

NÍVEIS DE NITRATOS EM BETERRABA *

Walkyria H. LARA **
Mickiko Y. TAKAHASHI **
Helena Y. YABIKU **

RIALA6/580

LARA, W.H.; TAKAHASHI, M.Y. & YABIKU, H.Y. — Níveis de nitratos em beterraba. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):109-113, 1984.

RESUMO: Foram determinados os níveis de nitratos em beterraba *in natura*, beterraba em pó, beterraba liofilizada e em corantes de beterraba. Estes níveis variaram de 391 a 34.187 mg/kg, sendo maiores no corante líquido, beterraba em pó e beterraba liofilizada. Os dados mostram a necessidade de uma revisão no processo de obtenção do corante para que os níveis de nitrato sejam reduzidos e/ou o estabelecimento de um limite de nitratos na Norma de Identidade e Qualidade do Corante Vermelho de Beterraba.

DESCRITORES: nitratos em beterraba, determinação; corante Vermelho de beterraba, determinação de nitratos; beterraba (*Beta vulgaris*), determinação de nitratos.

INTRODUÇÃO

Os vegetais possuem um teor natural de nitratos que constitui fonte de nitrogênio necessário ao seu desenvolvimento. Em recente trabalho feito para avaliar os teores de nitratos em hortaliças⁴, foram encontrados valores consistentemente altos em amostras de espinafre e de couve.

Beterraba (*Beta vulgaris*) é raiz utilizada na alimentação e para produção de açúcar em alguns países europeus e na produção de corante alimentício. Sabe-se que este é um dos vegetais que apresenta alto teor de nitratos^{5, 7}.

O corante natural Vermelho de Beterraba é um dos corantes naturais cujo uso é permitido em alimentos pela legislação brasileira¹. Este corante é extraído das raízes de beterraba a partir do suco obtido por expressão ou por extração aquosa e posterior purificação. Apresenta-se em solução diluída ou concentrada e em forma de pó. Durante o processo de obtenção a maior parte dos com-

ponentes naturais, como sais, açúcares e proteínas, é removida.

Podem estar presentes, contudo, ácidos adicionados para o controle do pH e estabilização, tais como ácido cítrico, láctico, ascórbico e aquelas substâncias que não foram removidas.

Nas monografias referentes ao corante Vermelho de beterraba, publicadas pela FAO (1963)⁶, WHO (1976)² e FAO (1978)³, não consta o teor de nitratos como impureza do corante. Na reunião da "Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives", realizada em 1982, foi discutido o estabelecimento de um limite máximo de 10 mg/kg para essa impureza, limite este ainda não estabelecido.

Para estabelecer a correlação dos teores de nitratos na beterraba e no corante dela obtido, foram feitas várias determinações em diferentes tipos de amostra: beterraba *in natura*, beterraba em pó e beterraba liofilizada. Em amostras de um mesmo lote foi

* Realizado na Seção de Aditivos do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

feita a determinação de nitrato nas diversas fases de liofilização. O método usado foi o descrito por LARA et alii⁴.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas 25 amostras de beterraba *in natura*, adquiridas nas feiras livres da cidade de São Paulo; 4 amostras de corante líquido obtidas da beterraba *in natura*; 12 amostras de beterraba em pó e 3 amostras de beterraba liofilizada adquirida de firmas comerciais.

Reagentes

Para obtenção do extrato

Solução de cloreto de cádmio: dissolver 50 g de $CdCl_2$ e 50 g de $BaCl_2$ em água destilada e completar o volume até 1 litro, em balão volumétrico. Ajustar o pH igual a 1, com ácido clorídrico.

Solução de hidróxido de sódio a 10% p/v

Para obtenção da coluna

Solução de sulfato de cádmio a 20% p/v

Zinco em bastão

Solução-tampão (pH 9,6-9): adicionar 20 ml de ácido clorídrico concentrado a 500 ml de água destilada. Agitar e adicionar 50 ml de hidróxido de amônia concentrado. Completar o volume de 1.000 ml.

Para desenvolvimento da cor

Solução de alfa-naftol: aquecer 360 ml de água destilada e 50 ml de ácido acético a 50°C, e transferir para um frasco escuro contendo 0,25 g de ácido sulfanílico, Agitar até dissolver e adicionar 0,20 g de alfa-naftol, agitando bem. Esfriar à temperatura ambiente e adicionar 90 ml de solução de hidróxido de amônio a 10%. O pH desta solução deve ser $4,0 \pm 0,5$.

Preparação da coluna

Preparar um coluna estirando uma das pontas de um tubo de 1,5 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento. Adaptar ao topo da coluna um funil de separação de 50 ml, com haste de 1 mm de diâmetro interno e 25 cm de comprimento. Colocar de 2 a 3 bastões de zinco em um béquer contendo cerca de 100 ml de solução de sulfato de cádmio a 20%. Remover, com uma vareta de vidro, o depósito esponjoso formado depois de 2 a 3 horas, colocando-o em um béquer contendo água destilada. Transferir o cádmio formado com o auxílio de aproximadamente 200 ml de água destilada para o copo do liquidifi-

cador e triturar durante 1 a 2 segundos. Passar em peneira de 20 a 40 malhas. Colocar na extremidade afilada da coluna um pouco de lã de vidro seguida de uma camada de 1 cm de areia e transferir o cádmio para até quase o topo da mesma, mantendo-a sempre com água. Adaptar o funil de separação à coluna através de uma rolha de cortiça para prevenir a entrada de ar na coluna, mantendo-a sempre com água.

Antes da determinação do nitrato, lavar a coluna com 25 ml de HCl 0,1N, em seguida com 50 ml de água destilada e, finalmente, com 25 ml de solução-tampão diluída a 1:9 com água destilada.

Note que, quando o cádmio esponjoso é mantido debaixo d'água, sua atividade decresce depois de 24 horas. A eficiência de redução da coluna deve ser sempre controlada. Esta pode ser regenerada por passagens sucessivas de porções de HCl 0,1N, água e tampão, como descrito acima.

Eficiência da coluna: A eficiência da coluna é testada passando-se soluções-padrões de $NaNO_2$ através da coluna, determinando-se a quantidade de nitrito, de acordo com o método descrito adiante, e calcula-se a porcentagem de recuperação. Os dados obtidos com a coluna por nós usada estão configurados na tabela 1.

Quando a recuperação for inferior a 90%, regenerar a coluna da seguinte maneira: desmontar a coluna e transferir o cádmio para um béquer contendo HCl 2N e deixar por um minuto. Em seguida montar a coluna novamente, passando 50 ml de água destilada e 25 ml de solução-tampão 1:9.

Curva padrão de nitrito de sódio

Pesar 0,46 g de $AgNO_3$, e dissolver em 100 ml de água destilada quente. Transferir a solução obtida e as águas de lavagem correspondentes às três lavagens com 30 ml de água destilada para um balão volumétrico de 1.000 ml. Pesar 0,25 g de NaCl e colocar no balão, completando o volume com água destilada; agitar. Deixar descansar. Pipetar 5 ml do sobrenadante e transferir para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com água destilada. Um mililitro desta solução corresponde a 10 microgramas de $NaNO_2$.

Pipetar alíquotas de 0,25 a 10 ml desta solução para balões volumétricos de 25 ml. Adicionar 5 ml de solução-tampão e 10 ml do reagente para desenvolver cor. Completar o volume com água. Colocar os balões à temperatura de 25 a 30°C, durante 30 minutos, para desenvolvimento da cor. Resfriar à temperatura ambiente e ler em espectrofotômetro em cela de 1 cm, a 474 nm, usando como branco uma solução contendo 10 ml do reagente para desenvolver cor, 5 ml do tampão, e água destilada.

Com os valores obtidos construir a curva-padrão.

Determinação de nitratos

Pesar 10 g da amostra de beterraba (no caso de beterraba em pó e beterraba liofilizada, pesar 1 g da amostra, não havendo a necessidade de triturar), transferir para o copo do liquidificador e triturar com o auxílio de 25 ml de água. Transferir para um balão volumétrico de 200 ml com o auxílio de 50 ml de água, lavando o copo do liquidificador e adicionar 50 ml da solução de CdCl₂. Agitar e deixar descansar por uma hora, agitando ocasionalmente.

Adicionar 10 ml de solução de hidróxido de sódio. Completar o volume com água e filtrar imediatamente em papel de filtro isento de nitrito. O filtrado está pronto para ser passado na coluna de cádmio.

Pipetar 20 ml (5 ml se for beterraba em pó ou liofilizada) da solução desproteïnizada

para um béquer de 150 ml e adicionar 5 ml da solução-tampão. Colocar o conteúdo no funil de separação e passar pela coluna de cádmio a uma velocidade de 5 ml/min., rejeitando os primeiros 10 ml. Passar água destilada através da coluna, recolhendo o eluado em balão volumétrico de 100 ml até atingir esse volume, tomando cuidado para que a coluna não seque.

Pipetar 10 ml (5 ml se for beterraba em pó ou liofilizada) do eluado para um balão volumétrico de 25 ml, adicionar 5 ml da solução-tampão e 10 ml do reagente para desenvolver cor. Deixar em banho-maria a 25-30°C, durante 30 minutos. Esfriar à temperatura ambiente e fazer a medida espectrofotométrica, em cela de 1 cm, a 474 nm, usando como branco uma solução contendo 10 ml do reagente para desenvolver cor, 5 ml do tampão e 10 ml de água destilada.

Calcular o valor de nitrito, usando a curva-padrão. Para obter o valor de nitrato na amostra, multiplique o valor encontrado pelo fator 1,231.

TABELA 1

Eficiência da coluna na recuperação de nitritos e nitratos

Quantidade de NaNO ₂ passada na coluna	Valor teórico de NaNO ₂ correspondente a NaNO ₂	Valor encontrado em NaNO ₂	Recuperação NaNO ₂
μg	μg	μg	%
4	3,24	3,33	102,7
8	6,48	6,66	102,7
12	9,72	9,66	99,3
20	16,20	16,60	102,4
40	32,40	32,66	101,7
56	45,36	46,32	102,1

TABELA 2

Teores de nitratos em NaNO₃

Amostra n.º	Beterraba <i>in natura</i> mg/kg	Corante líquido de beterraba mg/kg	Beterraba em pó mg/kg	Beterraba liofilizada mg/kg
1	931	12.446	24.710	19.717
2	1.474	12.723	23.721	34.187
3	1.872	17.660	21.613	24.515
4	3.020	18.572	31.990	
5	1.299		19.561	
6	391		16.033	
7	2.405		18.858	
8	1.341		16.679	
9	2.179		18.793	
10	1.215		13.632	
11	1.005		21.562	
12	4.176		21.613	
13	1.500			
14	4.207			
15	3.584			
16	4.050			
17	1.495			
18	2.939			
19	3.554			
20	3.155			
21	2.954			
22	3.589			
23	4.000			
24	4.091			
25	3.819			

TABELA 3

Teores de nitratos em NaNO₃

Amostras	Valor mínimo mg/kg	Valor máximo mg/kg	Média mg/kg	Mediana mg/kg
Beterraba "in natura"	391	4.207	2.570	2.939
Corante líquido de beterraba	12.446	18.572	15.350	---
Beterraba em pó	13.632	31.990	20.730	20.561
Beterraba liofilizada	19.717	34.187	26.139	---

(--) = Número insuficiente de amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de beterraba *in natura*, corante líquido de beterraba, beterraba em pó e beterraba liofilizada, que foram analisadas, têm seus teores de nitrato em NaNO_3 demonstrados na tabela 2 e, na tabela 3 estão relacionados os valores mínimo, máximo, média e mediana respectivos.

Foram analisadas amostras de um mesmo lote, na seqüência do processamento de liofilização e os teores de nitrato encontrados foram os seguintes: beterraba *in natura*, 1.215 mg/kg; beterraba em pó, 31.990 mg/kg; beterraba liofilizada, 34.187 mg/kg expressos em NaNO_3 .

A comparação destes resultados indica o elevado teor de nitratos na beterraba *in natura*. Este teor, quando a beterraba é submetida a processamento para obtenção do corante, torna-se maior, numa média de 2.570 mg/kg na beterraba *in natura*, e 15.350 mg/kg no corante líquido de beterraba, 20.730

mg/kg na beterraba em pó e 26.139 mg/kg na beterraba liofilizada. Isto mostra, embora se disponha de poucos dados, que os diferentes processamentos não eliminam os nitratos contidos na amostra, mas os concentram.

As normas internacionais não estabeleceram um teor limite para os nitratos como impureza no corante de beterraba. Isto mostra a necessidade de revisão no processo de obtenção do corante (redução do nitrato existente) ou na norma, para estabelecer esse limite.

CONCLUSÃO

Recomenda-se, à luz destes resultados, que se estabeleça limite de nitratos para constar em monografia de corantes de beterraba, pois todas as amostras disponíveis no mercado apresentam teores elevados de nitratos, não condizentes com a proposta de 10 mg/kg já apresentada a nível internacional.

RIALA6/580

LARA, W.H.; TAKAHASHI, M.Y. & YABIKU, H.Y. — Nitrate levels in sugar-beet. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):109-113, 1984.

ABSTRACT: Levels of nitrates were determined in natural sugar-beet, powdered sugar-beet, lyophilized sugar-beet and beet dyes (beet red, liquid or powder). These levels varied from 391 to 34,181 mg/kg and they were higher in liquid and powder beet dyes while the highest levels were found in lyophilized products. These results suggest that the process for obtaining the beet dye must be revised and that there is a need for fixing a limit to nitrates in the Identity and Quality Specifications for beet red.

DESCRIPTORS: nitrates in sugar-beet, determination; Red beet dye, determination of nitrates; sugar-beet (*Beta vulgaris*), determination of nitrates.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL, leis, decretos, etc. — Resolução normativa n.º 08-79 da Câmara Técnica de Alimentos do Conselho Nacional de Saúde. *Diário Oficial*, Brasília, 1.º jun. 1979. Seção I, pt. I, p. 7843. Revoga a Resolução n.º 9-76 da CNNPA.
2. JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES. Rome, 1974. Specifications for the identity and purity of some food colours, flavour enhancers, thickening agents, and certain food additives. Genebra, WHO, 1976. p. 14. [WHO food additives series n.º 7]
3. JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES. Rome, 1978. Specifications for identity and purity of food colours, enzyme preparations and other food additives. Rome, FAO, 1978. p. 20. (FAO food and nutrition paper 7)
4. LARA, W.H. & TAKAHASHI, M.Y. — Níveis de nitratos em hortaliças. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 42:53-7, 1982.
5. LEE, C.Y.; SHALLENBERGER, D.L.; DOWNING, G.S.; STOEWSAND, G.S. & PECK, N.M. — Nitrate and nitrite nitrogen in fresh, stored and processed table beets and spinach from different levels of field nitrogen fertilisation. *J. Sci. Food Agric.*, 22:90-2, 1982.
6. ORGANIZACION DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACION — Normas de identidad y de pureza para los aditivos alimentarios. v. II: Colores alimentarios. Roma, FAO, 1963. p. 3.
7. WALKER, R. — Naturally occurring nitrate/nitrite in foods. *J. Sci. Food Agric.*, 26: 1735-42, 1975.

Recebido para publicação em 8 de fevereiro de 1984.

