

CROMO (III), CROMO (VI) E CROMO TOTAL EM ALGUNS VINHOS BRASILEIROS

CHROMIUM (III), CHROMIUM (VI) AND TOTAL CHROMIUM IN SOME BRAZILIAN WINES

Carlos Eugênio Daudt¹ Marta Weber Canto²

RESUMO

Cromo(III), Cromo(VI) e Cromo total foram analisados em cento e quatro (104) vinhos comerciais brasileiros, brancos, rosados e tintos. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite foi utilizada nas determinações. Herquat 464 (Aliquat 336), uma mistura de cloreto de metiltricaprilil amônio (CH₃N[(CH₂)₇CH₃]₃Cl⁻) com grupos alquil consistindo principalmente em cadeias C8 - C10, foi utilizado como catalisador de transferência de fase. Valores médios (ug/l) encontrados em vinhos brancos, rosados e tintos foram respectivamente: Cr(III): 11,02 , 12,53 e 8,06; Cr(VI): 8,81 , 26,56 e 5,94; Cr total: 18,14 , 39,08 e 14,00.

Palavras-chave: vinhos, cromo total, cromo (III) e cromo(VI).

SUMMARY

Chromium(III), Cr(VI) and Cr total were analyzed in one hundred and four (104) white, pink and red commercial brazilian wines. Atomic Absorption Spectrometric with Graphite Furnace was used for the analysis. Herquat 464 (Aliquat 336), a mixture of methyl trycaprillyl ammonium chloride (CH₃N[(CH₂)₇CH₃]₃Cl⁻)

with alkyl groups of C8 - C10 chains, was used as a transfer phase catalizer. Mean values (ug/l) found in white, pink and red wines were respectively: Cr(III): 11.02, 12.53 and 8.06; Cr(VI): 8.81, 26.56 and 5.94; Cr total: 18.14, 39.08 and 14.00.

Key words: Wines - Total Chromium - Chromium(III) - Chromium(VI)

INTRODUÇÃO

Cromo (Cr) pode ocorrer em cada um dos estados de oxidação de -2 a +6, mas somente os estados 0, +2, +3 e +6 são comuns. Compostos de Cr com estado de oxidação abaixo de +3 são reduzidos e os maiores de +3 são oxidados. Assim, apenas dois estados são encontrados na natureza, o Cr (III) e o Cr(VI). Sob a forma de Cr(III), atua como micronutriente essencial para o metabolismo de carboidratos e lipídios (SCHROEDER, 1968) e na forma de Cr (VI) como agente carcinogênico e genotóxico (LEONARD et al, 1984; LEVY & VENITT, 1986).

Cromo(III) uma vez absorvido, combina-se com proteínas plasmáticas, distribuindo-se nos tecidos em função de sua quantidade (MERTZ, 1969). A absorção do Cr(VI) é influenciada pela acidez do suco gástrico que pode favorecer a sua redução para Cr(III), e a presença de outros compo-

¹Engenheiro Agrônomo, PhD, Professor Titular do Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos. Centro de Ciências Rurais (CCR), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - 97119-900 - Santa Maria, RS. Autor para correspondência.

²Farmacêutico-Bioquímico, aluna do Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, atualmente Professor Assistente da Universidade Rural do Rio de Janeiro.

nentes dos alimentos, que podem atuar como redutores (ácido ascórbico, compostos sulfídricos...) ou bloqueadores. Uma vez no interior da célula, o Cr(VI) é rapidamente reduzido a Cr(III), como por exemplo, pela hemoglobina e retículo endoplasmático (MARMO, 1987).

Segundo MERTZ et al. (1974), Cr(III) é um componente ativo do fator de tolerância à glicose (GTF) e assim potencializa a interação receptor insulina-insulina com conseqüente resposta biológica. Conforme JEEJEEBHOY et al. (1977), uma deficiência de Cr, no homem, pode provocar uma intolerância à glicose (indicador mais sensível), inabilidade para utilizar glicose para energia, neuropatias com níveis de insulina normais, aumento de ácidos graxos livres e do colesterol sérico no sangue, baixo quociente respiratório, anormalidades no metabolismo do nitrogênio, com conseqüente redução do crescimento e longevidade.

Um número crescente de trabalhos (BARBORIAK, 1984; KLATSKY et al., 1974; KLURFELD et al., 1983) tem surgido na literatura mundial, durante os últimos 10 anos, sugerindo que a ingestão moderada de álcool possa exercer um efeito atenuante no desenvolvimento de doenças cardiocoronarianas (CHD). O vinho foi considerado responsável por este efeito protetor através de seus outros constituintes, como os compostos aromáticos ou os elementos -traço e não propriamente o álcool (KWAN et al., 1979). Hoje outras substâncias, como resveratrol, flavonóides e outros fenóis são aparentemente responsáveis por este efeito protetor.

O consumo de vinho tinto por coelhos produziu uma significativa redução na aterosclerose aórtica; o branco juntamente com o uísque produziu uma leve redução e a cerveja, nenhum efeito significativo (KLURFELD & KRITCHEVSKY, 1981). Uma injeção diária, durante seis meses, de 10ug de levedura contendo 218ug de Cr, dada para um grupo de 23 pessoas normais e diabéticas - subdivididas em sadios, hiperglicêmicos, diabéticos dependentes e não dependentes de insulina - apenas o grupo de hiperglicêmicos apresentou uma melhora estatisticamente significativa no controle da glicose sangüínea, na diminuição dos lipídios do soro e no risco de CHD (VINSON & BOSE, 1984).

Cromo está presente, na ordem de poucos ug/l, na água, ar, solo, plantas, alimentos, animais e homens, conforme FAN & HARDING-BARLOW (1988); as quantidades dependem muito da proximidade ou não com áreas industriais (MERTZ, 1969).

CUNNINGHAM & STROUBE (1987) encontraram várias quantidades (ug/kg) em diferentes alimentos (mínimo e máximo): leite e derivados (0,0 - 245); carne de gado, aves e peixes (0,0 - 340); batata (0,0 - 239); vegetais de folhas (0,0 - 124); legumes (0,0 - 434); frutas (0,0 - 171); óleos e gorduras (49 - 151); açúcares e adjuvantes (0,0 - 132) e bebidas (0,0 - 32).

Analisando 27 marcas de cervejas americanas e de outras procedências, ANDERSON & BRYDEN (1983)

encontraram valores entre 0,48 - 56ug/l de Cr total e verificaram que o consumo médio de 355ml desta bebida forneceu em média 3,4ug/l de Cr ou o correspondente a 7% das necessidades mínimas diárias recomendadas para uma injeção adequada de Cr.

VAN SCHOOR et al. (1986) analisando 95 vinhos europeus encontraram uma média de 35,4 ug/l de Cr (mínimo de 13 e máxima de 186 ug/l). Baseado no consumo médio de vinhos de alguns países (Tabela 1) concluíram que na Itália, França e Espanha o vinho suplementa de 22 a 16%, respectivamente, das necessidades mínimas recomendadas para a ingestão de Cr segundo a FOOD AND NUTRITION BOARD (1980).

A literatura mundial é deficiente neste elemento em vinhos; a literatura brasileira sobre Cromo (em qualquer forma) em vinhos inexistente para nosso conhecimento.

O objetivo do presente trabalho foi determinar Cr total, Cr(III) e Cr(VI) em vinhos brasileiros e comparar os dados obtidos com os de outros países.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisados 104 vinhos comerciais sendo 47 brancos, 46 tintos e 11 rosados adquiridos aleatoriamente.

A determinação analítica do cromo foi realizada num espectrômetro de absorção atômica (EAA), marca Perkin-Elmer, modelo 2380, equipado com forno de grafite (FG), modelo 400 e conjunto "autosampler", usando uma lâmpada de cátodo ôco para Cr como fonte primária. Foram utilizados tubos de grafite cobertos piroliticamente e nitrogênio como gás de arraste com um fluxo contínuo de 50ml/minuto. A determinação foi realizada a 357,9nm conforme JONG & BRINKMANN (1978) e ARPADJAN & KRIVAN (1988) com algumas modificações. A determinação de Cr total foi feita diretamente por EAAFG (ARPADJAN & KRIVAN, 1988; JONG & BRINKMANN, 1978) após tratamento da amostra com 0,8% de uma solução de 50ug/l de tungstato de sódio (modificador de matriz).

Tabela 1 - Ingestão diária de Cromo pelo vinho em cinco países europeus.

País	Consumo (ml/dia)	Concentração (ug/l)	Ingestão (ug/dia)
Itália	294	29,7	8,7
França	284	39,3	11,2
Espanha	171	46,7	8,0
Bélgica	47	35,4	1,7
Holanda	41	35,4	1,6

Fonte: VAN SCHOOR et al. (1986)

Todo o material utilizado foi sempre cuidadosamente limpo para evitar a presença de Cr.

Soluções-padrão de nitrato de Cr(III) e cromato de potássio foram preparadas com reagentes de grau analítico. As soluções de Cr(III) foram acidificadas com HCl 0,01M, através de lavagem do recipiente, com a finalidade de prevenir a absorção de Cr(III) pelas paredes do mesmo. Herquat 464 (Aliquat 336) - fornecido por Herga Industria Químicas S/A, constituído de uma mistura de cloreto de metil tricaprilil amônio com grupos alquil que consistem principalmente em cadeias C8 - C10, foi utilizado como catalisador de transferência de fase. Tiocianato de potássio 1M e tungstato de sódio 50ug/l (modificador de matriz). Todos os demais reagentes foram de grau analítico e testados para branco em Cr.

Para a extração de Cr(VI), uma amostra de 500ml foi acidificada até pH 2,0 com ácido hidrocloreto concentrado, adicionada de 5ml de uma solução de 0,1M Herquat 464 em tolueno, agitada por três minutos, ocorrendo a separação de fases em 15 a 20 minutos. À fase orgânica foi adicionada de tungstato de sódio (3,16) e medida em EAAFG.

Para analisar Cr(III) a amostra (500ml) foi neutralizada com NaOH para pH entre 6,0 e 8,0, seguida da adição de 15ml de Tiocianato de Potássio 1M. O procedimento para a determinação foi idêntico ao adotado para Cr total (3,16).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A legislação brasileira através do Decreto nº 55.871 de 26/03/1975, fixa sob o título de contaminante inorgânico o limite de 0,1ppm ou 100ug/l para o Cromo "em qualquer alimento". A Tabela 2 apresenta a quantidade de Cr total, Cr(III) e Cr(VI) encontrada nos 104 vinhos comerciais brasileiros analisados. Apenas cinco vinhos apresentaram uma concentração em Cr total acima de 50ug/l. Três destes cinco apresentaram uma concentração acima de 100ug Cr total/l: um vinho branco, um tinto e um rosado. De acordo com a Tabela 3, numa comparação com valores encontrados em outros países, os resultados acima podem ser considerados normais.

Em amostras com desvio padrão da média tão grande, usar valores médios em vinhos de procedência tão diversa pode não ter muito significado; por outro lado, usar somente valores mínimos e máximos também tem pouco valor. Como não existem dados para comparação com os vinhos brasileiros, a média será usada a exemplo do que acontece com vinhos de outros países. Além disto o desvio padrão da média, o número de amostras e os dados da Tabela 2 ajudam a fornecer uma idéia melhor. Assim, os vinhos tintos (Tabela 2) apresentaram, em média, menores concentrações de Cr(III) e Cr(VI), em relação aos vinhos brancos e rosados.

Tabela 2 - Concentrações de Cromo (ug/l) encontrados para Cromo (III), Cromo (VI) e Cromo total em vinhos branco, rosado e tinto comerciais.

Níveis	Vinho		
	Branco	Rosado	Tinto
Nº de amostras	47	11	46
Cr (III)			
Mínimo	n.d	n.d.	n.d.
Máximo	77,06	25,88	55,88
Média	11,02	12,53	8,06
Erro da média	12,01	7,10	10,62
PM	53,76	50,20	61,94
DPPM	±31,16	±30,58	±34,53
Cr (VI)			
Mínimo	0,10	0,10	n.d.
Máximo	41,24	164,01	70,29
Média	8,81	26,56	5,94
Erro da média	9,48	45,36	12,41
PM	41,32	49,80	38,53
DPPM	±29,81	±30,58	±34,53
Cr total			
Mínimo	0,20	1,00	0,20
Máximo	113,14	181,07	110,28
Média	18,14	39,08	14,00
Erro da média	17,72	48,49	21,06

PM: Percentual Médio

DPPM: Desvio Padrão do Percentual Médio

n.d.: não detectado

As concentrações médias de Cr(III) foram maiores que as de Cr(VI) tanto nos vinhos brancos quanto nos tintos. Entretanto, nos vinhos rosados esta relação foi inversa, o que pode ser justificado tentativamente pela amostragem reduzida (11 vinhos) e maior desvio padrão da média (45,36) em relação aos demais.

Por outro lado, os percentuais médios (Tabela 2) de Cr(III) foram superiores ao de Cr(VI) para os três tipos de vinhos; entretanto, apenas nos vinhos tintos este predomínio foi importante (61,94-38,53 =23,41%).

Se o Cromo fosse o elemento determinante e se estes resultados fossem o padrão para todos os vinhos, talvez o maior percentual de Cr(III) nos vinhos tintos comerciais explicasse porque KLURFELD & KRITCHEVSKI (1981) observaram uma redução significativa na aterosclerose aórtica com o consumo de vinho tinto e somente uma leve redução com o vinho branco.

Tabela 3 - Valores encontrados na literatura para o Cromo em vinhos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.*

Origem	Especificações	Cromo (ug/l)			Referência
		N	Média	Limite mín-máx	
EUA					
Concord	Mad. ver. (8 meses)	-	20,0	-	STOEWSAND et al. (1979)
	Cuba inox (7 meses)	-	70,0	-	STOEWSAND et al. (1979)
Seibel - 9549	Carvalho (8 meses)	-	10,0	-	STOEWSAND et al. (1979)
FRANÇA					
Alsace	comércio	06	117,3	46-224	MEDINA (1978)
Beaujolais	comércio	05	9,6	6 - 14	MEDINA (1978)
Bordelais branc	comércio	15	16,8	6 - 35	MEDINA (1978)
Bordelais rouge	comércio	24	17,1	5 - 48	MEDINA (1978)
Côtes du Rhône	comércio	16	32,3	9 - 69	MEDINA (1978)
Angers	experimental	11	39,5	22 - 99	MEDINA (1978)
Bordeaux	experimental	20	5,5	2 - 8	MEDINA (1978)
Montpellier	experimental	11	37,5	6 - 149	MEDINA (1978)
ITÁLIA					
Firenze		20	29,0	16 - 86	VAN SCHOOR et al. (1986)
Verona		17	29,7	19 - 74	VAN SCHOOR et al. (1986)
ESPAÑA					
Ebro-Rioja		-	46,7	29 - 140	VAN SCHOOR et al. (1986)

N: número de amostras; alguns autores não especificaram o número ou origem das amostras.

*: As comparações são difíceis, pela variabilidade de condições usadas.

A FOOD AND NUTRITION BOARD (1980) recomenda 50 a 200ug de Cr/dia como ingestão necessária e adequada. Se o vinho fosse o único responsável pelas nossas necessidades diárias de Cromo e considerando a média brasileira de consumo em torno de 2,6l de vinho per capita anual teríamos um consumo médio diário ao redor de 7ml de vinho (considerando 150 milhões de habitantes).

Assim, o consumo de 7ml/dia do vinho com 181,07ug Cr total/l (máximo encontrado) poderá suplementar 2,58% ou 0,64% das necessidades mínimas ou máximas para uma ingestão necessária e adequada de Cr (dependendo se levar em consideração 50 ou 200ug de Cr/dia).

Em relação as médias das concentrações de Cr total (Tabela 2) apresentadas pelos vinhos tintos, brancos e rosados comerciais, que são dados mais reais, um consumo de 375ml diariamente (somente como exemplo) poderia suplementar cerca de 10,5% (tintos), 13,6% (brancos) e 29,3% (rosados) das necessidades mínimas recomendadas.

Somente para comparação, em países como a Itália, França e Espanha com um consumo de vinho per capita maior, em torno de 294, 284 e 171ml/dia (VAN SCHOOR et al., 1986), a suplementação das necessidades mínimas diárias para uma ingestão adequada de Cr seriam de 17,46%, 22,32% e 15,97%, respectivamente.

Pelos resultados encontrados, parece claro que o uso de tanques de aço inoxidável, para a fermentação e conservação, não tem muita influência sobre a quantidade de Cromo total encontrada em vinhos como poderia ser esperado em virtude da solda utilizada na confecção destes tanques ser composta normalmente de cromo e molibdênio. Se houvesse grande influência os vinhos brancos deveriam ter uma quantidade de cromo muito maior que os outros vinhos pela maior utilização de tanques de aço inoxidável durante seu processamento.

Juntamente com o vinho, outros tipos de alimentos (CUNNINGHAM & STROUBE, 1987; FARRÉ & LAGARDA, 1986; STOEWSAND et al., 1979) também constituem fontes dietéticas de Cr, mas entre estes apenas as bebidas alcoólicas (BARBORIAK, 1984; KLATSKY et al., 1974; KLURFELD et al., 1983) e mais especificamente o vinho (LEGER et al., 1979), e entre eles o tinto (KLURFELD et al., 1983), estão relacionados com o efeito atenuante no desenvolvimento de doenças cardiocoronarianas.

CONCLUSÕES

Os vinhos comerciais analisados apresentaram valores médios menores que 40ug de Cromo total por litro, abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira em "qualquer alimento" (100ug/l).

Em média existe mais Cr(III) do que Cr(VI) tanto em vinhos brancos quanto em vinhos tintos.

Apenas os vinhos tintos apresentaram percentuais médios maiores, de Cr(III).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP e CNPq pelo parcial financiamento deste trabalho, a HERGA Indústrias Químicas S.A. pelo fornecimento de Herquat 464 (Aliquat-336), a Perkin-Elmer pelos tubos de grafite e ao CNPQ-EMBRAPA pela cedência de seus equipamentos e colaboração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, R.A., BRYDEN, N.A. Concentration, insulin potentiation, and absorption of chromium in beer. *Journal Agric Food Chem*, Washington, v. 31, n. 2, p. 308-311, 1983.
- ARPADJAN, S., KRIVAN, V. Behaviour of chromium in the graphite furnace during the performance of the flameless absorption spectrometry. *Fresenius Z Anal Chem*, Ulm, v. 329, p. 745-749, 1988.
- BARBORIAK, J.J. Alcohol, lipids and heart disease. *Alcohol*, U.S.A. v. 1, p. 341-345, 1984.
- CUNNINGHAM, W.C., STROUBE, W.B.Jr. Application of an instrumental neutron activation analysis procedure to analysis of food. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 63, p. 29-43, 1987.
- FAN, A.M., HARDING-BARLOW, I. **Chromium Hazard Evaluation Section**, Berkeley, Department of Health Services, 1988.
- FARRÉ, R., LAGARDA, M.J. Chromium content in foods. *Journal of Micronutrient Analysis*, Northern Ireland, v. 2, p. 201-209, 1986.
- FOOD AND NUTRITION BOARD (National Research Council USA). **Recommended Dietary Allowances**, Washington, D.C. National Academy of Sciences, 1980. 157 p.
- JEEJEBHOY, K. N., CHU, R.C., MARLISS, E.B., et al. Chromium Deficiency, glucose Intolerance, and Neuropathy Reversed by Chromium Supplementation, in Receiving Long-term total parenteral Nutrition, *The American Journal of Clinical Nutrition*, New York, v. 30, p. 531-38, 1977.
- JONG, G.J., BRINKMANN, U.A. Determination of Cr(III) and Cr (VI) in sea Water by Atomic Absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 98, p. 243-250, 1978.
- KLATSKY, A.L., FRIEDMAN, G.D., SIEGELAUB, A.B. Alcohol consumption before myocardial infarction. *Ann Intern Med*, London v. 81, p. 294-301, 1974.
- KLURFELD, D.M., KRITCHEVSKY, D. Differential effects of alcoholic beverages on experimental atherosclerosis in rabbits. *Experimental and Molecular Pathology*, New York v. 34, p. 62-71, 1981.
- KLURFELD, D.M., TEPPER, S.A., KRITCHEVSKY, D. Alteration of lipid metabolism in rats by consumption of alcoholic beverages. *Nutrition Reports International*, California, v. 27, n. 5, p. 983-991, 1983.
- KWAN, W.O., KOWALSKI, B.R., SKOGERBOE, R.K. Pattern recognition analysis of elemental data. Wines of *Vitis vinifera* cv. Pinot Noir from France and the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 27, p. 1321-1326, 1979.
- LEGER, A.S.S.T., COCHRANE, A.L., MOORE, F. Factors associated with cardiac mortality developed countries with particular reference to the consumption of wine. *The Lancet*, London, v. 12, p. 1017-1020, May 1979.
- LEONARD, A., GERBER, G.B., JACQUET, P., et al. Mutagenicity, carcinogenicity, and teratogenicity of industrially used metals, In: **Carcinogenicity, mutagenicity, and teratogenicity of industrial pollutants**. New York, Plenum Press, 1984. p. 59-126.
- LEVY, L.S., VENITT, S. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium compounds: the association between bronchial metaplasia and neoplasia. *Carcinogenesis Oxford, England*, v. 7, p. 831-835, 1986.
- MARMO, E. Il Cromo: aspetti fisico-chimici, biologici e tossicologici. *Estratto da la Riforma Medica*, v. 102, n. 6, p. 229-266, 1987.
- MEDINA, B. **Application de la spectrometrie d'absorption atomique sans flamme au dosage de quelques métaux dans les vins**. Bordeaux, France, 172 p. Thèse (Docteur en Oenologie). Université de Bordeaux II, 1978.
- MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, v. 42, n. 2, p. 163-238, 1969.
- MERTZ, W., TOEPFFER, E.W., ROGINSKI, E.E., et al. Present knowledge of the role of chromium. *Federation Proceedings*, Atlantic City, v. 33, n. 11, p. 2275-2281, 1974.
- SCHROEDER, H.A. The role of chromium in mammalian nutrition. *The American Journal of Clinical Nutrition*, New York, v. 21, n. 3 p. 230-244, 1968.
- STOEWSAND, G.S., STAMER, J.R., KOSIKOWSKI, F.V., et al. Chromium and nickel in acidic foods and by-products contacting stainless steel during processing. *Bull Environm Contam Toxicol*, New York, v. 21, p. 600-603, 1979.
- VAN SCHOOR, O., CLAES, I., DEELSTRA, H. Chromium content of european wines. *Belgian Journal of Food Chemistry and Biotechnology*, Belgian, v. 41, n. 3 p. 59-62, 1986.
- VINSON, J.A., BOSE, P. The effect of high chromium yeast on the blood glucose control and blood lipids of normal and diabetic human subjects. *Nutrition Reports International California*, v. 30, n. 4, p. 911-917, 1984.