

## TEOR DE ÁCIDO CIANÍDRICO NA POLPA DAS RAÍZES DOS AIPINS (\*)

ARAKEN SOARES PEREIRA, *engenheiro-agrônomo, Seção de Raízes e Tubérculos*,  
JOSÉ PIO NERY, *engenheiro-agrônomo, Seção de Tecnologia Agrícola* e ARMANDO  
CONAGIN, *engenheiro-agrônomo, Seção de Técnica Experimental, Instituto Agronômico*

### RESUMO

Foram efetuados estudos visando determinar o teor de ácido cianídrico em mandioca. Para isso foram analisadas sete variedades mansas dentre as mais conhecidas, e duas variedades bravas, estudando-se a variação entre variedades, plantas, épocas de colheita e tamanho de raízes.

Os resultados obtidos permitem concluir que há grandes diferenças entre o grupo das variedades mansas e o das variedades bravas; dentre aquelas destacaram-se a Vassourinha, a Tatu e a Branca do Pomar, com teores mais elevados. Mesmo assim, tôdas elas poderão ser utilizadas na alimentação humana sem riscos de envenenamento, após cozimento.

As diferenças entre plantas, época de colheita e tamanho de raízes não foram estatisticamente significantes, o que permitirá, no futuro, a adoção de sistemas mais simples de amostragem.

### 1 — INTRODUÇÃO

No Estado de São Paulo, como em todo o Brasil, cultivam-se diversas variedades de mandioca, umas amargas e outras doces; as amargas são consideradas tóxicas ou venenosas e as doces, mansas ou inócuas. Estas características são devidas, respectivamente, ao maior ou menor teor de ácido cianídrico nas raízes, nas folhas e ramos das plantas.

De um modo geral, a mandioca se classifica em duas espécies distintas: *Manihot utilissima* Pohl, que abrange as variedades bravas, e *Manihot palmata* Muell.-Arg., que recebe também outros nomes científicos, como *Manihot dulcis* var. *Aipi* (J. F. Gmel) Pax (3), onde se enquadram as variedades de mandioca de mesa.

O conceito de mandioca mansa e brava não está bem firmado: na África os técnicos não aceitam a existência de duas espécies (4)

(\*) Recebido para publicação em 13 de agosto de 1959.

e julgam que o caráter de toxicidade das plantas de mandioca é, em grande parte, determinado pela natureza do solo e do clima.

No Dahomey, África, não existem mandiocas amargas; consideram variedade altamente venenosa a que contiver, na substância úmida, teor de ácido cianídrico acima de 0,0222 %.

No Camerun, ainda na África, consideram mandioca mansa ou doce aquela que apresenta na polpa valores inferiores a 0,009 % de HCN e brava a variedade que contenha 0,020 a 0,030 % de princípio tóxico.

No Tonquim, sudeste da Ásia, os estudos sôbre a toxidez concluíram que a dose de 50 miligramas de ácido cianídrico é mortal ao homem.

Em Java são consideradas como amargas ou bravas as variedades que contenham, nas raízes frescas, teor acima de 0,010 % de ácido cianídrico, e mandiocas mansas as que apresentam teor abaixo desse limite.

Segundo alguns autores, os seguintes fatores são suscetíveis de influenciar a toxicidade das raízes de mandioca (1):

- 1 — variações de solo e clima;
- 2 — capacidade de produção do clone;
- 3 — idade das plantas;
- 4 — tamanho das raízes;
- 5 — métodos especiais de cultivo;
- 6 — tratamento das ramas com colquicina;
- 7 — variação das gemas — mutações.

Entre nós a utilização das raízes de mandioca tem sido feita inteiramente ao acaso; se, quando cozidas, são apetecíveis, e quando consumidas cruas, no caso de tratar-se de animais, não causam intoxicações ou morte dos mesmos, as variedades são classificadas como mansas. Os clones têm sido aceitos ou rejeitados assim empíricamente, conforme o perigo que apresentam.

As provas de degustação das raízes cruas de mandioca não têm sido encaradas pelos especialistas com a devida atenção, havendo pouca bibliografia sôbre o assunto. Entretanto, a Seção de Raízes e Tubérculos vem há anos provando raízes, pretendendo com isso auxiliar o trabalho de melhoramento das plantas e objetivando a escolha de melhores tipos de mandioca para a alimentação humana.

Para que o Instituto Agrônômico possa distribuir, sem receio, os novos clones que surgem naturalmente ou pelos trabalhos de seleção aqui efetuados, torna-se necessário comprová-los e saber, com segurança, a que grupo de mandioca pertencem. Para isso se determina o teor de ácido cianídrico, principalmente nas raízes.

A análise química consiste na dosagem do ácido cianídrico (HCN) contido na casca e na polpa (cilindro central) das raízes, nas folhas e em outras partes da planta. Tais análises já vêm sendo feitas entre nós há muitos anos (2, 6).

No presente trabalho procurou-se estudar a magnitude das variações existentes entre algumas variedades, em condições de diferentes idades e tamanho das raízes.

## 2 — MATERIAL E MÉTODO

Para a execução do presente trabalho foram utilizadas as raízes de mandiocas colhidas em canteiros do 146.º Ensaio de Competição de Variedades, instalado na Estação Experimental Central de Campinas.

O sistema de amostragem utilizado visou avaliar as possíveis diferenças entre variedades, épocas de colheita e tamanho de raízes. As amostras foram retiradas da bordadura do ensaio, para não afetar a produção do mesmo. Foram tomadas ao acaso duas plantas de cada variedade e em suas raízes foram efetuadas as determinações de ácido cianídrico na substância original e os resultados reportadas à matéria seca.

As variedades analisadas foram as seguintes: 1 — Vassourinha antiga; 115 — Ipy Tupã; 120 — Santa ou Santista; 371 — Tatu; 454 — Guaxupé; 524 — Aipim Paraguaio Prêto e 613 — Branca do Pomar.

Para contrôle foram também analisadas três outras variedades da coleção, sendo mansa a Vassourinha, e bravas a Pitanga e a Brava de Itu. Visava-se, com isto, aferir o método e obter resultados comparativos entre os dois grupos de mandioca, brava e mansa.

As variedades Vassourinha, Santa, Tatu e Guaxupé entre nós são empregadas, de maneira mais generalizada, na alimentação humana, a Santa tendo maior consumo no litoral; as demais são pouco conhe-

cidas, convindo lembrar que a *Áipim Paraguai* Prêto vem se revelando uma das melhores variedades para mesa.

As épocas de colheita variaram de março a junho, de forma a abranger o período em que as raízes de mandioca são oferecidas no mercado em condições ideais para a alimentação humana; em junho elas são mais ricas em amido e geralmente cozinham melhor.

As épocas de colheita e as respectivas idades das raízes foram as seguintes:

- 1.ª época — 18 a 26/3/58, raízes com 8 meses de idade;
- 2.ª época — 15 a 24/4/58, raízes com 9 meses de idade;
- 3.ª época — 14 a 23/5/58, raízes com 10 meses de idade;
- 4.ª época — 16 a 27/6/58, raízes com 11 meses de idade.

Quanto ao tamanho, avaliado pelo pêso, comprimento e diâmetro das raízes, foram classificadas em grandes, médias e pequenas. Em alguns casos houve falta de raízes pequenas e também de raízes médias; tais falhas foram convenientemente tomadas em consideração, na análise estatística do experimento.

O método adotado para o preparo e análise das amostras, visando avaliar o teor de ácido cianídrico, foi o seguinte: as raízes, colhidas no período da manhã, eram imediatamente remetidas ao laboratório, onde foram descascadas, ralando-se o cilindro central; nesse material foram determinados: a) o pêso da polpa; b) a umidade a 100-110° C, em estufa, até pêso constante; c) o teor em HCN.

Para a determinação do HCN foi utilizado o método de Liebig (5) que consta do seguinte: em um balão de fundo redondo, de 1 litro, são colocadas 50 g de polpa ralada, juntando-se a seguir 300 cc de água e deixando-se em maceração durante 1,5 a 2 horas (2); o balão em seguida é colocado no aparelho de destilação em corrente de vapor d'água, durante 20 minutos, recebendo-se o destilado em meio alcalino; terminada a destilação, titula-se com nitrato de prata N/10, usando-se o iodureto de potássio como indicador.

### 3 — RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados das análises das raízes constam nos quadros 1 e 2.

A análise estatística dos resultados referentes à dosagem do HCN na substância original constam do quadro 3.

Pelo quadro 3 vê-se que houve diferenças entre variedades e entre as interações épocas  $\times$  variedades, e que não houve diferenças devidas aos itens épocas, plantas, tamanho de raízes e respectivas interações.

As variedades Aipim Paraguaio Prêto, Guaxupé, Santa e Ipy Tupã não diferiram. As duas primeiras apresentaram menor teor de ácido cianídrico que as variedades Vassourinha, Tatu e Branca do Pomar, não havendo diferença entre estas.

A análise estatística dos resultados referentes aos teores de HCN na matéria seca é apresentada no quadro 4.

Os resultados diferiram muito pouco daqueles obtidos com a substância original; houve diferenças entre variedades e entre as interações variedades  $\times$  épocas.

As variedades Aipim Paraguaio Prêto, Guaxupé e Ipy Tupã não diferiram entre si. A Aipim Paraguaio Prêto teve menos ácido cianídrico que a Santa, Branca do Pomar, Vassourinha Antiga e Tatu.

As três variedades mais ricas em HCN são a Tatu, Branca do Pomar e a Vassourinha, as quais não diferem entre si, diferindo da Guaxupé e Aipim Paraguaio Prêto e não diferindo das variedades Santa e Ipy Tupã.

É interessante lembrar que as variedades Tatu e Vassourinha, cujas raízes mostraram os teores mais elevados, são, justamente, as de maior consumo entre nós.

Também aqui não houve diferença entre os itens época de colheita, plantas, tamanho de raízes e as respectivas interações.

Houve tendência de aumento de ácido cianídrico de março para abril, o teor caindo um tanto em maio e junho; as diferenças, entretanto, não foram significativas.

Não tendo havido diferenças acentuadas entre épocas, tamanho de raízes, nem muita variação entre as plantas, julgou-se que a média geral poderia caracterizar melhor os teores para cada variedade (quadro 5).

QUADRO 1. — Teor de ácido cianídrico na substância original da polpa de raízes de alpíns (em mg por 100 g de substância)

Épocas	Variedades e tamanho das raízes (*)																							
	Alpim Paraguaio Preto			Ipy Tupã			Vassourinha Antiga			Santa ou Santista			Guaxupé			Tatu			Branca do Pomar					
	G	M	P	G	M	P	G	M	P	G	M	P	G	M	P	G	M	P	G	M	P			
<b>Planta 1</b>																								
E1	2	2	3	3	3	4	11	2	2	6	6	7	6	4	5	6	6	10	5	6	9	10	5	6
E2	2	2	2	7	9	9	7	10	11	5	5	5	4	5	6	11	6	6	9	6	10	6	9	6
E3	2	2	3	3	7	-----	8	3	3	6	9	5	3	4	4	7	10	-----	11	11	9	-----	-----	-----
E4	3	5	3	6	7	6	11	7	6	4	6	5	3	3	3	5	4	6	4	4	9	6	4	9
<b>Planta 2</b>																								
E1	3	2	3	6	4	5	9	8	9	5	3	4	4	3	5	10	7	6	8	9	8	-----	-----	-----
E2	2	2	2	6	5	5	2	8	7	4	5	7	4	7	5	10	11	11	12	7	10	-----	-----	-----
E3	3	3	5	5	4	5	3	12	6	2	2	-----	4	3	3	8	5	6	4	12	9	-----	-----	-----
E4	4	5	4	5	8	-----	6	8	10	10	6	5	4	3	5	3	6	5	5	8	6	-----	-----	-----

(\*) G = grandes; M = médias; P = pequenas

QUADRO 2. — Teor de ácido cianídrico na substância seca da polpa de raízes de aipins (em mg por 110 g da matéria seca)

Épocas	Variedades e tamanho das raízes (*)																													
	Aipim Paraguaio Preto				Ipy Tupá				Vassourinha Antiga				Santa ou Santista				Guaxupé				Tatu				Branca do Pomar					
	G		M		P		G		M		P		G		M		P		G		M		P		G		M		P	
<b>Planta 1</b>																														
E <sub>1</sub>	5	4	7	8	9	10	31	24	9	10	17	15	18	19	11	14	27	36	12	14	22									
E <sub>2</sub>	4	4	4	26	17	24	26	33	13	14	11	12	14	11	12	14	36	17	19	14	23									
E <sub>3</sub>	4	4	4	7	16	19	7	12	15	24	13	7	10	9	19	23	25	25	25	20	20									
E <sub>4</sub>	6	11	7	14	17	13	25	16	14	11	15	12	8	7	7	13	9	14	9	20	20									
<b>Planta 2</b>																														
E <sub>1</sub>	7	5	7	15	11	12	22	19	22	13	8	10	11	8	14	29	18	17	18	21	20									
E <sub>2</sub>	4	5	5	14	13	7	19	21	12	13	20	10	17	12	29	29	29	29	28	16	22									
E <sub>3</sub>	6	6	11	11	9	11	10	29	14	5	5	10	7	7	7	20	11	13	12	28	20									
E <sub>4</sub>	9	11	9	12	18	16	22	25	25	26	15	13	10	7	13	9	14	12	11	20	15									

(\*) G = grandes; M = médias; P = pequenas.

QUADRO 3. — Análise da variância do teor em ácido cianídrico, na substância original

Fontes de variação	Somas de quadrados	G. L.	Quadrados médios	F
Total .....	1 203,71	160		
Época .....	34,82	3	11,61	
Variedade .....	506,25	6	84,38	19,58**
Época × variedade .....	145,84	18	8,10	1,88*
Pl. (época × variedade) ...	127,50	28	4,55	
Tamanho .....	3,47	2	1,74	
Tamanho × época .....	31,20	6	5,20	
Tamanho × variedade .....	13,12	12	1,09	
Tamanho × época × var. ...	130,51	36	3,63	
Erro .....	211,00	49	4,31	

d.m.s. (5%) Tukey =  $qs_{\bar{x}} = 4,67 \sqrt{8,10 \div 24} = 2,76$

QUADRO 4. — Análise da variância do teor em ácido cianídrico, na substância seca

Fontes de variação	Somas de quadrados	G. L.	Quadrados médios	F
Total .....	8 673,98	158		
Época .....	447,07	3	149,02	
Variedade .....	3 685,73	6	614,28	23,27**
Época × variedade .....	1 214,18	18	67,45	2,55**
Pl. (época × variedade) ...	877,66	28	31,34	
Tamanho .....	10,33	2	5,16	
Tamanho × época .....	256,15	6	42,69	
Tamanho × variedade .....	152,67	12	12,72	
Tamanho × época × var. ...	789,85	36	21,94	
Erro .....	1 240,34	47	26,39	

d.m.s. (5%) Tukey =  $qs_{\bar{x}} = 4,67 \sqrt{67,45 \div 24} = 7,80$

QUADRO 5. — Teores médios e intervalo de confiança 95% no teor em ácido cianídrico, na substância original

Época da colheita	Variedades							Média
	Vassou- rinha Antiga	Ipy Tupã	Santa ou Santis- ta	Tatu	Guaxu- pé (test.)	Aipim Para- guaio Prêto	Branca do Pomar	
1.ª (de 18 a 26/3/58) -----	7	4	5	8	4	2	7	5,3
2.ª (de 15 a 24/4/58) -----	7	7	5	10	5	2	9	6,4
3.ª (de 14 a 23/5/58) -----	6	5	5	7	3	3	9	5,4
4.ª (de 16 a 27/6/58) -----	8	6	6	5	3	4	7	5,6
Média geral -----	7,0	5,5	5,2	7,5	3,7	2,7	8,0	5,7
Limite inferior -----	5,8	4,3	4,0	6,3	2,5	1,5	6,8	
Limite superior -----	8,2	6,7	6,4	8,7	4,9	3,9	9,2	

Para estimar os respectivos teores em ácido cianídrico foram calculados os limites de confiança 95% para as médias das variedades. Tais resultados acham-se nas duas últimas linhas do quadro 5.

Os resultados referentes à matéria seca encontram-se no quadro 6.

QUADRO 6. — Teores médios e intervalos de confiança 95% no teor em ácido cianídrico na substância seca

Época de colheita	Variedade							Média
	Vassou- rinha Antiga	Ipy Tupã	Santa ou Santis- ta	Tatu	Guaxu- pé (test.)	Aipim Para- guaio Prêto	Branca do Pomar	
1.ª (de 18 a 26/3/58) -----	19	11	13	25	13	6	18	15,0
2.ª (de 15 a 24/4/58) -----	22	17	14	28	13	4	20	16,9
3.ª (de 14 a 23/5/58) -----	15	11	12	17	8	6	22	13,0
4.ª (de 16 a 27/6/58) -----	20	15	15	12	9	9	16	13,7
Média geral -----	19,0	13,5	13,5	20,5	10,7	6,2	19,0	14,6
Limite inferior -----	16,9	11,4	11,4	18,4	8,6	4,1	16,9	
Limite superior -----	21,1	15,6	15,6	22,6	12,8	8,3	21,1	

Simultâneamente foi determinado o teor de ácido cianídrico em duas variedades da coleção, conhecidas como bravas, a Brava de Itu e a Pitanga, e, ainda, numa terceira variedade, de consumo de mesa, que é a Vassourinha antiga, tôdas com 10 meses de idade. Foi adotado o mesmo sistema de amostragem, isto é, foram tomadas ao acaso duas plantas de cada variedade e em suas raízes foi determinado o teor de ácido cianídrico na substância original e na matéria sêca, em raízes pequenas, médias e grandes. Os valores obtidos se encontram no quadro 7.

QUADRO 7. — Teor de ácido cianídrico (em mg por 100 g) na polpa de raízes de mandioca Vassourinha antiga, Pitanga e Brava de Itu

Amostra	Variedade	Tamanho das raízes	HCN		Data da amostragem e análise
			M. original	M. sêca	
A. E. 1 ----	Vassourinha Antiga	Grandes	6	14	26/5/58
A. E. 2 ----		Médias	9	20	
A. E. 3 ----		Pequenas	16	38	
A. E. 4 ----		Grandes	11	25	
A. E. 5 ----		Médias	7	16	
A. E. 6 ----		Pequenas	7	19	
A. E. 7 ----	Pitanga	Grandes	30	80	27/5/58
A. E. 8 ----		Médias	35	87	
A. E. 9 ----		Pequenas	39	109	
A. E. 10 ----		Grandes	36	89	
A. E. 11 ----		Médias	41	96	
A. E. 12 ----		Pequenas	40	95	
A. E. 13 ----	Brava de Itu	Grandes	24	54	29/5/58
A. E. 14 ----		Médias	24	54	
A. E. 15 ----		Pequenas	51	118	
A. E. 16 ----		Grandes	33	79	
A. E. 17 ----		Médias	46	114	
A. E. 18 ----		Pequenas	36	97	

A análise estatística dos resultados referentes à substância original mostrou que tôda a variação era devida praticamente às diferenças entre as variedades, como pode ser visto no quadro 8.

QUADRO 8. — Análises da variância do teor em ácido cianídrico encontrado na substância original e na matéria sêca das variedades Vassourinha, Pitanga e Brava de Itú

Fontes de variação	Somas de quadrados	G. L.	Quadrados médios	F
<b>Substância original</b>				
Total .....	3 675,62	17		
Variedade .....	2 902,12	2	1 451,06	21,25**
Planta (d. variedade) .....	76,83	3	25,61	
Tamanho .....	200,78	2	100,39	
Tamanho × variedade .....	86,22	4	21,56	
Erro .....	409,67	6	68,28	
<b>Matéria sêca</b>				
Total .....	23 161,78	17		
Variedade .....	18 268,44	2	9 134,22	26,71**
Planta (d. variedade) .....	709,34	3	236,45	
Tamanho .....	1 570,11	2	785,06	2,30
Tamanho × variedade .....	562,23	4	140,56	
Erro .....	2 051,66	6	341,94	

Um estudo de contrastes revelou não haver diferença entre as variedades Pitanga e Brava de Itú. Houve diferença altamente significativa entre a Vassourinha e as outras duas variedades.

A análise estatística referente aos teores encontrados na matéria sêca encontram-se no quadro 8.

As conclusões obtidas são exatamente as mesmas. Houve diferença estatística exclusivamente quanto aos teores das variedades. Somente o contraste entre Vassourinha e as duas variedades bravas foi altamente significativo.

Os limites de confiança 95% calculados para os dois itens (substância original e matéria sêca) são:

a) *Substância original:*

Vassourinha	$0,0093 \pm 0,0083$	ou	$0,001 < \mu_1 < 0,0176$
Pitanga	$0,0368 \pm 0,0083$	ou	$0,0285 < \mu_2 < 0,0451$
Brava de Itú	$0,0357 \pm 0,0083$	ou	$0,0274 < \mu_3 < 0,0440$

b) *Matéria sêca:*

Vassourinha	$0,0220 \pm 0,0185$	ou	$0,0035 < \mu_1 < 0,0405$
Pitanga	$0,0927 \pm 0,0185$	ou	$0,0742 < \mu_2 < 0,1112$
Brava de Itú	$0,0860 \pm 0,0185$	ou	$0,0675 < \mu_3 < 0,1045$

#### 4 — CONCLUSÕES

Nas condições de Campinas, Estado de São Paulo, foram observadas diferenças acentuadas entre os teores de ácido cianídrico das variedades mansas estudadas e das duas variedades bravas, seja nos teores da substância original ou calculados na matéria seca. Em média, as variedades bravas foram três vèzes mais ricas em HCN do que as variedades mansas aqui estudadas.

Não houve diferenças muito acentuadas entre as sete variedades mansas. Um grupo abrangendo as variedades Branca do Pomar, Tatu e Vassourinha apresentou teor mais elevado, diferindo principalmente das variedades Aipim Paraguaio Prêto e Guaxupé.

Houve tendência de aumento de ácido cianídrico de março para abril, o teor caindo um tanto em maio e junho. As diferenças não foram, porém, significativas. Não houve diferença entre plantas, épocas de colheita ou tamanho de raízes. Em face dos resultados obtidos, as futuras amostragens na polpa de raízes poderão ignorar essas diferenças.

Considerando que, embora apresentando teor dos mais altos no grupo das variedades mansas, a variedade Vassourinha vem sendo consumida em grande escala na alimentação humana e de animais, sem, contudo, causar sintomas de envenenamento, pode-se recomendar, com segurança, tôdas as variedades mansas estudadas neste trabalho para consumo alimentar após cozimento, principalmente durante os meses de março a junho, quando, em regra, as mesmas apresentam-se de cozimento fácil e de melhor palatabilidade.

#### HYDROCYANIC ACID CONTENT IN THE CORE OF CASSAVA

#### SUMMARY

Studies were made to evaluate the content of hydrocyanic acid in the core of cassava roots. Seven varieties of the sweet cassava group and two varieties of the bitter type were analysed in order to evaluate the differences between plants, size of roots and age of plants.

The results obtained point out large differences between the two groups. Among the edible varieties, Vassourinha, Tatu and Branca do Pomar presented a high amount of hydrocyanic acid. Nevertheless they can be safely used as human food, after cooking.

Since no statistical differences were found between plants, size of roots and age, the sampling technique will be much easier in the future.

**LITERATURA CITADA**

1. BOLHUIS, G. G. The toxicity of cassava roots. Netherlands, J. Agric. Sci. 2(3). 23 p. 1954. (Separata)
2. CORREIA, F. A. Ácido cianídrico em algumas variedades de mandioca. *Bragantia* 7:[15]-22. 1947.
3. GRANER, E. A. Contribuição para o estudo citológico da mandioca. Piracicaba, Universidade de São Paulo, Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", 1935. 28 p.
4. Institut Colonial de Marseille. Congrès du manioc. Marseille, Société d'Éditions e d'Impressions A. Lestohan, 1949. 165 p.
5. TREADWELL, F. P. Manuel de Chimie Analytique, 4.<sup>a</sup> ed. Paris, Dunod, 1934. V. 2, p. 662.
6. ZEHNTNER, L. Estudo sobre algumas variedades de mandiocas brasileiras. Rio de Janeiro, Sociedade Nacional de Agricultura, Imprensa Inglesa 1919. vi, 112 p.