixo do limite de quantificação (LOQ = 0,08 mg/kg) em todas as amostras antes da fritura. Nas amostras fritas em óleo de palma contendo 2,00 mg/kg de ésteres de 3-MCPD, a concentração dos compostos variou de 0,101 e 0,276 mg/kg, mostrando a contaminação dos produtos durante a fritura além de boa correlação com a perda de umidade ($r^2 = 0,824$) e com a absorção de lipídeos ($r^2 = 0,833$) ocorridas no processo.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

Por outro lado, quando os mesmos alimentos foram fritos em óleo de milho com baixo nível de ésteres de 3-MCPD (<0,05 mg/kg), as concentrações encontradas nos alimentos fritos estiveram abaixo do LOQ. Considerando o mecanismo de formação de ésteres de 3-MCPD, que envolve a reação entre lipídeos e cloreto sob altas temperaturas, estes resultados sugerem que os compostos não foram formados nas condições testadas, mesmo com os teores de cloreto variando de 4,9 a 119,0 mg/100g nos alimentos *in natura* avaliados.

Tabela 2. Concentrações médias de ésteres de 3-MCPD nas amostras de alimentos antes e após a fritura, teor de cloreto, perda de umidade e absorção de lipídeos.

Amostra	Antes da fritura		Após a fritura em óleo de palma ^a			Após a fritura em óleo de milho ^b
	Ésteres de 3-MCPD (mg/kg)	Cloreto (mg/100g)	Ésteres de 3-MCPD (mg/kg)	Perda de umidade (%)	Absorção de lipídeos (%)	Ésteres de 3-MCPD (mg/kg)
Banana	nd	119,0	0,101	20,4	6,2	nd
			0,131	26,5	7,9	nd
Batata	<0,08	73,9	0,127	20,6	7,4	<0,08
			0,135	20,8	7,2	nd
Mandioca	nd	19,4	0,130	18,0	8,7	nd
			0,114	12,1	6,8	nd
Cebola	nd	19,5	0,248	39,2	18,5	nd
			0,218	39,5	16,5	nd
Alho	nd	21,0	0,228	50,6	18,1	nd
			0,276	51,2	16,9	nd
Polenta	<0,08	5,2	0,121	26,0	12,3	nd
			0,166	24,9	12,7	nd
Bolinho de arroz	nd	4,9	0,111	21,1	9,6	nd
			0,190	26,7	13,9	nd

Nd = não detectado (abaixo do limite de detecção, LOD = 0,04 mg/kg). ^aÓleo de palma contendo 2,00 mg/kg de ésteres de 3-MCPD. ^bÓleo de milho contendo <0,05 mg/kg de ésteres de 3-MCPD.

A influência do tipo de óleo foi avaliada em batata (cultivar Asterix) frita em oleína de palma, óleo de palma, azeite de oliva e gordura vegetal hidrogenada contendo 2,82, 2,00, 0,92 e 0,32 mg/kg de ésteres de 3-MCPD, respectivamente (Tabela 3). Conforme observado, a contaminação do produto final variou em função das concentrações dos compostos encontradas no meio de



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

fritura e esteve acima do LOQ nas amostras fritas em óleo contendo ésteres de 3-MCPD em níveis $\geq 2,00$ mg/kg.

Tabela 3. Concentrações médias de ésteres de 3-MCPD em batata frita utilizando diferentes tipos de óleos.

Tipo de óleo	Ésteres de 3-MCPD (mg/kg)		
	Óleo	Batata frita (1)	Batata frita (2)
Oleína de palma	2,82	0,147	0,150
Óleo de palma	2,00	0,127	0,135
Azeite de oliva	0,92	<0,08	<0,08
Gordura vegetal hidrogenada	0,32	nd	nd

Nd = não detectado (abaixo do limite de detecção, LOD = 0,04 mg/kg). Os números (1) e (2) indicam as duplicatas do processo de fritura. Obs: azeite de oliva (composto por azeite extra virgem e óleo de bagaço).

A Tabela 4 mostra as concentrações médias de ésteres de 3-MCPD obtidas em três cultivares de batata (Ágata, Asterix e Markies) que foram fritas em oleína da palma contendo 2,82 mg/kg dos compostos. Os níveis observados variaram de 0,147 a 0,231 mg/kg, sugerindo que o cultivar pode ter influência na contaminação do produto frito, o que pode estar relacionado ao seu teor inicial de umidade e sólidos solúveis. As maiores concentrações foram observadas no cultivar Markies.

Tabela 4. Concentrações médias de ésteres de 3-MCPD em batatas de diferentes cultivares após a fritura realizada em oleína de palma contendo 2,82 mg/kg de ésteres de 3-MCPD.

Cultivar	Ésteres de 3-MCPD (mg/kg)	
	Batata frita (1)	Batata frita (2)
Ágata	0,159	0,172
Asterix	0,147	0,150
Markies	0,196	0,231

Os números (1) e (2) indicam as duplicatas do processo de fritura.

4 CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que o uso de óleo contendo altas concentrações de ésteres de 3-MCPD é uma importante fonte de contaminação de alimentos fritos por esses compostos. A



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

concentração dos contaminantes no produto final mostrou boa correlação com a perda de umidade e a absorção de lipídeos ocorridas no processo de fritura. Adicionalmente, a contaminação de batata frita por ésteres de 3-MCPD foi influenciada pelos níveis dos compostos no meio de fritura e pelo cultivar.

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/PIBIC, pela bolsa concedida; à FAPESP (Processo 2011/08936-0); aos colaboradores Priscila F. C. Marcolino, Dr. Eduardo Vicente e Dr. Marcelo A. Morgano; e ao CCQA/ITAL, pela oportunidade de estágio.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARISSETO, A. P., MARCOLINO, P. F. C., VICENTE, E. Determination of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in Brazilian vegetable oils and fats by an in-house validated method. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 31, p. 1385-1392, 2014.

HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 2005. Current through Revision 1, 2006.

ILKO, V., ZELINKOVÁ, Z., DOLEZAL, M., VELÍSEK, J. 3-Chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in potato products. **Czech Journal of Food Science**, v. 29, p. 411-419, 2011.

INTERNATIONAL LIFE SCIENCES INSTITUTE (ILSI). 3-MCPD esters in food products. **ILSI Europe Report Series**, Bruxelas, 2009, 33p.

KARSULÍNOVÁ, L., FOLPRECHTOVÁ, B., DOLEZAL, M., DOSTÁLOVÁ, J., VELÍSEK, J. Analysis of the lipid fractions of coffee creamers, cream aerosols, and bouillon cubes for their health risk associated constituents. **Czech Journal of Food Science**, v. 25, p. 257–264, 2007.

SVEJKOVSKÁ, B., NOVOTNY, O., DIVINOVÁ, V., RÉBLOVÁ, Z., DOLEZAL, M., VELÍSEK, J. Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs. **Czech Journal of Food Science**, v. 22, p. 190–196, 2004.

VELÍSEK, J. Chloropropanols. In: STADLER, R.H.; LINEBACK, D.R. (Ed.). **Process-induced food toxicants: occurrence, formation, mitigation, and health risks**. New York, 2009, 723p.

WILLIAMS, G., SCHNEIDER, K., LEBLANC, J. C., LARSEN, J. C. 3-chloro-1,2-propanediol. In: FAO/WHO Food Additives Series. **Safety evaluation of certain contaminants in foods**. Genebra, 2007, 343p.

ZELINKOVÁ, Z., SVEJKOVSKÁ, B., VELÍSEK, J., DOLEZAL, M. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. **Food Additives & Contaminants**, v. 23, p. 1290-1298, 2006.

ZENEON, O., PASCUET, N.S. (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4a ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005, 1020p.