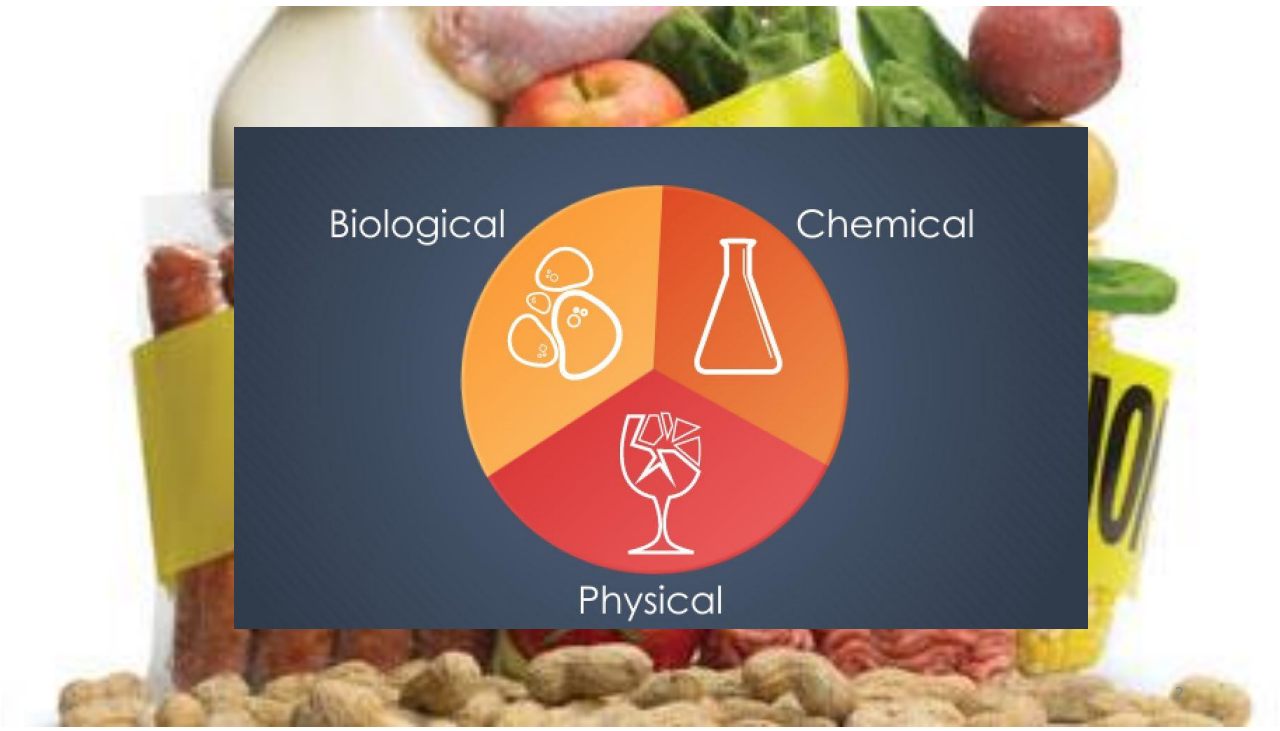
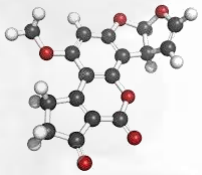
Contaminantes alimentares

1



2

Contaminantes químicos

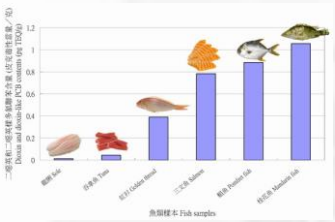


- Contaminantes químicos
  - Ambientais
  - De processamento
  - De contacto

3

3

Contaminantes químicos



- Contaminantes ambientais
  - Transferidos do ambiente para a cadeia alimentar
    - Dioxinas
    - Metais pesados
    - Toxinas produzidas por fungos, plantas ou algas

4

4

Contaminantes químicos

Contaminantes de processamento

Produzidos como resultado de reacções químicas durante processamento e preparação culinária

Acrilamida

Furanos

Aminas heterocíclicas

Top 20 Foods by Mean Acrylamide Intake

Food	Mean AA Intake (µg/kg-bw-day)	Cumulative Percentile	Food	Mean AA Intake (µg/kg-bw-day)	Cumulative Percentile
French Fries (FF*)	0.070	0.16	Chile con Carne	0.014	0.80
French Fries (OB*)	0.051	0.28	Corn Snacks	0.011	0.82
Potato Chips	0.045	0.38	Popcorn	0.007	0.84
Breakfast Cereal	0.040	0.47	Pretzels	0.007	0.86
Cookies	0.028	0.53	Pizza	0.006	0.87
Brewed Coffee	0.027	0.60	Burrito/Tostada	0.006	0.88
Toast	0.023	0.65	Peanut Butter	0.003	0.89
Pies and Cakes	0.018	0.69	Breaded Chicken	0.003	0.90
Crackers	0.017	0.73	Bagels	0.003	0.90
Soft Bread	0.014	0.77	Soup Mix	0.003	0.91

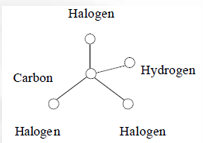
* FF, restaurant fries; OB, oven baked

5

5

Contaminantes químicos

Contaminantes de processamento



Produzidos por fermentação

Causados por desinfecção

6

6

Contaminantes químicos

- Contaminantes de contacto
  - Materiais de embalagem e afins
    - Formaldeído
    - Ftalatos
    - Aminas aromáticas

7

7

Contaminantes químicos

- Contaminantes de diversas fontes
  - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*PAH*)
    - Gerados por cozedura e secagem
    - Presentes no ambiente

8

8

Contaminantes químicos

Contaminantes de diversas fontes

Alumínio

Presente nos solos

A partir de materiais de contacto

Usado como aditivo

9

9

Contaminantes químicos

Contaminantes de diversas fontes

Nitrato

Proveniente de plantas

Usado como aditivo

10

10

Contaminantes químicos

Contaminantes químicos

Muitas vezes inevitáveis

11

11

Contaminantes químicos

Resíduos

Produtos de protecção às culturas ou animais

Pesticidas, …

Medicamentos veterinários

12

12

Contaminantes químicos

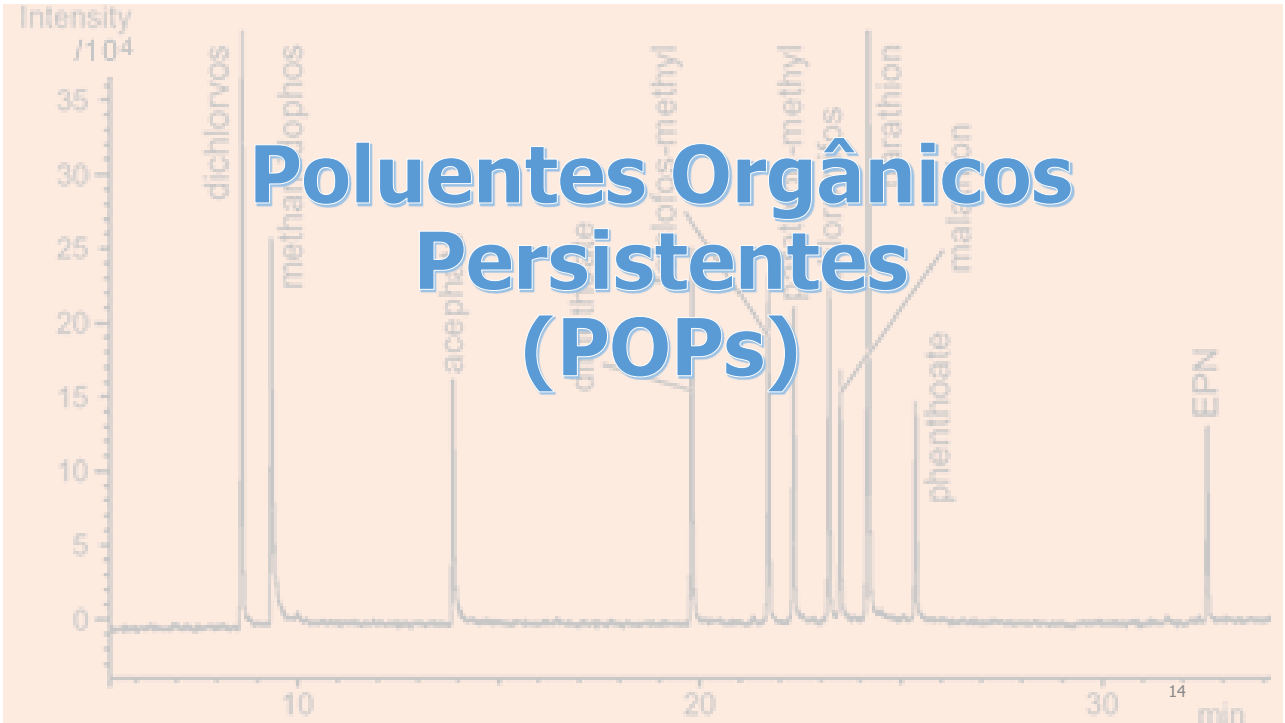
Resíduos

Sendo usados intencionalmente, serão mais fáceis de controlar

13

13

Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)

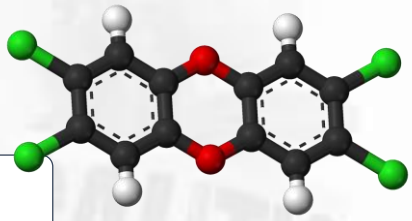


14

14

Dioxinas

Dioxinas



Compostos policlorados

Dibenzo-p-dioxinas (PCDD)

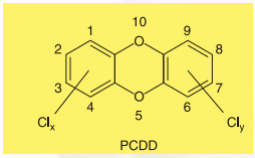
Dibenzofuranos (PCDF)

Bifenilos (PCB)

15

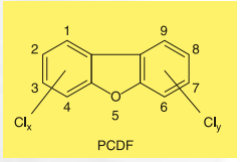
15

Dioxinas



PCDD

PCDD/F



PCDF

Compostos planares e lipofílicos

Elevada estabilidade química e térmica

Bioacumulam na rede trófica

Só degradados por processos fotoquímicos

16

16

Dioxinas

PCDD/F

Formados por processos industriais e outras vias sintéticas

17

17

Dioxinas

Table 5.3 Maximum regulatory values for PCDD/F in foodstuff in the EU

Food group	Subgroup	Unit	Value
Meat and meat products	Ruminants	pg/g fat	3
	Poultry		2
	Pigs		1
Liver and products (terrestrial animals)			6
Muscle meat fish and fish products excl. eel		pg/g fresh weight	4
Raw milk and dairy products incl. butter		pg/g fat	3
Hen eggs and egg products			3
Mixed animal fats			1
Oils	Vegetable oils and fats		0.75
	Marine oils		2

Notes: EU, European Union; PCDD/F, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans.
Values in World Health Organization TCDD equivalents.

18

18

Dioxinas

PCB

Usados em aplicações técnicas

Sólidos quando puros

Misturas técnicas são lipofílicas

19

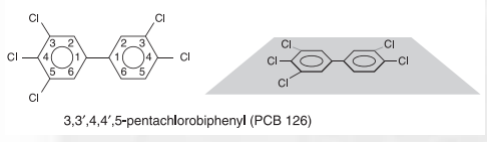
19

Dioxinas

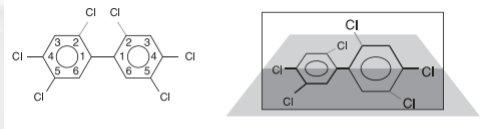
PCB

Tipo dioxina

Não tipo dioxina



3,3′,4,4′,5-pentachlorobiphenyl (PCB 126)



2,2′,4,4′,5,5′-hexachlorobiphenyl (PCB 153)

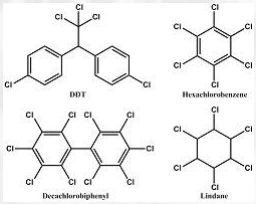
20

20

Outros POPs

Poluentes Orgânicos Persistentes

12 + 22 compostos abrangidos pela Convenção de Stockholm



21

Outros POPs

https://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx

22

Medicamentos veterinários

23

23

Medicamentos veterinários

- UE
  - Reg. (CE) 470/2009
  - Reg (UE) 37/2010
    - Substâncias permitidas
    - Substâncias proíbidas

24

24

Medicamentos veterinários

UE

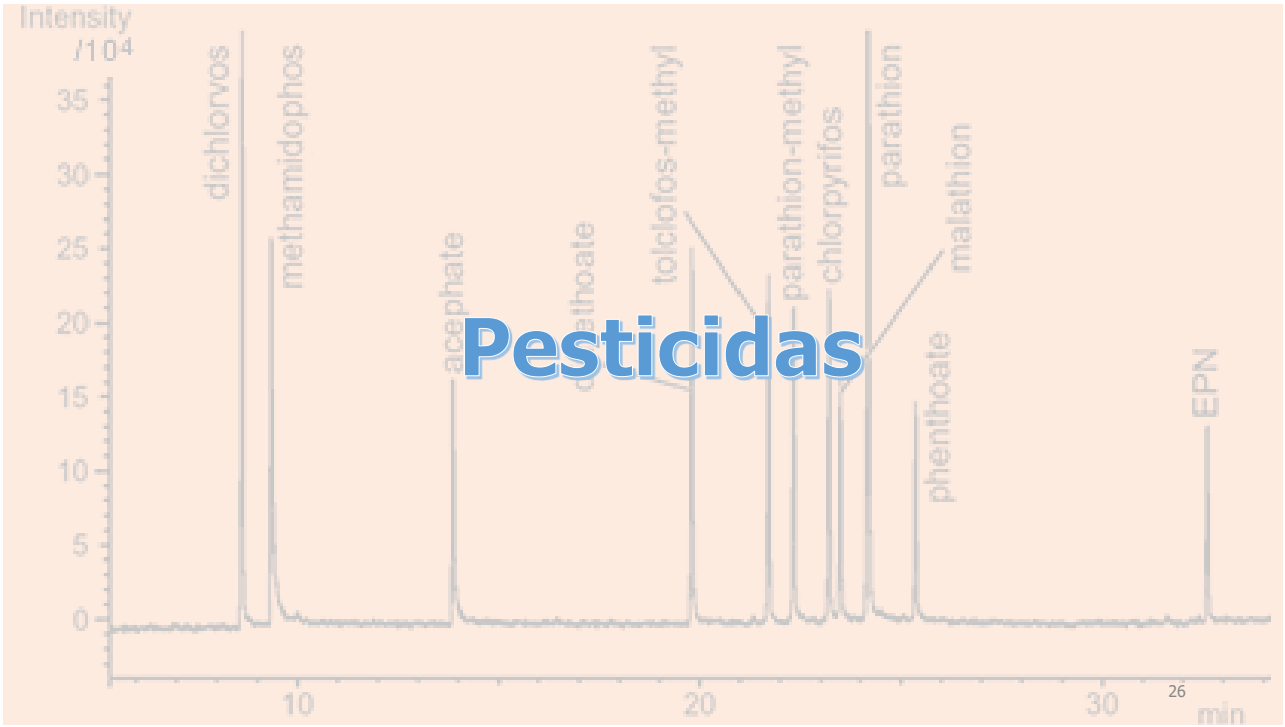
Reg. UE 625/2017

Define utilização de medicamentos veterinários com efeito antimicrobiano

Deixou de mencionar expressamente proibição de substâncias com efeito anabólico

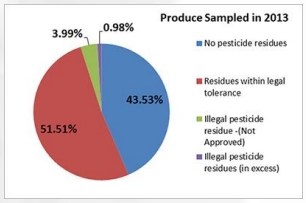
25

25



26

Pesticidas



Regulação

Comissão do *Codex Alimentarius*

EFSA

Estabelece limites máximos para resíduos de pesticidas em alimentos

Monitorização na UE

27

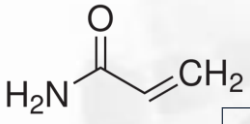
27

Contaminantes formados a partir do processamento térmico

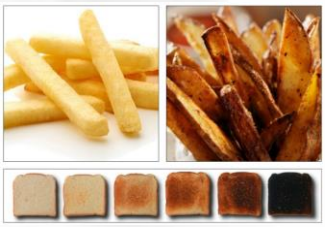
28

28

Processamento térmico



Acrilamida



- Muito hidrossolúvel
- Alimentos de origem vegetal expostos a temperatura elevada
  - Produtos de panificação
  - Café
  - Batatas fritas

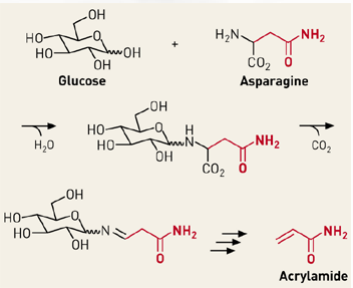
29

29

Processamento térmico

Acrilamida

- Formada durante reacção de Maillard
- A partir de asparagina

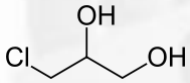


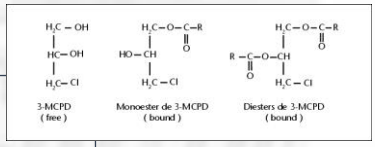
30

30

Processamento térmico

Ésteres do monocloropropano-1,2-diol (*3-MCPD*)





3-MCPD ocorre em bolos e produtos de panificação, queijos, peixe cozinhado, carne, café, …

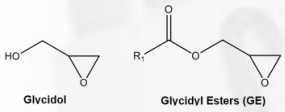
Forma ésteres com ács. gordos de cadeia longa

31

31

Processamento térmico

Ésteres de glicidol

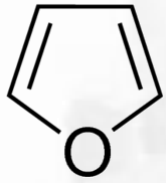


Ocorrem em óleos alimentares e leites e fórmulas infantis

32

32

Processamento térmico



Furano

- Muito volátil
- Encontrado em alimentos infantis esterilizados, sobretudo com hortícolas
- Presente em cafés

33

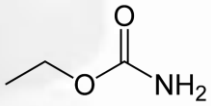
33

Contaminantes formados a partir de processos não térmicos

34

34

Processamento não térmico



- Carbamato de etilo
  - Formado durante processos fermentativos
  - Genotóxico
  - Possível carcinogénico

35

35

Processamento não térmico

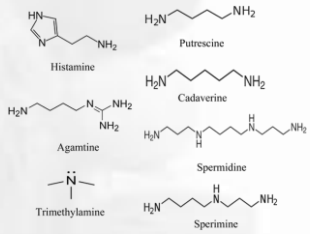
- Carbamato de etilo
  - Bebidas alcoólicas
  - Mais elevado em licores de drupas
  - Pão, iogurtes, …

36

36

Processamento não térmico

Aminas biogénicas



- Formadas e degradadas durante metabolismo de plantas, animais e m.o.
- Teor mais elevado em pescado, carne, queijo e alimentos fermentados

37

37

Processamento não térmico

Aminas biogénicas

- Histidina dos peixes escombrídeos pode converter-se em histamina
- Aminas biogénicas em alimentos não fermentados indicam presença de m.o.
- Formadas durante fermentação em alimentos fermentados

38

38

Processamento não térmico

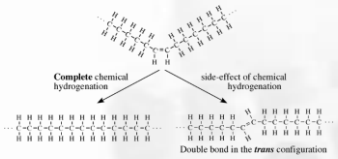
Aminas biogénicas

Histamina, tiramina, putrescina e cadaverina aumentam durante alteração de carne e peixe

39

39

Processamento não térmico



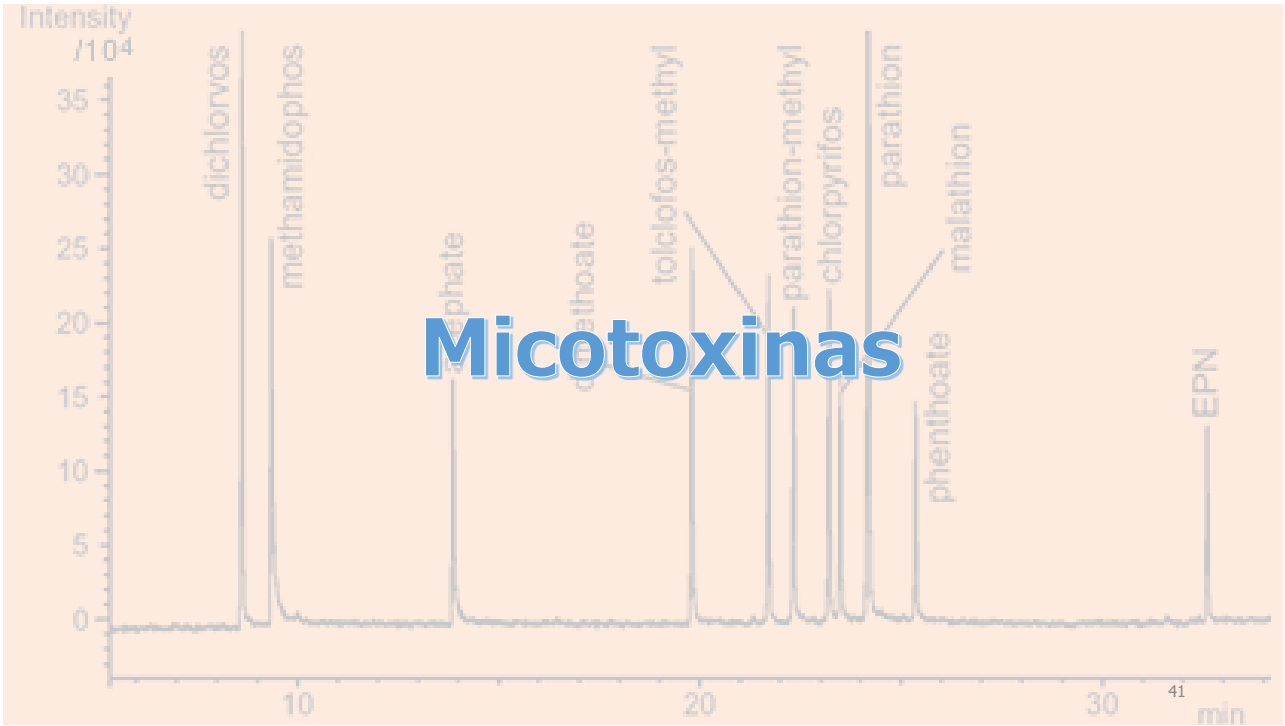
Derivados de ács. gordos

Ács. gordos *trans* formados durante hidrogenação de óleos

Peróxidos formados durante oxidação

40

40



Micotoxinas

41

41

Micotoxinas

- Principais micotoxinas produzidas por fungos
  - Aflatoxinas
  - Tricotecenos
  - Ocratoxina A
  - Patulina

42

42

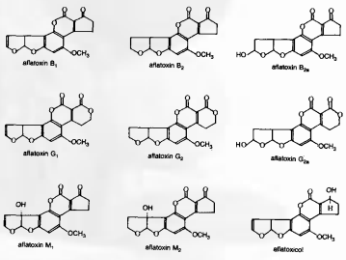
Micotoxinas

Genera	Species	Mycotoxins produced	Invaded foods
Aspergillus	*flavus*	Aflatoxins, sterigmatocystin	Groundnuts, Brazil nuts, pistachios
	parasiticus	Aflatoxins	
	versicolor	Sterigmatocystin	
	niger	Ochratoxins	Coffee, cocoa, raisins
	ochraceus	Ochratoxins	Diverse
Penicillium	*expansum*	Patulin	Apples
	verrucosum	Ochratoxin A	Diverse
	roqueforti	Roquefortins, PR toxin	Milk products
Fusarium	*graminearum*	Deoxynivalenol and further type B trichothecenes, zearalenone	Cereals
	sporotrichoides	T2- and HT2-toxins and other type A trichothecenes	
	culmorum	Deoxynivalenol and other type B trichothecenes	
	tricinctum	Beauvericin and enniatins	
	verticilloides	Fumonisins, deoxynivalenol and other type B trichothecenes, moniliformin	
	proliferatum	Fumonisins	
Alternaria	*alternata*	Alternariol, alternariol methyl ether, altenuene	Diverse
	tenuis	Tenuazonic acid	
Claviceps	*purpurea*	Ergot alkaloids	Cereals

43

43

Micotoxinas



Aflatoxinas

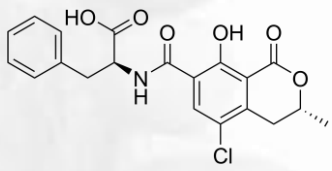
- Frutos de casca dura
- Especiarias e cereais
- Lacticínios

44

44

Micotoxinas

Ocratoxina A



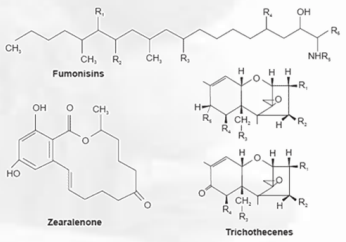
- Produzida por *Penicillium* e *Aspergillus*
- Cereais, café
- Derivados de uva e alcaçuz

45

45

Micotoxinas

Toxinas de *Fusarium*



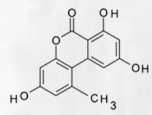
- Tricotecenos
- Zearalenonas
- Fumonisinas

46

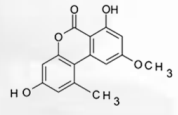
46

Micotoxinas

Toxinas de *Alternaria*



ALTERNARIOL



ALTERNARIOL MONOMETHYL ETHER

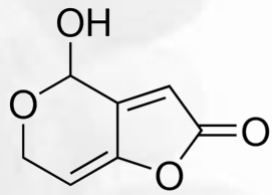
- Trigo e sementes de girassol
- Citrinos e sumos de fruta
- Cenoura, tomate e paprika

47

47

Micotoxinas

Patulina



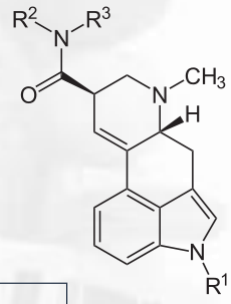
- Produzida por *Penicillium*, *Aspergillus* e *Byssochlamys*
- Espécie mais relevante é *P. expansum*

48

48

Micotoxinas

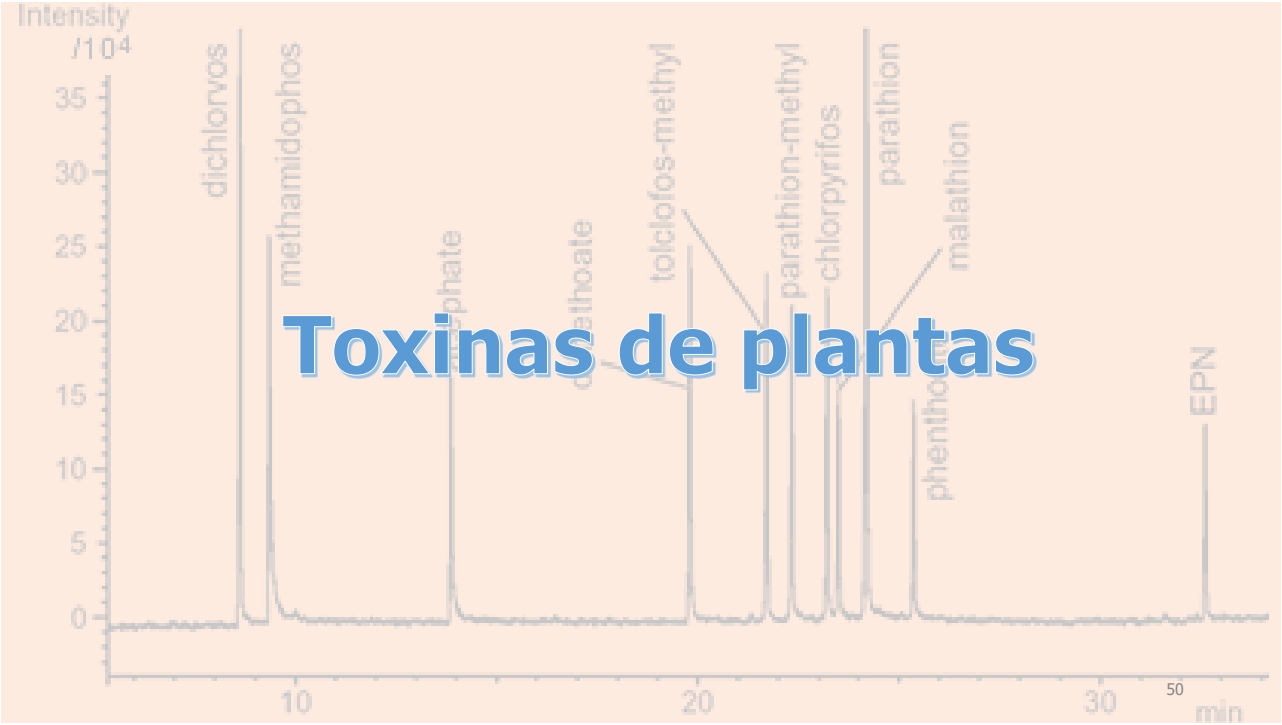
Alcalóides da cravagem do centeio



- Derivados do ác. lisérgico
- Principalmente *Claviceps purpurea*
- Centeio mais afectado

49

49

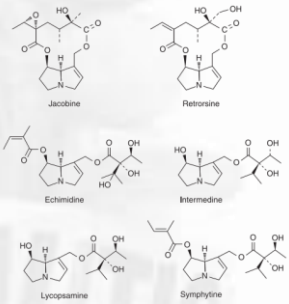


Toxinas de plantas

50

Toxinas de plantas

Alcalóides de pirrolizidina



Principais toxinas em plantas

- Boraginaceae
- Asteraceae
- Fabaceae

51

51

Toxinas de plantas

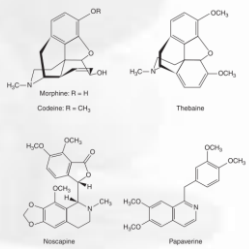
Alcalóides de pirrolizidina

- >500, alguns tóxicos
- Mel produzido a partir de plantas contaminadas
- Leite e ovos produzidos por animais que consomem as plantas

52

52

Toxinas de plantas

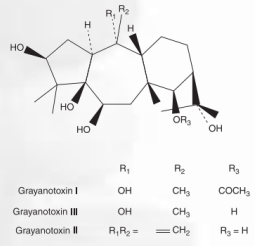


- Alcalóides opiáceos
  - Sementes de papoila
  - Morfina
  - Codeína

53

53

Toxinas de plantas



	R_1	R_2	R_3
Grayanotoxin I	OH	CH_3	$COCH_3$
Grayanotoxin III	OH	CH_3	H
Grayanotoxin II	R_1R_2 =	$=CH_2$	R_3 = H

- Graianotoxinas
  - Mel proveniente de Ericaceae

54

54

Contaminantes da carne e ovos

55

56

Carne vermelha

- Pesticidas
- Metais tóxicos
- Medicamentos veterinários

57

57

Aves e ovos

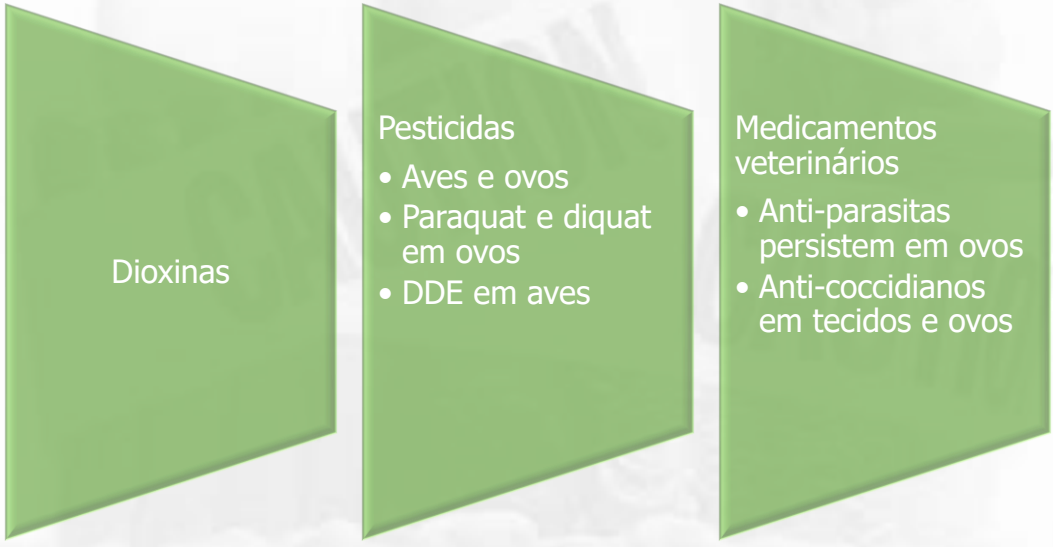
Micotoxinas
- Aflatoxina B_1 em aves e ovos é mais importante

Metais pesados
- Arsénico mais frequente

58

58

Aves e ovos



59

59

Aves e ovos

60

60

Contaminantes do pescado

61

Pescado

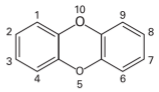
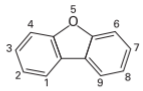
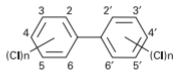
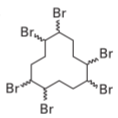
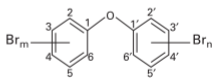
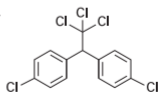
Contaminantes mais frequentes

- PCBs
- Dioxinas
- Retardantes de chama bromados
- Hexabromociclododecano
- Compostos perfluorados
- Pesticidas organoclorados

62

62

Pescado

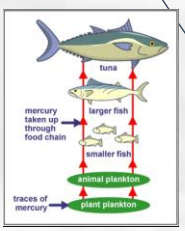
Dioxins	Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins (PCDDs)	
Dioxins	Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)	
PCBs	Polychlorinated biphenyls (PCBs)	
Brominated flame retardants	Hexabromocyclodo-decane (HBCD)	
Brominated flame retardants	Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)	
Organochlorine pesticides	Dichlorodiphenyltri-chlorethane (DDT)	
Organochlorine pesticides	Hexachlorobenzene (HCB)	

63

63

Pescado

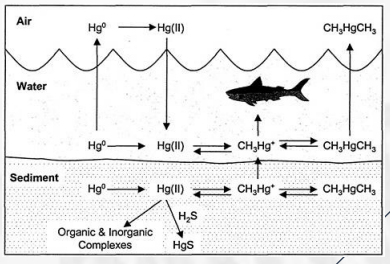
- Metais e metalóides
  - Arsénico
  - Cádmio
  - Chumbo
  - Mercúrio mais importante



64

64

Pescado



Mercúrio e arsénico sobretudo em forma orgânica

Metais e metalóides

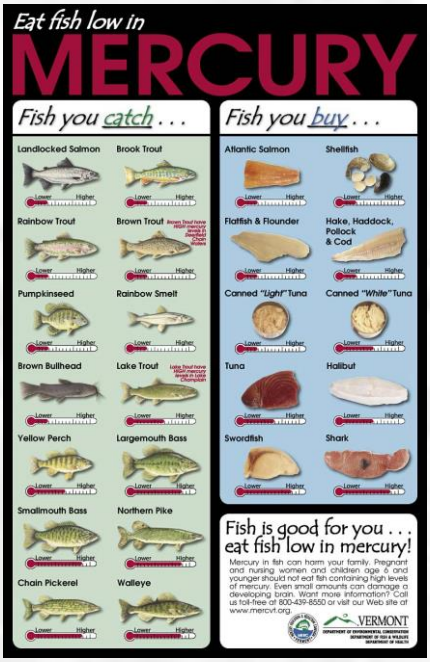
As orgânico (arsenobetaína) não tóxico

Hg orgânico (metilmercúrio) mais tóxico que inorgânico

65

65

Pescado



66

66

Pescado

- Metais e metalóides
  - Teores elevados de As inorgânico em mexilhões

67

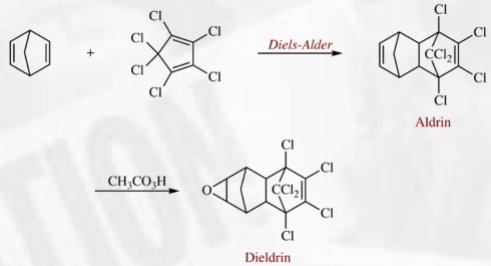
Pescado

TPC

- Metais e metalóides
  - Cd em teores elevados em marisco (caranguejos)
  - Bacalhau e salmão de aquicultura com teores mais baixos

68

Pescado



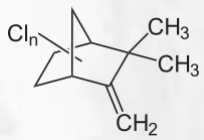
Pesticidas clorados

Dieldrina encontrada em teores elevados em óleos de peixe e outros derivados

69

69

Pescado



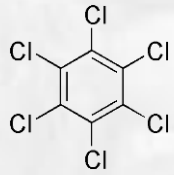
Pesticidas clorados

Congéneres de toxafeno em peixes e óleo de peixe

70

70

Pescado



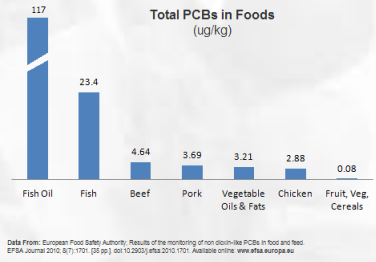
Pesticidas clorados

Concentrações mais elevadas de hexaclorobenzeno em óleos de peixe

71

71

Pescado



Data From: European Food Safety Authority. Results of the monitoring of non-dioxin-like PCBs in food and feed. EFSA Journal 2010; 8(7):1701. [56 pp.]. doi:10.2903/j.efsa.2010.1701. Available online: www.efsa.europa.eu

PCBs

7 congéneres em óleos de peixe

72

72

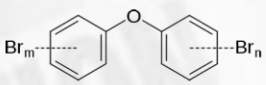
Pescado

- Dioxinas
  - Mais concentradas em peixe que na água
  - Teores elevados em óleo de peixe

73

73

Pescado



- PBDEs
  - Na Europa, em peixes e mariscos

74

74

Pescado

Aquicultura

- Poluentes orgânicos persistentes mais elevados em salmão de aquicultura que selvagem
- Robalo mediterrânico de aquicultura tem maiores teores de PCBs que selvagem
- Enguia selvagem dos Países Baixos tem teores mais elevados de dioxinas que a de aquicultura
- Dourada do Mediterrâneo tem níveis mais elevados de PCBs que a de aquicultura

75

75

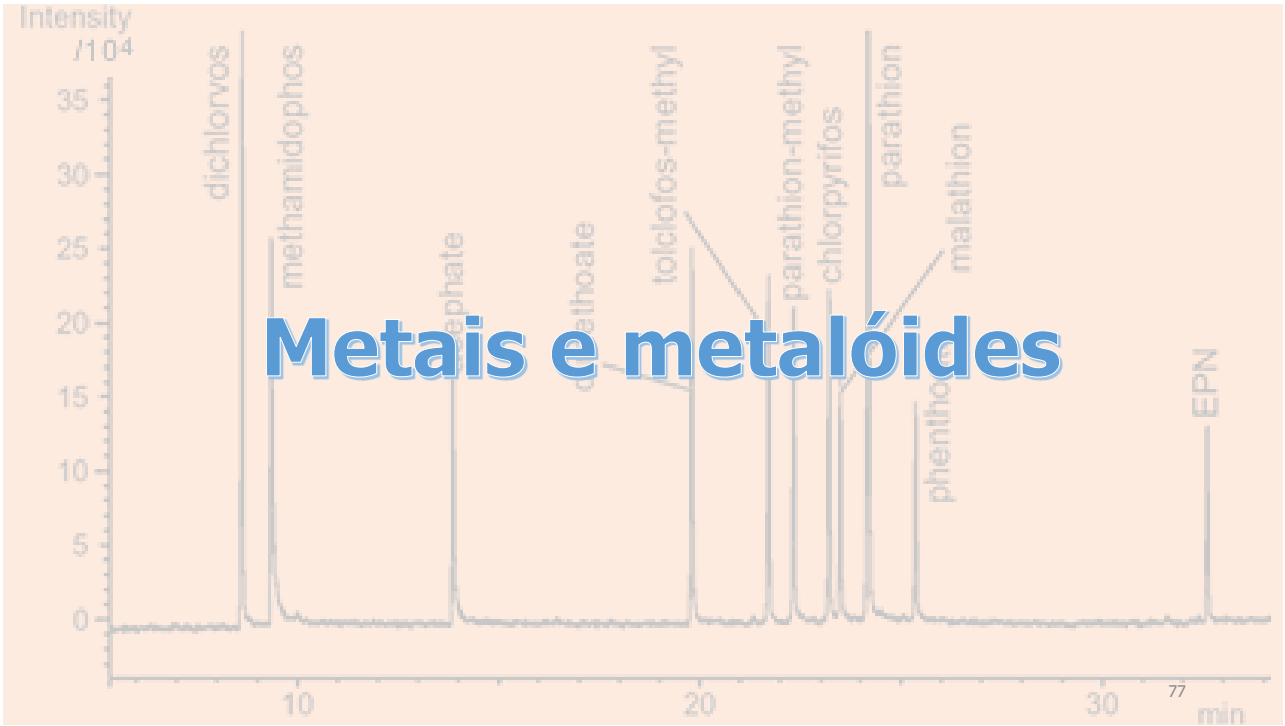
Pescado

Aquicultura

- Dourada mediterrânica de aquicultura com teor de Hg inferior a selvagem
- Salmão de aquicultura tem Hg igual ou inferior a selvagem
- Teor de Hg não difere em bacalhau

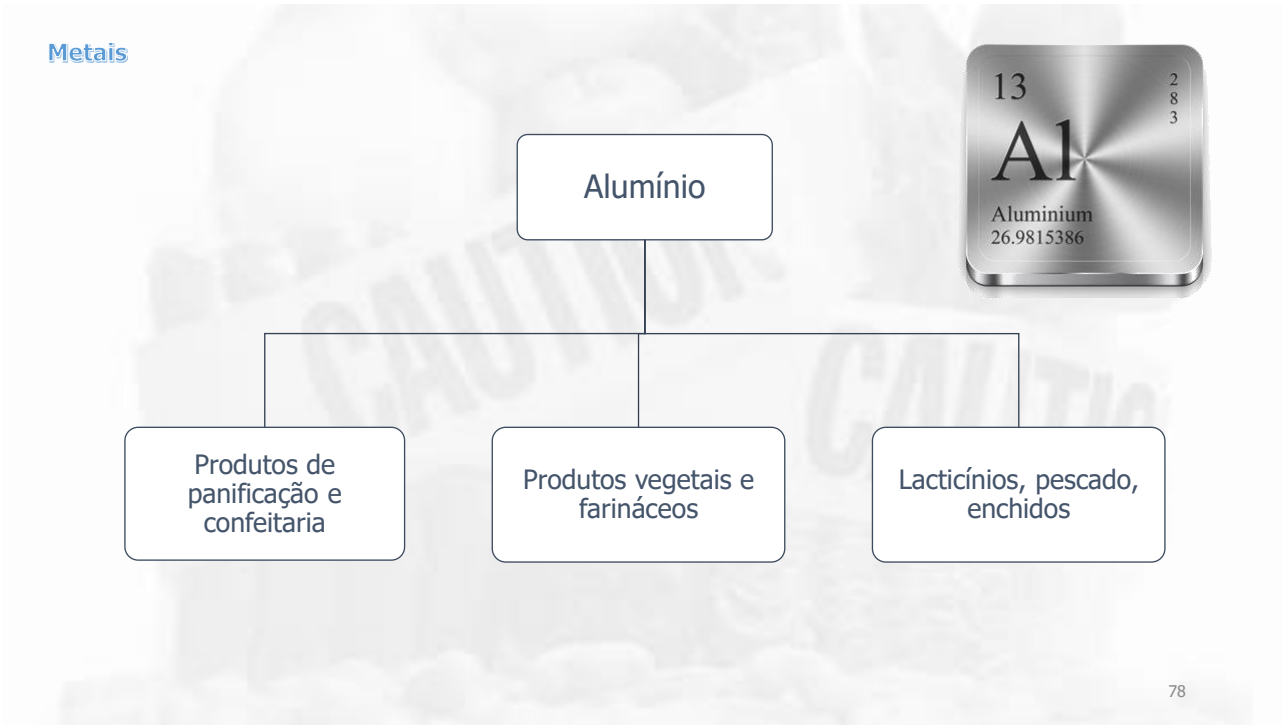
76

76



Metais e metalóides

77



78

Metais

Alumínio em elevadas concentrações

Folhas de chá, produtos de cacau

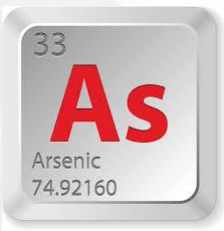
Especiarias

Embalagens e utensílios de cozinha

79

79

Metais



Arsénio

Presente em formas orgânicas e inorgânicas

Em água potável como As^{5+} ou As^{3+}

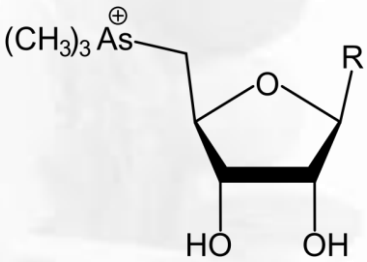
Formas inorgânicas no arroz

80

80

Metais

Arsénio



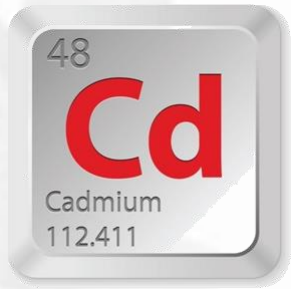
- Exposição maior em pescado (orgânico)
- Arseno-açúcares em algas e bivalves

81

81

Metais

Cádmio



- Presente nos solos, contamina plantas e animais
- Cogumelos, oleaginosas e sementes de cacau têm concentrações elevadas
- Presente em crustáceos e bivalves

82

82

Metais

Cádmio

Recipientes de cerâmica vidrada

83

83

Metais

Cádmio em mais elevado teor

Cereais e derivados

Frutos de casca dura e leguminosas

Outros vegetais

84

84

Metais

- Cobre
  - Derivados de cereais e leguminosas
  - Frutos de casca dura e alguns vegetais verdes
  - Cacau, café e chá

85

85

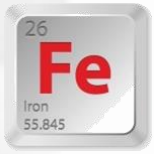
Metais

- Cobre em teores elevados
  - Fígado e rins de ruminantes
  - Peixe e marisco
  - Água potável

86

86

Metais



Ferro

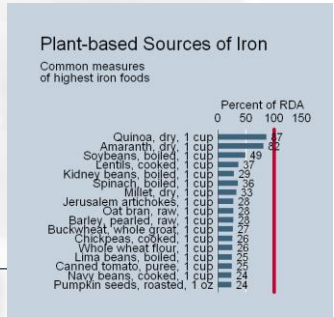
- Pão integral e maçãs
- Diferentes formas afectam biodisponibilidade
- Ferro hémico tem elevada biodisponibilidade

87

87

Metais

Ferro em teores elevados

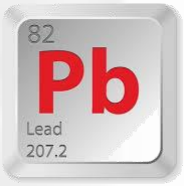


- Fígado de porco
- Carne de bovino
- Espinafres

88

88

Metais



- Chumbo
  - Tetraetil chumbo nos combustíveis aumenta contaminação perto de estradas
  - Canos de chumbo contaminam água
  - Recipientes de cerâmica com alimentos ácidos

89

89

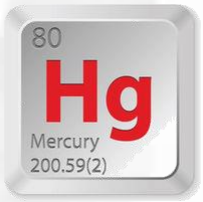
Metais

- Chumbo em teores elevados
  - Alimentos animais mais que vegetais
  - Enchidos e bivalves
  - Cogumelos e especiarias

90

90

Metais



- Mercúrio
  - Hg inorgânico transformado em orgânico por m.o. aquáticos
  - Presente em pescado
  - Níveis mais elevados em atum

91

91

Metais

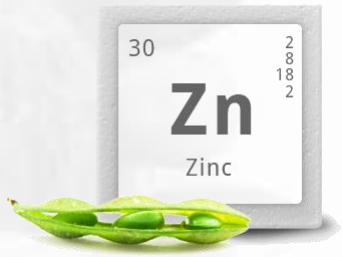
- Estanho
  - Frutos e hortícolas enlatados
  - Organo-estanho em pescado

92

92

Metais

Zinco



- Níveis mais elevados em alimentos de origem animal
- Carne vermelha
- Produtos integrais e leguminosas

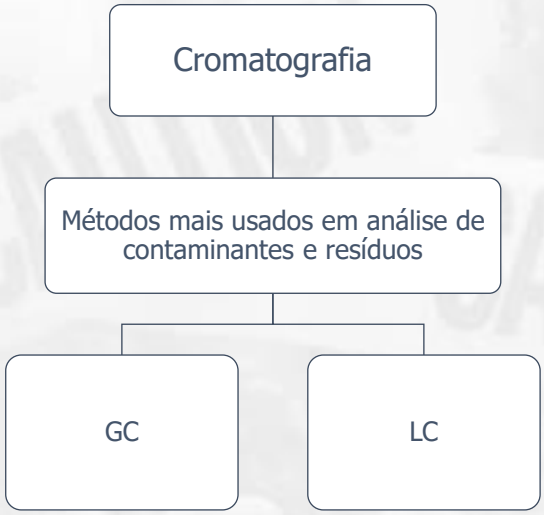
93

93

Métodos analíticos

94

Métodos analíticos



95

95

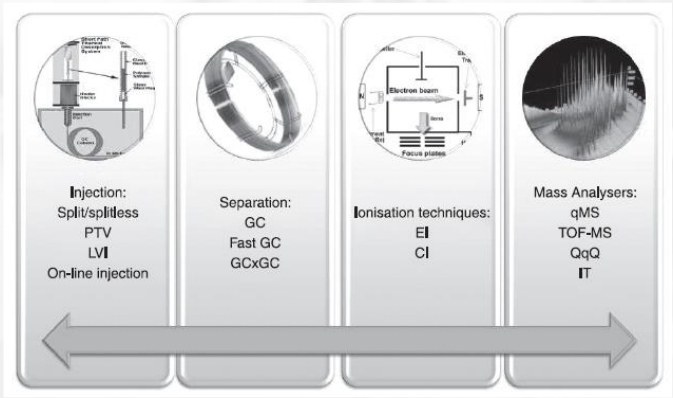
Métodos analíticos

Chemical contaminants in food	Analytical techniques
Agrochemicals	
Pesticide residues (e.g. herbicides, insecticides and fungicides)	GC-MS, GC-MS^2, LC-MS, LC-MS^2
Pharmaceuticals	
Pharmaceutical and veterinary drug residues	LC-MS, LC-MS^2, GC-MS
Environmental contaminants	
Industrial chemicals and by-products	
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	GC-HRMS, GC-MS, GC-MS^2, GC×GC-MS
Brominated flame retardants (BFRs)	GC-MS, GC-MS^2, LC-MS
Perfluorinated compounds (PFCs)	GC-MS, LC-MS, LC-MS^2
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs)	GC-HRMS, GC-MS^2, GC×GC
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	GC-MS, LC-FLD
Contaminants in food processing	
Heating	
Acrylamide	GC-MS, LC-MS^2
Chloropropanols	GC-MS, GC-MS/MS
Furan	GC-MS, GC-MS/MS
N-nitrosamines	GC-MS
Fermentation	
Ethyl carbamates	GC-MS
Materials in contact with food	
Melamine	LC-UV, LC-MS^2, GC-MS
Phthalates	GC-MS
Bisphenols	LC-MS, GC-MS, LC-FLD, LC-ED
Natural toxins	
Mycotoxins	LC-FLD, LC-MS

96

96

Métodos analíticos



97

97

Métodos analíticos

Preparação da amostra

Pré-tratamentos necessários para assegurar rigor

Ex: resíduos de pesticidas extraídos com solvente orgânico

Ex: QuEChERS

Acetona, acetato de etilo, acetonitrilo

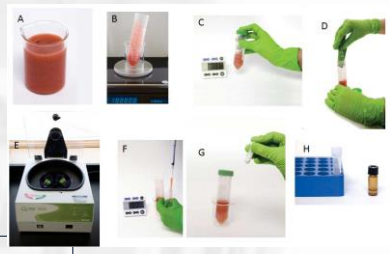
98

98

Métodos analíticos

QuEchERS

Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe



Extracção com acetonitrilo

Partição líquido-líquido com $MgSO_4$

Extracção em fase sólida

99

99

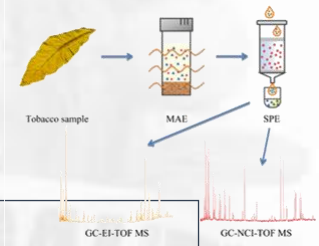
Métodos analíticos

100

100

Métodos analíticos

Preparação da amostra



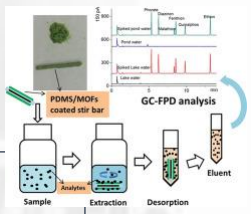
- Extracção com fluidos supercríticos
- Extracção a pressão elevada
- Extracção por micro-ondas
- Dispersão em fase sólida

101

101

Métodos analíticos

Preparação da amostra



- Extracção em fase sólida
- Microextracção em fase líquida
- Microextracção em fase sólida
- Extracção sortiva em barra magnética

102

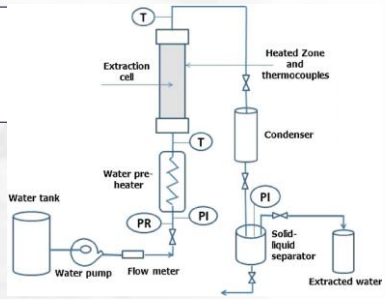
102

Métodos analíticos

Preparação da amostra

Métodos "verdes"

Extracção com água quente a pressão elevada



103

103

Métodos analíticos

GC

Convencional

Rápida

Bidimensional

Colunas microbore

GC×GC

104

104

Métodos analíticos

105

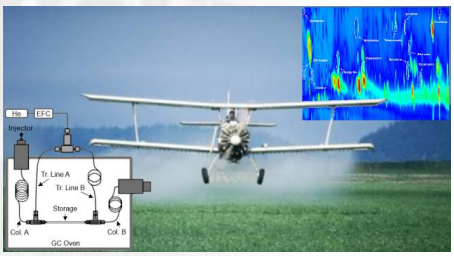
105

Métodos analíticos

GC×GC

Frequentemente associado a MS

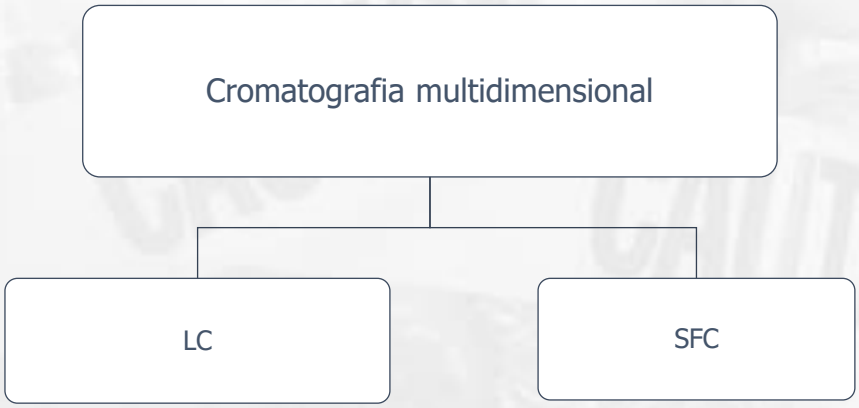
GC×GC-TOF(MS)



106

106

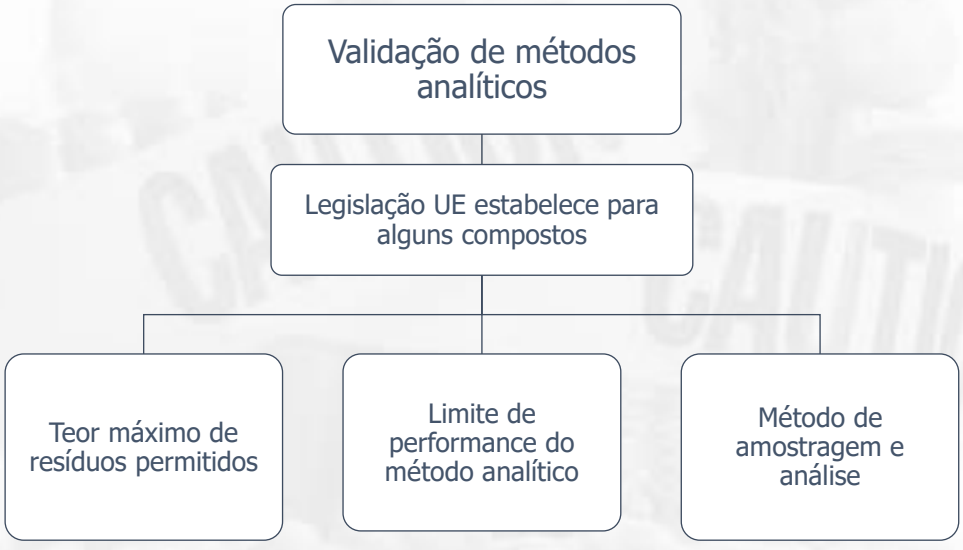
Métodos analíticos



107

107

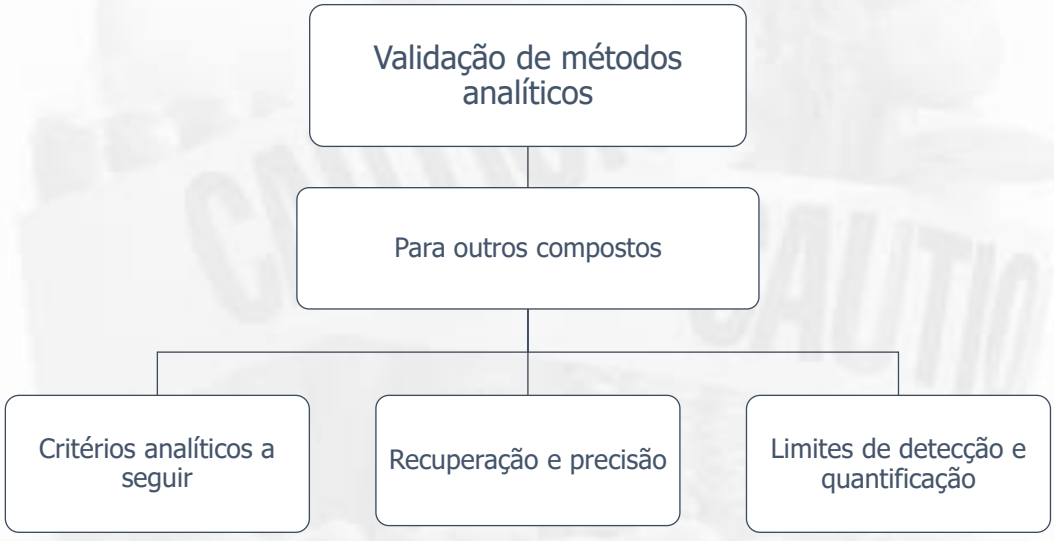
Métodos analíticos



108

108

Métodos analíticos

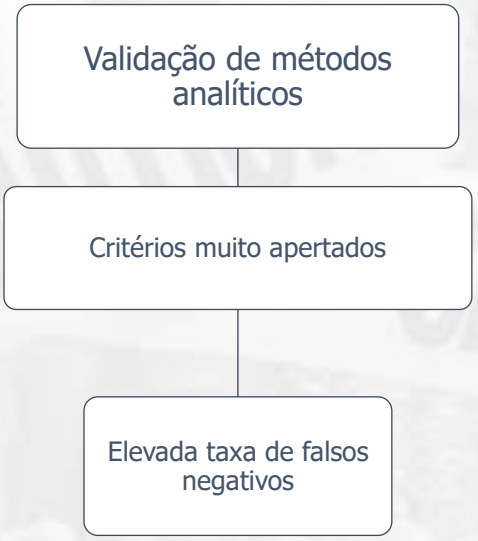


109

109

Métodos analíticos

TPC



Trends in Analytical Chemistry, Vol. 27, No. 11, 2008

prove the hypothesis, not prove it. Unlike quantitative analysis, qualitative analysis does not provide the actual degree of confidence that a result is accurately known because chemical selectivity does not follow a normal distribution pattern. We have already mentioned that spurious errors probably predominate and that mistakes also do not follow a normal distribution. In trace-residue analyses in complex matrices, perhaps qualitative answers with ≈95% confidence can be determined through a practical validation process [5], but statements of >99.9% or >99.99% confidence become problematic without a solid theoretical foundation for measuring selectivity and/or the analysis of many samples in carefully controlled and perfectly conducted experiments.

5. Real-world pitfalls in qualitative analysis

110

110

Métodos analíticos

Validação de métodos analíticos

Análises interlaboratoriais

Ajudam a evitar problemas

111

111

Métodos analíticos

Ensaios biológicos

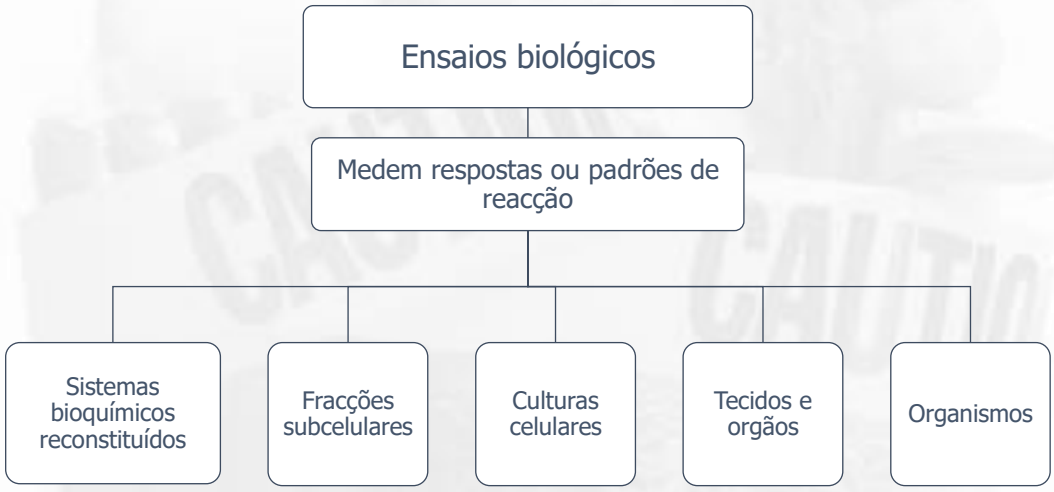
Permitem avaliar impacte na saúde humana

Avaliam acção combinada de compostos naturais e antropogénicos de uma amostra

112

112

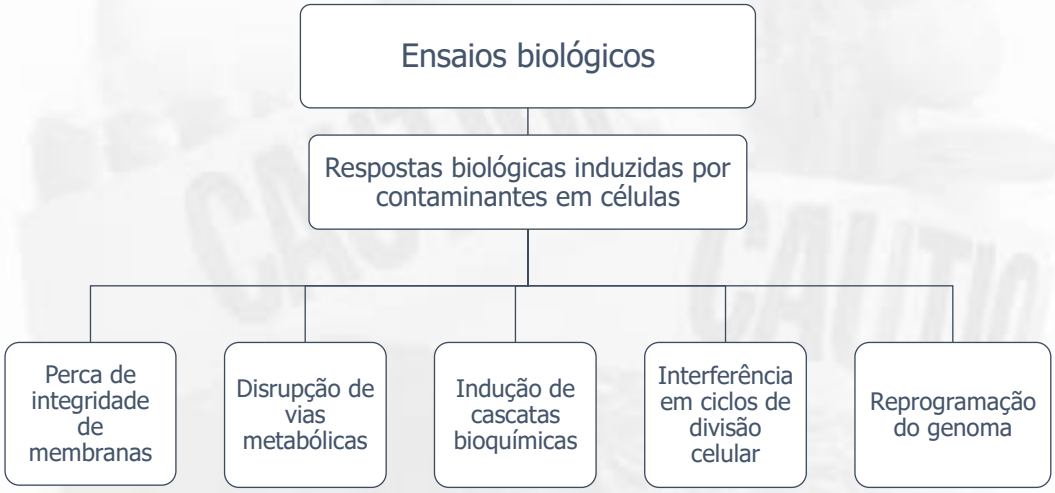
Métodos analíticos



113

113

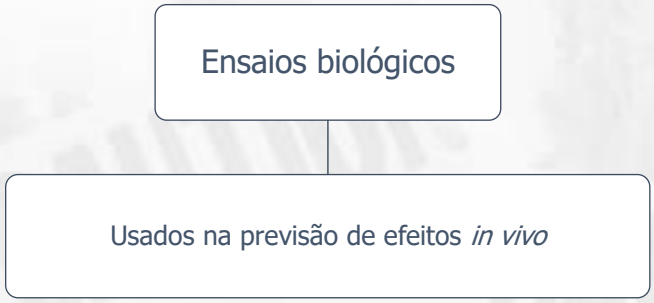
Métodos analíticos



114

114

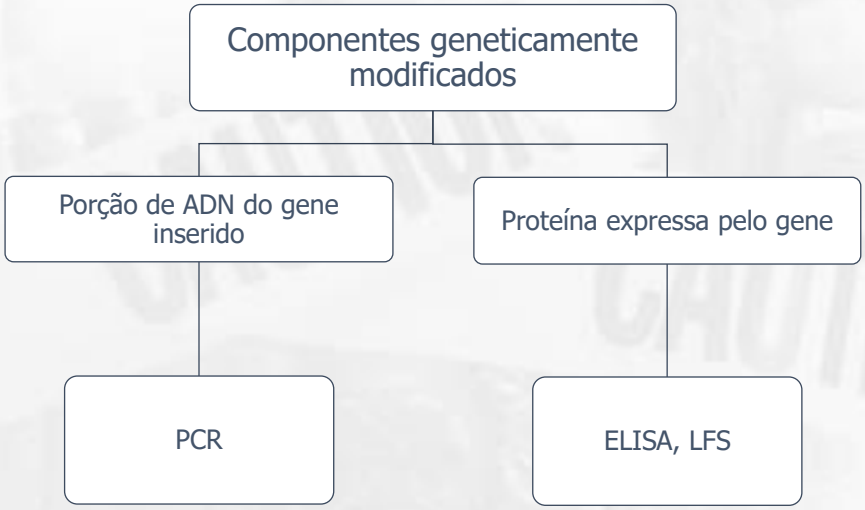
Métodos analíticos



115

115

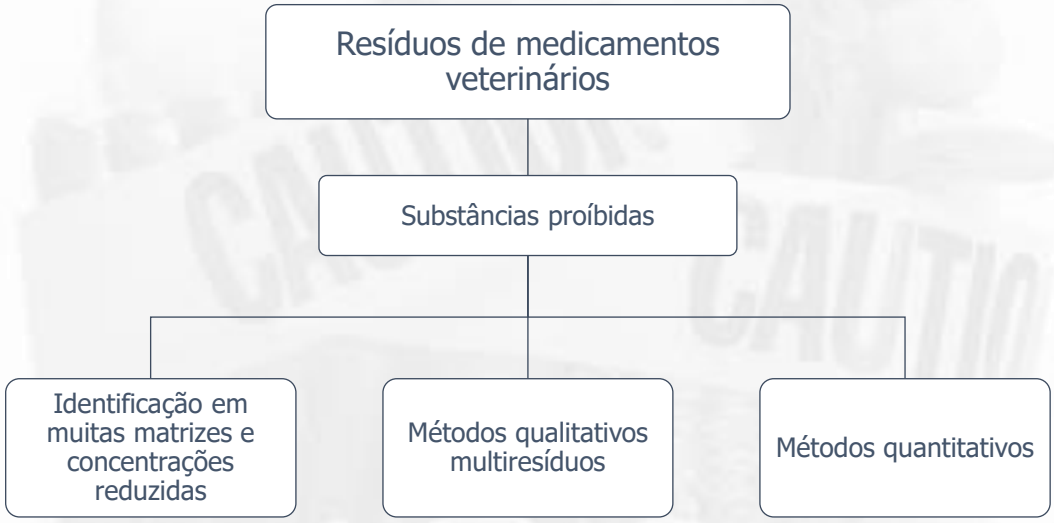
Métodos analíticos



116

116

Métodos analíticos



117

117

Métodos analíticos

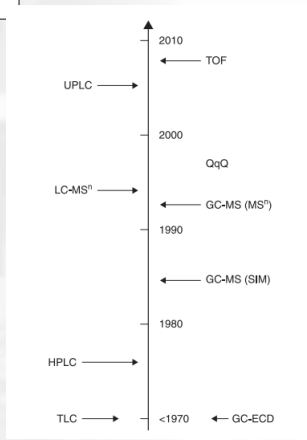
118

118

Métodos analíticos

Resíduos de medicamentos veterinários

Evolução de métodos de análise



119

119

Métodos analíticos

Resíduos de medicamentos veterinários

Extracção e purificação

- Extracção por solvente
- Extracção em fase sólida
- Cromatografia de imunoafinidade
- Polímeros molecularmente impressos
- HPLC

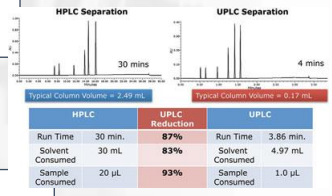
120

120

Métodos analíticos

Resíduos de medicamentos veterinários

Necessária rapidez em análise de multiresíduos



HPLC		UPLC Reduction	UPLC	
Run Time	30 min.	87%	Run Time	3.86 min.
Solvent Consumed	30 mL	83%	Solvent Consumed	4.97 mL
Sample Consumed	20 µL	93%	Sample Consumed	1.0 µL

ELISA

UPLC

121

121

Métodos analíticos

Resíduos de medicamentos veterinários

Métodos de varrimento

Métodos confirmatórios

Detectar presença de analito ou grupo de analitos aos teores de interesse

Análise de grande quantidade de amostras

Identificação do analito ao teor de interesse

Métodos de espectroscopia molecular

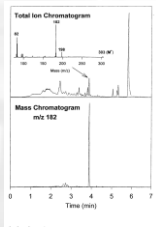
122

122

Métodos analíticos

Compostos formados a partir do processamento térmico

Acrilamida



LC-MS

GC-MS, após derivatização

123

123

Métodos analíticos

Compostos formados a partir do processamento térmico

Ésteres de 3-MCPD

Convertidos em 3-MCPD livre

Análise indirecta

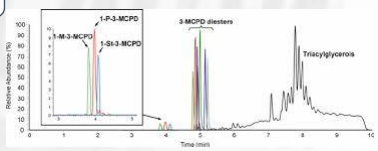
124

124

Métodos analíticos

Compostos formados a partir do processamento térmico

3-MCPD



GC-MS, após derivatização

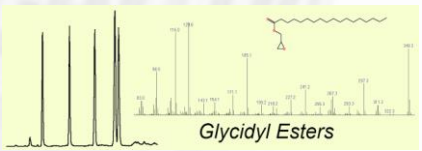
125

125

Métodos analíticos

Compostos formados a partir do processamento térmico

Ésteres de glicidol

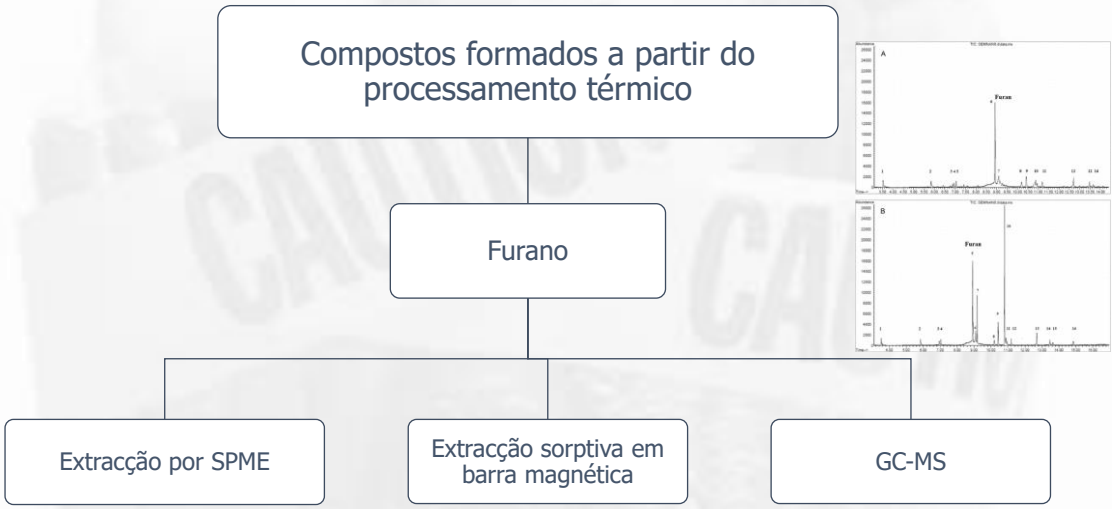


LC-MS e GC-MS

126

126

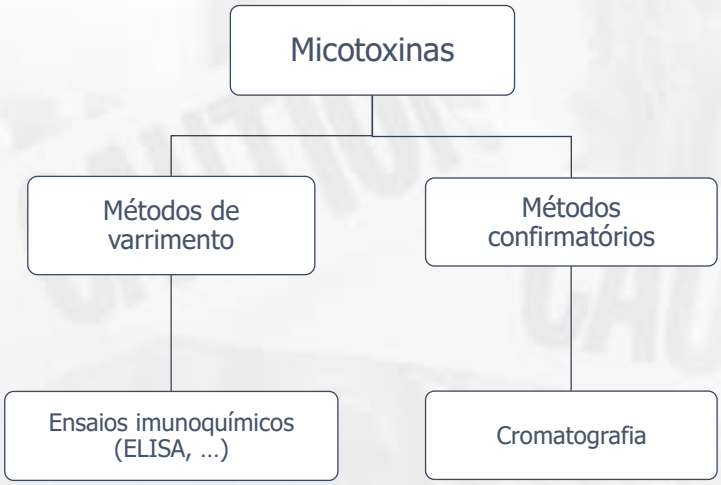
Métodos analíticos



127

127

Métodos analíticos



128

128

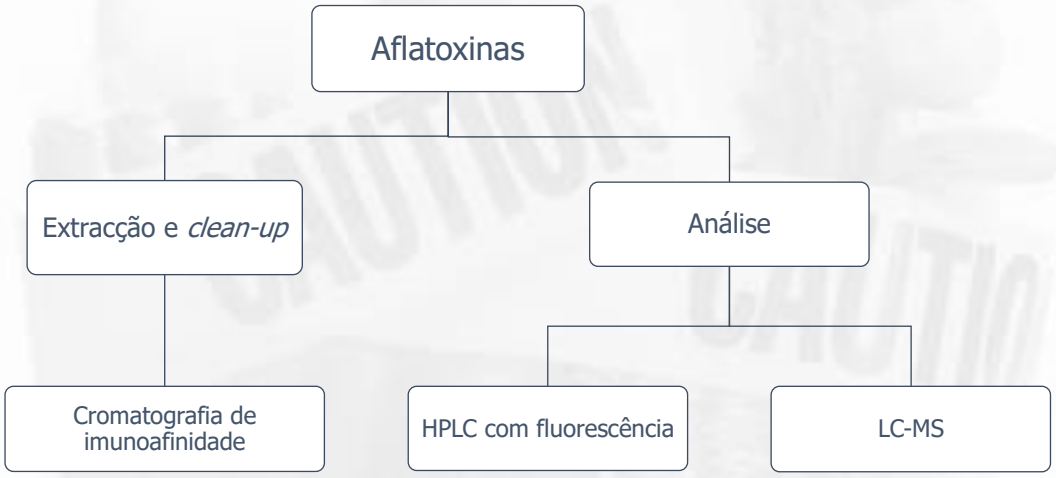
Métodos analíticos

Class of mycotoxins	Method	Foods analysed
Aflatoxins	LC-FD (Göbel and Lusky 2004) LC-MS (Ventura *et al.* 2004)	Rice, rye Herbs
Ochratoxin A	LC-FD (Gareis 1999) LC-MS SIDA (Lindenmeier *et al.* 2004)	Barley Various
Zearalenone	LC-FD (Reza Oveisi *et al.* 2005) LC-MS (Tanaka *et al.* 2006)	Corn Cereals
Fumonisins	LC-FD (Lino *et al.* 2006) LC-MS, SIDA (Hartl and Humpf 1999)	Corn Corn
Trichothecenes Type A	GC-MS (Nielsen and Thrane 2001) LC-MS, SIDA (Asam and Rychlik 2006b)	Various Cereals
Trichothecenes Type B	GC-MS (Krska *et al.* 2001) LC-MS, SIDA (Asam and Rychlik 2006a)	Various Various
Alternaria toxins	LC-UV (Lau *et al.* 2003) LC-MS, SIDA (Asam *et al.* 2011)	Fruit products Various
Patulin	GC-MS, SIDA (Rychlik and Schieberle 1999)	Fruits and vegetables
Ergot alkaloids	LC-UV	Cereals

129

129

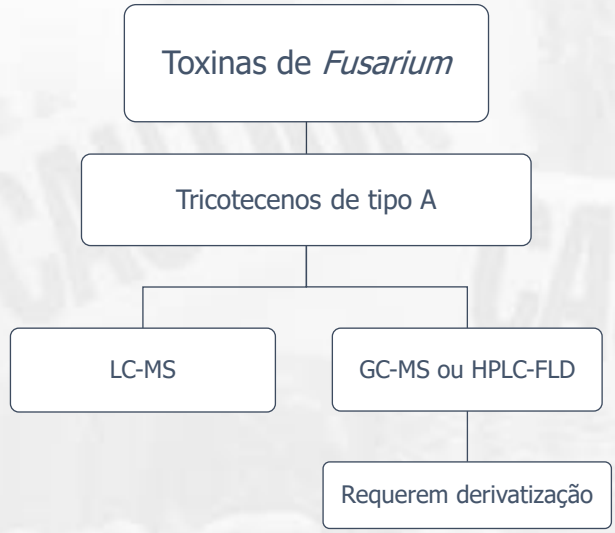
Métodos analíticos



130

130

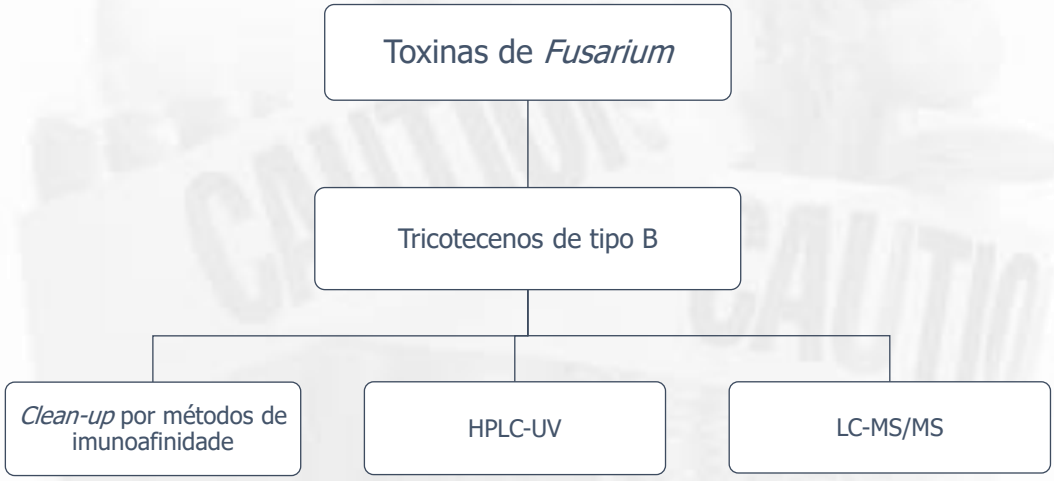
Métodos analíticos



131

131

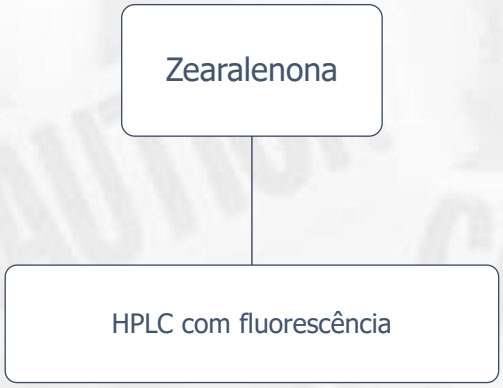
Métodos analíticos



132

132

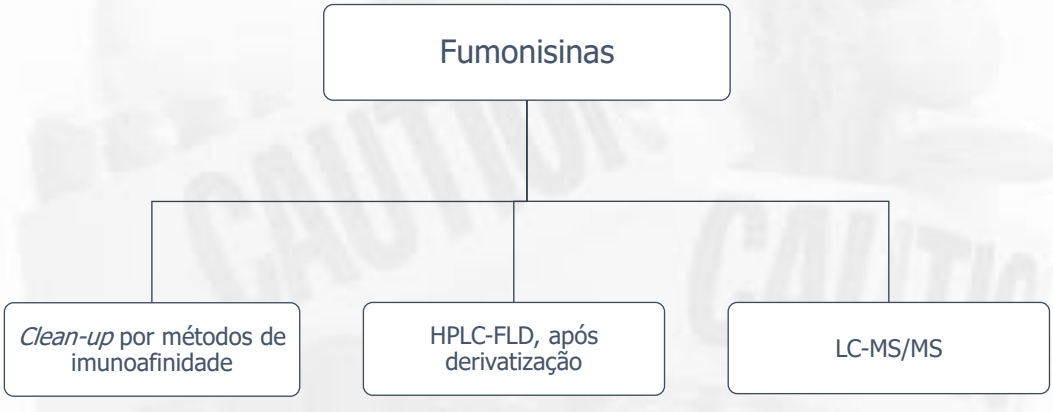
Métodos analíticos



133

133

Métodos analíticos



134

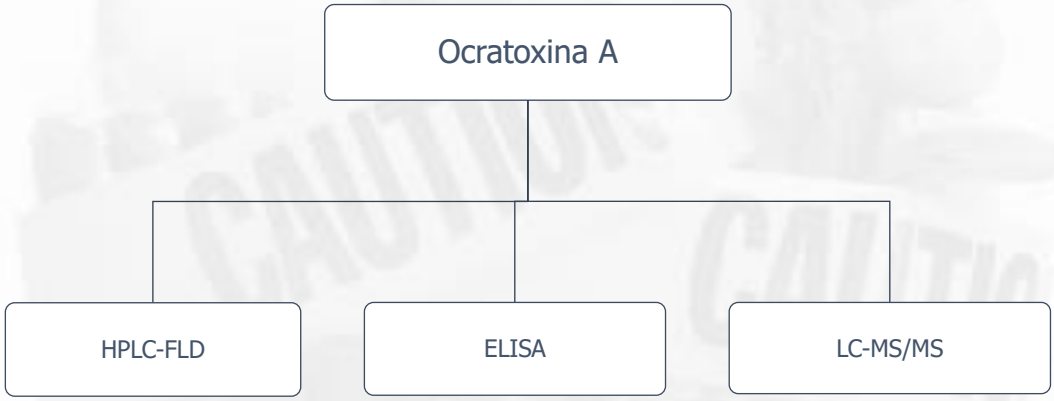
134

Métodos analíticos

135

135

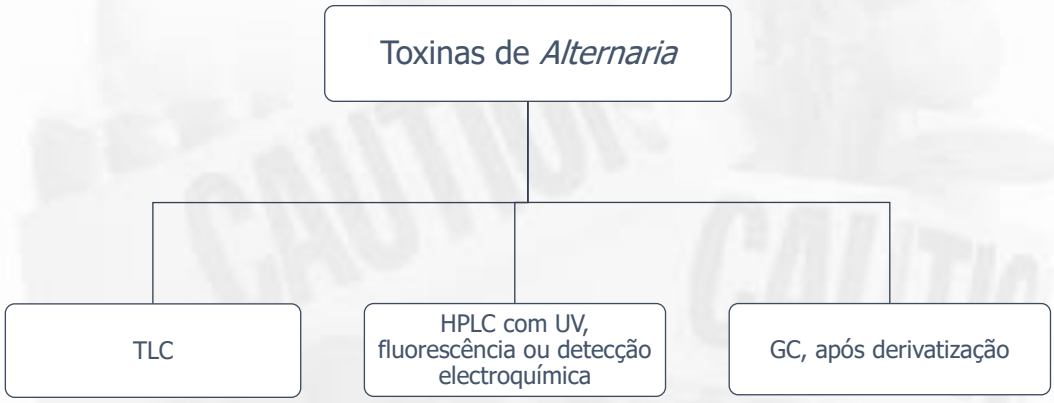
Métodos analíticos



136

136

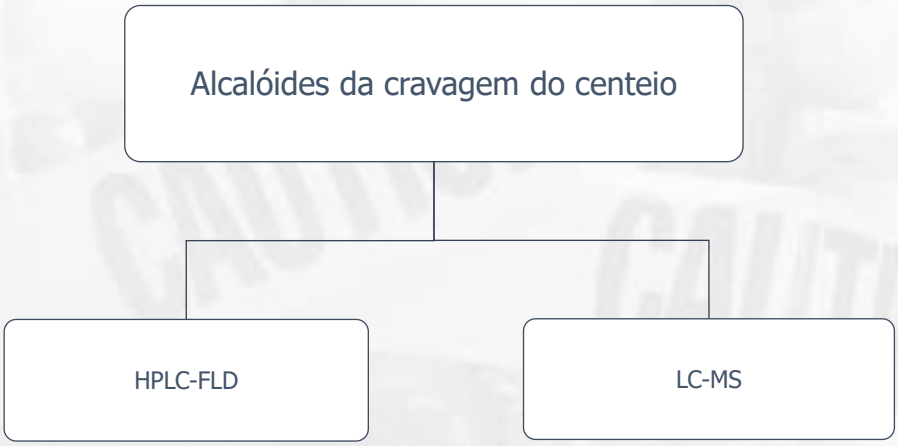
Métodos analíticos



137

137

Métodos analíticos



138

138

Métodos analíticos

- Métodos multi-resíduos
  - LC-MS/MS permite analisar 100 toxinas diferentes na mesma análise
  - Quantificação pouco exacta

139

139

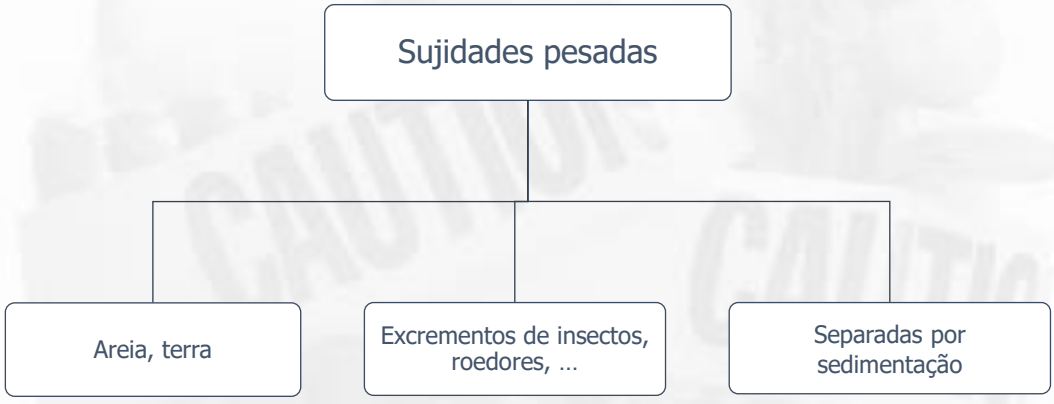
Métodos analíticos

- Sujidades
  - Pesadas
  - Leves
  - Peneiradas

140

140

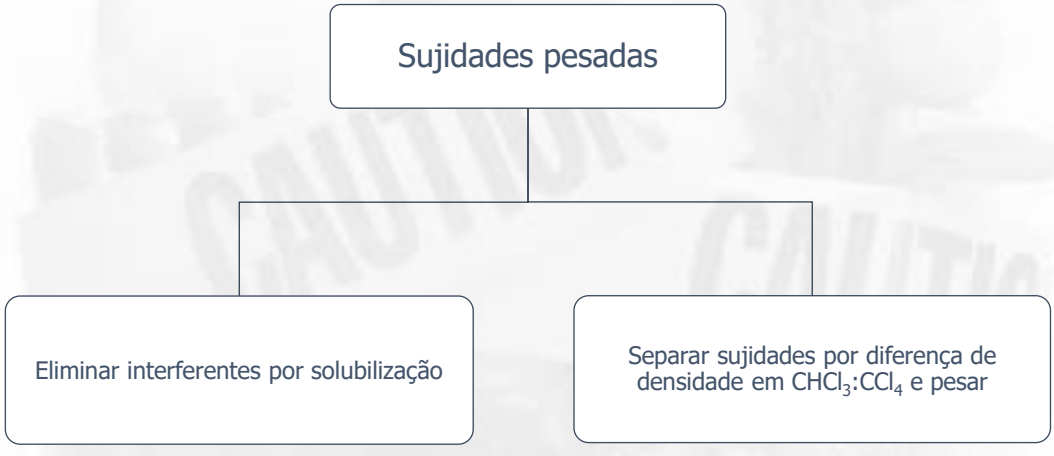
Métodos analíticos



141

141

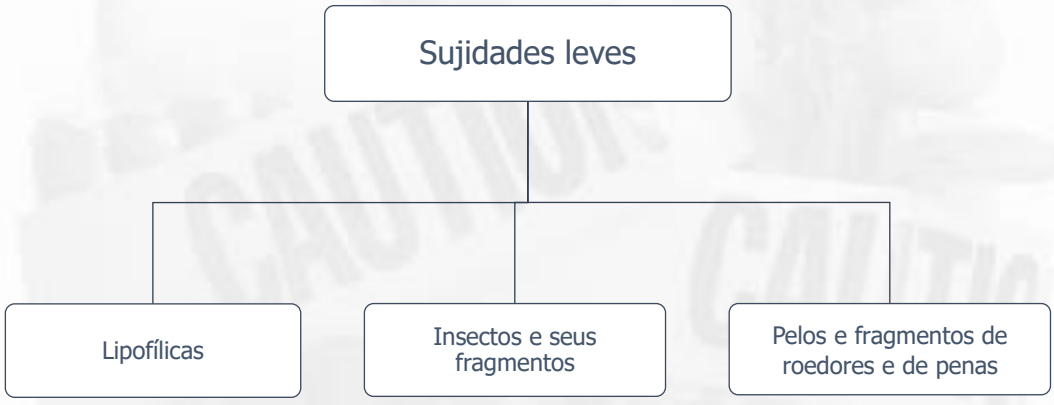
Métodos analíticos



142

142

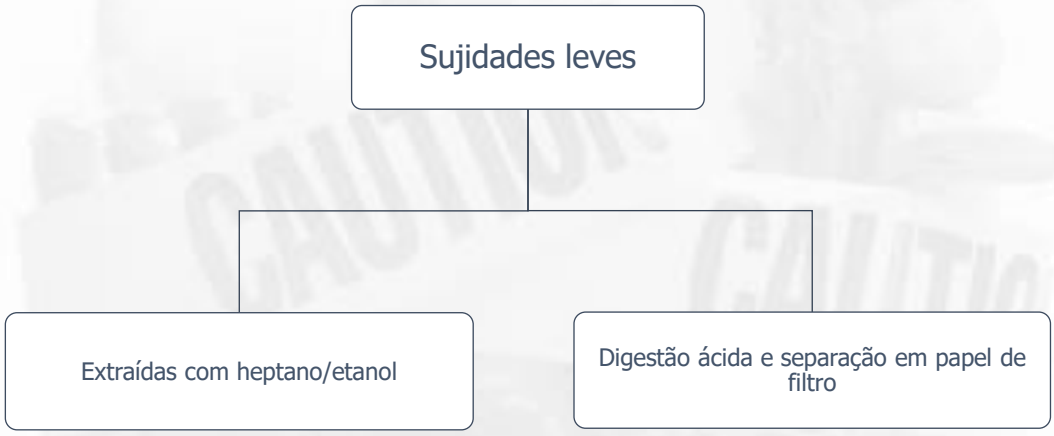
Métodos analíticos



143

143

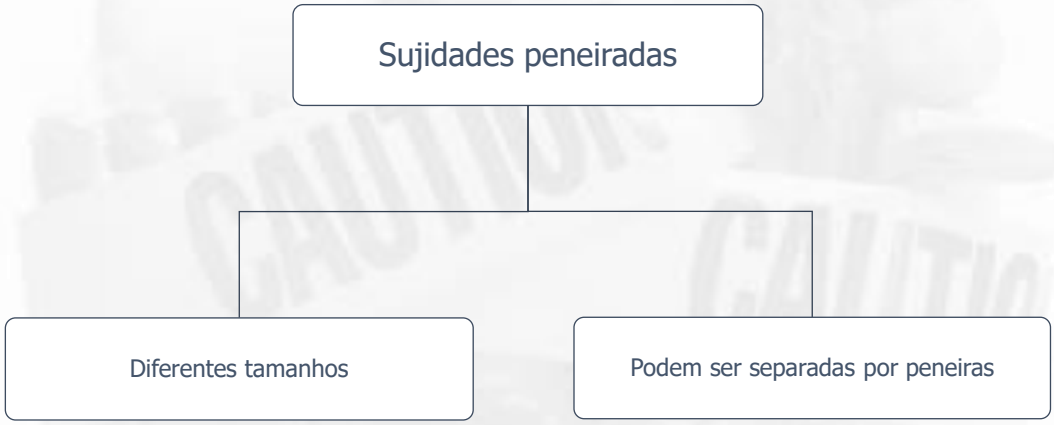
Métodos analíticos



144

144

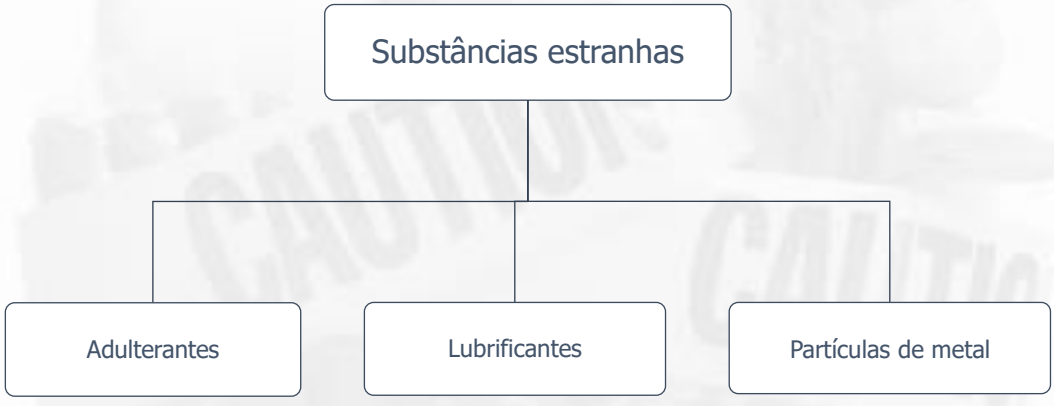
Métodos analíticos



145

145

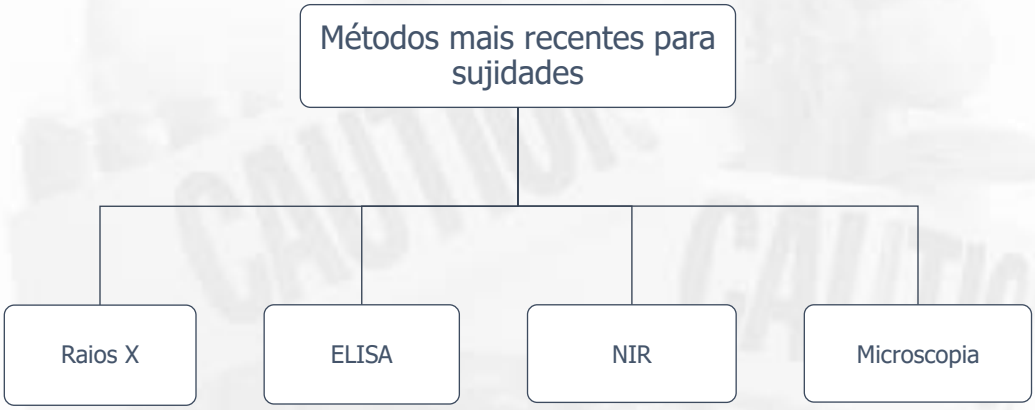
Métodos analíticos



146

146

Métodos analíticos



147

147