

I. FITOQUÍMICA

TEOR DE ÁCIDO CIANÍDRICO EM VARIEDADES DE MANDIOCA CULTIVADAS EM QUINTAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO ⁽¹⁾

JOSÉ OSMAR LORENZI ^(2,5), MARIA TEREZA BARALDI RAMOS ⁽³⁾,
DOMINGOS ANTONIO MONTEIRO ⁽²⁾,
TERESA LOSADA VALLE ⁽²⁾ e GENTIL GODOY JÚNIOR ⁽⁴⁾

RESUMO

No Estado de São Paulo, além das culturas comerciais que destinam sua produção às indústrias de transformação ou aos mercados hortifrutigranjeiros, a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é muito difundida em culturas denominadas de "fundo de quintal". Nesse caso, muitas variedades são cultivadas e utilizadas precipuamente para consumo doméstico, tendo o presente trabalho por objetivo avaliar a amplitude de variação do seu teor de ácido cianídrico (HCN). Foram analisadas raízes de 206 variedades originárias de uma coleta sistemática realizada em 126 municípios paulistas, utilizando-se o método de Liebig, com maceração por 24 horas. Os resultados mostraram que a amplitude máxima de variação do ácido cianídrico foi de 16 a 482 mg.kg⁻¹ na polpa crua das raízes. A maioria das variedades (67,0%) apresentou até 100 mg.kg⁻¹ de HCN, que, apesar de alto em relação aos citados na literatura, sugere que possa ser considerado o limite superior de segurança para variedades de mesa.

Termos de indexação: mandioca, *Manihot esculenta* Crantz, ácido cianídrico, níveis de toxicidade.

ABSTRACT

CYANIDE CONTENTS IN CASSAVA CULTIVARS USED FOR "IN NATURA" CONSUMPTION IN THE STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is widely cultivated in the State of São Paulo, Brazil, mostly as raw material for industrial purposes (production of cassava flour, starch, etc.). A small proportion of cassava production is destined to "in natura" consumption, obtained essentially from backyard plantations. In this case, many varieties are used, with unknown cyanide contents, which can cause severe human intoxication. The main aim of this research was to evaluate the cyanide content range of these varieties. Roots of 206 varieties, collected at 126 sites in the State

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 26 de setembro de 1992 e aceito em 30 de abril de 1993.

⁽²⁾ Seção de Raízes e Tubérculos, Instituto Agrônomo (IAC), Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

⁽³⁾ Seção de Fitoquímica, IAC.

⁽⁴⁾ Estação Experimental de Ubatuba, IAC.

⁽⁵⁾ Com bolsa de pesquisa do CNPq.

of São Paulo, Brazil, were analysed as to their cyanide contents, using the Liebig method, with maceration for a 24-hour period. Results showed a cyanide content variation from 16 to 482 mg.kg⁻¹ of HCN in the tuber root fresh pulps. On the other hand, most of the varieties (67%) under testing presented root cyanide contents below 100 mg.kg⁻¹. So, this cyanide content may be considered as the uppermost level to be used with security on the selection of new genetic materials with lower HCN contents.

Index terms: cassava, *Manihot esculenta* Crantz, cyanide, toxicity levels.

1. INTRODUÇÃO

É bem conhecido, no meio científico, que a mandioca sintetiza e concentra determinados cianoglicosídeos que, se ingeridos, são capazes de causar intoxicação nos animais e no homem, mediante liberação de ácido cianídrico (HCN).

Entre outras funções, os cianoglicosídeos produzidos pela mandioca podem ser considerados como parte dos mecanismos de defesa desenvolvidos pela espécie, ao longo de sua evolução, contra pragas e moléstias. Há uma crença generalizada entre produtores de que as variedades com altos níveis de cianoglicosídeos são mais produtivas; entretanto, essa relação não foi observada nas condições experimentais do estudo de Cooke et al. (1978). Outros autores, a exemplo de Cock (1973), acreditam que o melhoramento genético possa levar à obtenção de novos clones, com baixos níveis de cianoglicosídeos, sem comprometer a resistência a pragas e moléstias ou a produtividade.

Os cianoglicosídeos distribuem-se por toda a planta, porém a concentração varia substancialmente entre as variedades e, em menor escala, em função das condições ambientais, do estado fisiológico da planta e dos métodos de cultivo empregados (Bolhuis, 1954; Bruijn, 1971).

Milhares de variedades são cultivadas, sendo normalmente classificadas em "bravas" e "mansas", conforme a quantidade de ácido cianídrico de suas raízes. Na prática, a separação entre elas é feita pela degustação da polpa crua das raízes. Em geral, as bravas são amargas e as mansas, doces. Todavia, tal método é subjetivo e a correlação não é exata, tornando essa classificação de uso muito limitado. Kock (1933) foi o primeiro a propor uma classificação objetiva das raízes de mandioca de acordo

com sua toxicidade. Ele se baseia em trabalho de Boorsma (1905) de que 50-60 mg de HCN seria a dose letal teórica para um homem adulto com peso de 50 kg. A classificação de Kock, reforçada com os argumentos de Bolhuis (1954), passou a ser adotada universalmente e é a seguinte:

Inócuas - Menos de 50 mg.kg⁻¹ de HCN na polpa crua.

Moderadamente venenosas - De 50 a 100 mg.kg⁻¹ na polpa crua.

Venosas - Mais de 100 mg.kg⁻¹.

Coursey (1973), em ampla revisão bibliográfica, verificou muitos trabalhos que tratam da amplitude de variação do HCN em raízes de mandioca. O limite normal encontrado foi de 15 a 400 mg.kg⁻¹ de massa fresca, mas, ocasionalmente, têm sido relatadas amostras com 10 mg.kg⁻¹ ou acima de 2.000 mg.kg⁻¹. Mais comumente, os teores de HCN encontram-se entre 30 e 150 mg.kg⁻¹.

Como o componente genético é um dos principais fatores de variação do HCN e, no Estado de São Paulo, a grande variabilidade genética da mandioca encontra-se nas muitas variedades cultivadas em "fundo de quintal", destinadas exclusivamente ao consumo humano direto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a amplitude de variação do HCN do material utilizado por sua população.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Em agosto de 1984, no Centro Experimental de Campinas, em latossolo roxo, foram plantadas 206 variedades de mandioca originárias de uma coleta sistemática, realizada pelo Instituto Agromônico, nos quintais de 126 municípios paulistas.

As variedades foram plantadas ao acaso, em parcelas de uma linha de dez plantas, dispostas no espaçamento de 1,5 x 0,8 m, sendo a colheita feita em julho de 1985. Para cada variedade, colheram-se duas plantas competitivas, amostrando-se uma raiz mediana por planta, que, em seguida, era enviada ao laboratório.

As raízes de cada variedade foram cortadas no sentido transversal, originando cilindros de aproximadamente 4 cm de comprimento. Tomaram-se cilindros, alternadamente, para representar as raízes de cada tratamento. Os cilindros foram descascados e ralados com ralador de legumes e, depois de o material ser homogeneizado, prepararam-se duas subamostras de 50 g cada uma: estas foram desintegradas em liquidificador, com um pouco de água destilada e passadas para balões de 500 ml, que foram fechados após completar-se o volume para cerca de 300 ml. O material ficou em maceração por 24 horas (Normanha, 1965) e, para determinação do HCN, utilizou-se o método de Liebig (Treadwell, 1934).

Para cada tratamento, efetuaram-se duas análises e, a média dos resultados obtidos, foi transformada em miligrama/quilograma de polpa fresca.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A toxicidade da mandioca e de seus derivados é medida pela quantidade de ácido cianídrico total (livre e combinado) que determinada amostra é capaz de liberar.

Vários fatores interferem na melhor compreensão dos dados da literatura sobre esse assunto. De um lado, a falta de padronização quanto à determinação da concentração do HCN (amostragem e métodos de análise, principalmente) e as variações em função da parte da planta analisada e do ambiente onde foi cultivada. De outro, as dificuldades de avaliar o HCN residual nos inúmeros derivados da mandioca e de determinar a extensão de sua ação direta ou indireta pelos organismos que ingerem essa substância.

Diversos trabalhos (Hahn, 1982; Oke, 1982; Rosling, 1987) mostram que a eliminação do HCN ocorre de forma variável, de acordo com os pro-

cessos de preparação utilizados para os diversos derivados. Sua principal via de liberação é mediante a enzima linamarase e, conseqüentemente, dependerá do processo empregado pelo maior ou menor contacto que oferece entre a enzima e o substrato. Como se sabe, os processos caseiros, como o simples cozimento, é um dos menos eficientes porque a temperatura de cocção promove a inativação da enzima, impedindo a liberação do HCN, mas não remove os cianoglicosídeos que, embora solúveis em água, são estáveis na temperatura de cocção. Apesar de os estudos realizados não serem definitivos, há evidências de que a ingestão de cianoglicosídeos pode liberar HCN no trato intestinal, por via ácida, ou por meio de enzima exógena originária de outros alimentos ingeridos crus (Jones, 1959; Wood, 1966; Rosling, 1987). Os processos industriais mais complexos utilizados na produção de farinha, fécula, etc., eliminam maiores quantidades de HCN; esses produtos, portanto, oferecem menores riscos de intoxicação.

A hidrólise ácida ou a autólise espontânea por enzimas contidas no substrato são os métodos mais adotados para liberar o HCN dos cianoglicosídeos e permitir sua posterior determinação no extrato de análise. Todavia, segundo Winkler (1951), nenhum deles oferece a possibilidade de determinar o potencial total de HCN, uma vez que, por hidrólise ácida, ocorrem discrepâncias devidas à formação de amidas e amônia, enquanto, por autólise espontânea, há interferência de substratos heterogêneos, reações secundárias e acumulação de produtos da hidrólise. Posteriormente, o método enzimático desenvolvido por Cooke (1978, 1979), embora permita obter valores de HCN mais próximos do real, é de aplicação mais complexa.

O método adotado neste trabalho foi de autólise, com maceração por 24 horas. A maceração por tempo prolongado, apesar dos inconvenientes citados, aumenta a liberação de HCN no extrato, conforme estudos realizados por Joachim & Pandtsekere (1944) e Normanha (1965).

Os resultados encontram-se na Figura 1. Das 206 variedades analisadas, 51 (24,8%) apresentaram menos que 50 mg.kg⁻¹; 87 (42,2%), de 50 a 100 mg.kg⁻¹ e 68 (33,0%), acima de 100 mg.kg⁻¹ de

polpa crua das raízes. A amplitude máxima de variação foi de 16 a 482 mg.kg⁻¹. Embora esses dados estejam de acordo com os de Coursey (1973), causam certa surpresa ao considerar-se que o material analisado corresponde a variedades de mandioca cultivadas em "fundo de quintal", destinadas exclusivamente ao consumo doméstico. Utilizando-se a classificação de Kock, descrita anteriormente, apenas 24,8% das variedades cultivadas poderiam ser consideradas próprias para o consumo doméstico. Todavia, Normanha (1956) sugere o valor de 100 mg.kg⁻¹ como índice de segurança. Pereira et al. (1977) propõem também uma classificação semelhante à de Kock (1933), porém com os limites dobrados. Nesse caso, 67,0% das variedades analisadas seriam consideradas próprias para consumo humano, o que parece estar mais de acordo com a realidade do Estado de São Paulo.

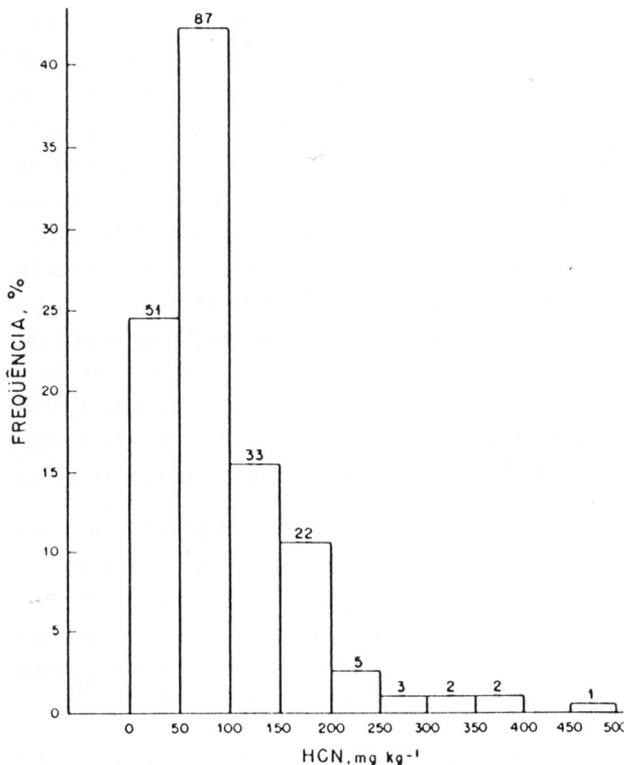


Figura 1. Frequência das 206 variedades, em classes, em função da concentração de ácido cianídrico na polpa crua das raízes.

Essa classificação, baseada no teor de HCN das raízes tuberosas, não é, todavia, estritamente correta para outros órgãos da planta. Bruijn (1971), estudando a distribuição de cianoglicosídeos nos diferentes órgãos da planta, conclui que folhas e cascas de raízes de clones de baixa toxicidade tendem a ser, em média, somente um pouco menores do que nos mesmos órgãos de clones muito tóxicos. Considerando-se, entretanto, que as raízes tuberosas constituem a parte mais importante da planta, parece razoável que a determinação do HCN, com objetivos de classificação, seja feita nelas. A existência de uma classificação, por outro lado, é necessária para aumentar a segurança das recomendações, diminuindo-se os riscos de intoxicação, principalmente quando as variedades são indicadas para uso direto na alimentação humana.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a grande maioria das variedades utilizadas como mandioca de mesa (67,0%), no Estado de São Paulo, contém até 100 mg.kg⁻¹ de HCN na polpa crua das raízes, de acordo com o método de análise empregado, sugerindo que esse possa ser considerado o limite superior para variedades de mandioca de mesa. Desse modo, os programas de melhoramento genético devem buscar novas variedades com nenhum ou com baixos teores de HCN, pois este é o principal caminho para reduzir o HCN das raízes da mandioca.

4. CONCLUSÕES

1. A amplitude máxima de variação do teor de HCN na polpa crua das raízes foi de 16 a 482 mg.kg⁻¹.
2. A maioria das variedades de mandioca (67,0%) apresentou até 100 mg.kg⁻¹ de HCN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOLHUIS, G.G. The toxicity of cassava roots. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, Wageningen, 2(3):176-185, 1954.
- BOORSMA, W.G. Vergiftige cassava. *Teysmannia*, Batavia, 17:483-489, 1905.

- BRUIJN, G.H. de. *Étude du caractère cyanogénétique du manioc (Manihot esculenta Crantz)*. Wageningen, H. Veenman & Zonen N.V., 1971. 140p.
- COCK, J.H. Cyanide toxicity in relation to the Cassava Research Program of CIAT in Colombia. In: CHRONIC CASSAVA TOXICITY, London, 1973. *Proceedings*. Ottawa, International Development Research Centre, 1973. p.37-40.
- COOKE, R.D. An enzymatic assay for the total cyanide content of cassava. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 29:345-352, 1978.
- COOKE, R.D. *Enzymatic assay for determining the cyanide content of cassava and cassava products*. Cali, Centro Internacional de Agricultura Tropical, 1979. 14p.
- COOKE, R.D.; HOWLAND, A.K. & HAHN, S.K. Screening cassava for low cyanide using an enzymatic assay. *Experimental Agriculture*, London, 14(4):367-372, 1978.
- COURSEY, D.G. Cassava as food: toxicity and technology. In: CHRONIC CASSAVA TOXICITY, London, 1973. *Proceedings*. Ottawa, International Development Research Centre, 1973. p.27-36.
- HAHN, S.K. Cassava research to overcome the constraints to production and use in Africa. In: CASSAVA TOXICITY AND THYROID: research and public health issues, Ottawa, 1982. *Proceedings*. Ottawa, International Development Research Centre, 1982. p.93-102.
- JOACHIM, A.W.R. & PANDITTESEKERE, D.G. Investigations on the hydrocyanic acid content of manioc. *Tropical Agriculturist*, Peradeniya, 100:150-163, 1944.
- JONES, W.O. *Manioc in Africa*. Stanford, Stanford University Press, 1959. 315p.
- KOCK, L. *Cassaveselectie*. Wageningen, H. Veenman & Zonen, N.V., 1933. 86p.
- NORMANHA, E.S. Diferenças entre mandioca mansa e brava. *O Agrônomo*, Campinas, 8(7/8):14, 1956.
- NORMANHA, E.S. Análise de HCN em mandioca. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 7., Belo Horizonte, 1965. *Ciência e Cultura*, São Paulo, 17(2):197, 1965. Resumo.
- OKE, O.L. Processing and detoxification of cassava. In: CASSAVA TOXICITY AND THYROID: research and public health issues, Ottawa, 1982. *Proceedings*. Ottawa, International Development Research Centre, 1982. p.129-133.
- PEREIRA, A.S.; LORENZI, J.O. & ABRAMIDES, E. *Competição de variedades de mandioca*. Campinas, Instituto Agrônomo, 1977. 7p. (Circular, 68)
- ROSLING, H. *Cassava toxicity and food security: a review of health effects of cyanide exposure from cassava and of ways to prevent these effects*. Uppsala, UNICEF/African Household Food Security Programme, 1987. 40p.
- TREADWELL, F.P. *Manuel de chimie analytique*. 4.ed. Paris, Dunod, 1934. v.2.
- WINKLER, W.O. Report on hydrocyanic glucosides. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*, Washington, D.C., 34:541-548, 1951.
- WOOD, T. The isolation, properties and enzymic breakdown of linamarin from cassava. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 17:85-90, 1966.