ESTUDO DA FORMAÇÃO DE BENZENO EM BEBIDAS CONTENDO O CONSERVANTE BENZOATO DE SÓDIO

GUILHERMINO, Larissa Moraes; CHASIN, Alice A. da Matta

lguilhermino@gmail.com; alice.chasin@oswaldocruz.br Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

Resumo: Sob determinadas condições, a combinação de ácido benzóico e ácido ascórbico (vitamina C) podem formar benzeno em bebidas, como refrigerantes e sucos industrializados. Esta contaminação é questão de saúde pública e tem causado significativos protestos entre os defensores do ambiente e saúde, por o benzeno ser uma substância carcinogênica. Como a Organização Mundial de Saúde e autoridades sanitárias estrangeiras e nacionais não estabeleceram um limite de benzeno para bebidas industrializadas, deve-se considerar o limite utilizado para água potável. O benzeno resulta da descarboxilação do conservante ácido benzóico na presença de ácido ascórbico, principalmente sob ação da luz e calor. O International Council of Beverages Associations publicou diretrizes para ajudar a minimizar ou eliminar a formação de benzeno em bebidas.

Palavras-chave: Benzeno, benzoato de sódio, ácido ascórbico, bebidas, refrigerantes

Abstract: Under certain conditions, the combination of benzoic acid and ascorbic acid (vitamin C) can form benzene in beverages such as soft drinks and juices processed. This contamination is a public health issue and has caused significant protests from environmental advocates and health, to be the benzene a carcinogen. As the World Health Organization and health authorities foreign and national doesn't set a limit for benzene in industrialized beverages, should be considered the limit used for potable water. Benzene results from the decarboxylation of the preservative benzoic acid in the presence of ascorbic acid, especially under the action of light and heat. The International Council of Beverages Associations published guidelines to help minimize or eliminate benzene formation in beverages.

Key words: Benzene, sodium benzoate, ascorbic acid, beverages, soft drinks

1 INTRODUÇÃO

O benzoato de sódio é um dos principais agentes bacteriostáticos e fungicidas usados nas indústrias de alimentos e bebidas, por ser de excelente eficácia e fácil aplicação. É indicado na preservação de margarinas, molhos, marmeladas, gelatina, licores, sucos de frutas e refrigerantes (BtUDAVARI, 2001).

É um conhecido conservante para preparações farmacêuticas em concentrações de aproximadamente 0,1% em xaropes, veículos flavorizantes, soluções alcalóides e certas especialidades farmacêuticas a base de cafeína. Também pode ser utilizado na produção de tintas, vernizes, adesivos e tabacos, visto que estes se preservam na presença de benzoato de sódio (BRT, 2008). O benzoato de sódio tem sido amplamente utilizado como um conservante em produtos alimentícios por muitos anos e é tido como seguro (OGA, 2003).

Segundo a RDC Anvisa n 65, de 29 de novembro de 2011, o limite máximo de benzoato de sódio como conservante é de 0,05g/100mg ou 0,05g/100ml. A atividade microbiana ocorre na faixa de pH 2,5 a 4,0, sendo o ácido benzóico (pK= 4,2) adequado para alimentos e bebidas naturalmente ácidas. O sal de sódio é preferido devido a maior solubilidade.

O ácido ascórbico ou vitamina C ($C_6H_8O_6$ ascorbato, quando na forma ionizada) é uma molécula utilizada na hidroxilação de várias reações bioquímicas. É um poderoso antioxidante usado para transformar os radicais livres de oxigênio em formas inertes. Também é usado na síntese de algumas moléculas que servem como hormônios ou neurotransmissores. Nos valores normais de pH encontrados no meio intracelular, está predominantemente na forma de ascorbato, sua forma ionizada (OGA, 2003).

Em plantas, o ascorbato encontra-se em concentrações elevadas, e atua na desintoxicação do peróxido de hidrogênio. A ascorbato peroxidase catalisa a redução de peróxido a água, sendo o ascorbato o agente redutor. Além disso, também é precursor de íons tartarato e oxalato.

O ácido ascórbico é um componente naturalmente encontrado em muitos alimentos e é muitas vezes adicionado aos alimentos e bebidas como um suplemento de vitamina ou fortificante com ação antioxidante.

A vitamina C é um nutriente essencial necessário para várias reações metabólicas. Os seres humanos não são capazes de produzir essa vitamina, a qual é obtida através da alimentação e suplementos vitamínicos. Por se tratar de uma vitamina hidrossolúvel, se ingerida em excesso é eliminada pela urina. O organismo humano é capaz de armazenar apenas uma pequena quantidade de vitamina C no fígado. Fumar cigarros diminui a quantidade de ácido ascórbico na circulação sanguínea. O ácido ascórbico é importante, pois é vital para a produção de colágeno, além de ajudar a proteger as vitaminas lipossolúveis A e E e ácidos graxos da oxidação (GORDON, 2008).

A deficiência de vitamina C provoca a avitaminose designada escorbuto. Sem esta vitamina, o colágeno sintetizado é instável para desempenhar sua função. O escorbuto é raramente vista atualmente, só acontecendo em alcoólatras, cuja ingestão calórica diária vem exclusivamente do álcool. O escorbuto gera a formação de feridas na pele, gengiva esponjosa e sangramento das membranas mucosas. As feridas são mais abundantes nas coxas e pernas. No estágio avançado há feridas supuradas abertas, perda dos dentes, e eventualmente morte.

Já a ingestão exagerada de vitamina C pode causar indigestão, particularmente quando ingerida de estômago vazio. Sinais de intoxicação por excesso de vitamina C podem incluir náusea, vômito, diarreia, dor de cabeça, rubor na face, fadiga e perturbação do sono.

A vitamina C pode ser encontrada em frutas cítricas e em vegetais como pimentões, batatas e outros. É facilmente perdida durante a preparação dos alimentos: durante o corte, exposição ao ar, cozimento, fervura e ao ficar de molho em água. A quantidade de ácido ascórbico encontrada nos alimentos geralmente é elevada, logo a quantidade que resta após o preparo costuma ser suficiente para suprir as necessidades diárias (GORDON, 2008).

O benzeno ou benzol é uma substância química que é liberada para o ar pelas emissões provenientes dos automóveis e queima de carvão e petróleo. Ele também é usado na fabricação de uma ampla gama de produtos industriais, incluindo produtos químicos, corantes, detergentes e alguns plásticos (OGA, 2003), motivo pelo qual é muito estudado em relação à Toxicologia Ocupacional.

A exposição ocupacional se reveste de especial importância posto que diferencia-se da aguda em sua gravidade e importância. Em casos de intoxicação aguda, o benzeno em altas concentrações pode desenvolver edema pulmonar e hemorragias locais. Os sintomas variam de acordo com o grau de intoxicação. Baixos níveis podem causar efeitos iniciais de embriaguez, com cefaleia, tonturas e tremores, os quais desaparecem com o afastamento do

indivíduo da exposição. Em níveis altos aparecem náuseas, vômitos, visão turva e sonolência. Pode ocorrer inconsciência, convulsão, arritmias cardíacas ventriculares, falha respiratória.

No caso de intoxicação crônica, os sintomas iniciais não caracterizam uma ação mielotóxica. São relatados: fadiga, palidez que progride ao longo da intoxicação, cefaleia, perda de apetite e irritabilidade. Em etapas mais adiantadas da intoxicação, o desenvolvimento de trombocitopenia resulta em epistaxes, menorragia, hemorragia gengival, entre outras hemorragias. São frequentes casos de infecções bacterianas e lesões necróticas de mucosas, devido à leucopenia. Os sintomas hematotóxicos estão associados às concentrações iguais ou superiores a 50 ppm de benzeno no ar ocupacional (OGA, 2003).

Segundo a NR-7, de 20 de dezembro de 1995, estabelece que o Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional deve ter caráter de prevenção, rastreamento e diagnostico precoce dos agravos à saúde relacionados ao trabalho, inclusive de natureza subclínica, além da constatação da existência de casos de doenças profissionais ou danos irreversíveis à saúde dos trabalhadores. Sendo o programa planejado e implantado com base nos riscos à saúde dos trabalhadores, especialmente os identificados nas avaliações. No caso do benzeno é realizado hemograma completo e plaquetas, no momento da admissão e semestralmente.

Em 1995, uma comissão tripartite composta pelo governo, empregadores e trabalhadores elaborou quatro documentos (um acordo, uma legislação e duas instruções normativas, uma de avaliação ambiental e outra de vigilância à saúde do trabalhador), os quais foram entregues ao Ministério do Trabalho e Emprego. O acordo estabelece as competências dos órgãos envolvidos, empresas e trabalhadores. Além da criação da Comissão Nacional Permanente do Benzeno (CNPBz) e Grupo de Representação dos Trabalhadores do Benzeno (GTB) (MTE, 1995).

A CNPBz, órgão tripartite de discussão, negociação e acompanhamento do acordo que tem como principais atribuições complementar o acordo nas questões dos trabalhadores com alterações de saúde, propor e acompanhar estudos, pesquisas, eventos científicos, inclusões de alterações nos dispositivos legais (MTE, 1995).

O GTB nas empresas é composto de no mínimo dois eleitos, os quais recebem treinamento especial e que devem acompanhar todas as ações na empresa referentes à prevenção da exposição ocupacional ao benzeno (MTE, 1995).

2 HISTÓRICO

Durante a década de 1990, o *Food and Drugs Administration* (FDA) teve o conhecimento da formação de benzeno em alguns refrigerantes. Devido a este fato, iniciou uma investigação na fabricação de bebidas, a fim de identificar fatores que contribuíam para a formação de benzeno. A investigação concluiu que a presença de benzoato de sódio e ácido ascórbico (vitamina C) em elevadas temperaturas e exposição à luz, a formação de benzeno era estimulada. Com esta descoberta, muitos fabricantes reformularam seus produtos, a fim de reduzir ou eliminar a produção desta substância química (GETMAN, 2006; SYAL, 2006).

O benzoato de sódio é um conservante amplamente utilizado na indústria alimentícia para inibir o crescimento de bactérias e leveduras. Enquanto que, o ácido ascórbico pode ser naturalmente encontrado ou adicionado, para evitar deteriorização ou fornecer mais nutrientes. Entretanto como mencionado anteriormente, esta combinação pode formar benzeno, o que é preocupante, pois este tem efeito cancerígeno (CAMPOS, 2007).

No final de 2005, o FDA recebeu alguns relatórios que evidenciavam a presença de benzeno em níveis baixos em alguns refrigerantes contendo sais de benzoato e vitamina C. Assim, o *Center for Food Safetu & Applied Nutrition* (CFSAN) iniciou um inquérito para avaliar os níveis de benzeno em refrigerantes e outras bebidas. Grande parte das bebidas

avaliadas continha benzeno em níveis bem abaixo das 5 ppb permitidas na água potável (FDA, 2006).

Até agora foram testados cerca de 200 refrigerantes, dos quais 10 produtos continham benzeno de duas a quatro vezes acima do limite de 5 ppb preconizado pelo FDA. O FDA também encontrou benzeno acima dos níveis permitidos em sucos contendo ácido ascórbico. Nas amostras dos produtos reformulados, testados pelo CFSAN, foram detectados níveis de benzeno inferiores a 1,5 ppb (FDA, 2007; SYAL, 2006).

Agências de saúde do Canadá e Reino Unido também realizaram testes, e detectaram altos níveis de benzeno. Das 150 amostras testadas no Reino Unido, 38 apresentaram níveis de 1 a 10pp. A *Food Standards Agency* (FSA), diferentemente do FDA, não só recomendou a reformulação do produto, como obrigou as empresas a retirarem do mercado os produtos que continham níveis altos da substância.

Na Austrália e Nova Zelândia em maio de 2006, 38 dos 68 produtos testados continham traços de benzeno que variam de 1 a 40 ppb. Após o Reino Unido ter encontrado benzeno acima dos limites em bebidas, a China iniciou um inquérito sobre benzeno em refrigerantes. Autoridades de Segurança Alimentar Chinesa estudaram o potencial de formação de benzeno em refrigerantes contendo ácido ascórbico e benzoato de sódio, no entanto o resultado das pesquisas ainda não foi revelado (CAMPOS, 2007).

A *Consumers Union*, entidade de defesa do consumidor norte-americana, testou 14 bebidas que continham vitamina C e sais de benzoato, e encontrou de 7 a 30 ppb. Para ela, o FDA deveria restringir o benzeno ao mesmo limite utilizado para água potável, e os fabricantes deveriam examinar todas as etapas para impedir a formação do benzeno, mudando a formulação dos produtos ou o processo de fabricação.

No mercado brasileiro, o Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor (IDEC), identificou 49 produtos fabricados por 12 empresas que continham simultaneamente ácido ascórbico e benzoato de sódio. Das 12 empresas questionadas pelo IDEC, a AMBEV (American Beverage Company) informou ter conhecimento do problema por meio dos estudos do FDA. A empresa relatou que em 2006 iniciou um estudo interno com as marcas da AMBEV, que os resultados apresentaram 2,5 ppb de benzeno, o que estaria dentro das regras de segurança alimentar existentes, já que o limite máximo estabelecido para o benzeno em água potável é de 5 ppb. Outras cinco empresas (Pomar, Kraft Foods Brasil, Schincariol Indústria e Comércio de Cervejas e Refrigerantes, Milani Alimentos e Bebidas e Wow/Su Fresh) informaram que após terem tomado conhecimento, através do IDEC, da formação do benzeno pela reação entre o benzoato de sódio e ácido ascórbico, encaminharam amostras de seus produtos para análise. A *Newage* Indústria e Comércio enviou ao IDEC laudos recentes que atestam a ausência de benzeno nos seus produtos. A Pomar informou que independente dos testes realizados pelo IDEC, iniciou uma pesquisa para substituição do benzoato de sódio na composição dos produtos. A Kraft Foods Brasil ressaltou que analisará possíveis alterações na fórmula, processamento ou embalagem que possam contribuir para a segurança alimentar. Segundo relato da Coca-Cola, a maioria das bebidas analisadas pelo órgão FDA apresentava níveis abaixo de 5 ppb, o que não implicaria problema de segurança. A fabricante dos sucos Santal, Parmalat, informou que o assunto será objeto de estudo e que até o momento não foi detectada a presença de benzeno em qualquer dos seus produtos. Já as empresas Refrigerantes Convenção, Dolly Refrigerantes e DaFruta Premium, não responderam o IDEC.

Segundo o IDEC, a ANVISA deveria verificar a presença de benzeno em produtos disponíveis no mercado brasileiro; publicar e divulgar os resultados encontrados; exibir um *recall* dos produtos que conter mais do que 5 ppb de benzeno; exigir a reformulação dos produtos, buscando alternativas que evitem a formação do benzeno; e estudar a viabilidade de

uma norma para definir o limite máximo permitido para benzeno em bebidas (CAMPOS, 2007).

Um estudo realizado por Cao et al (2007) com base na cromatografia gasosa / espectrometria de massa, avaliou os níveis de benzeno em amostras de 124 refrigerantes e bebidas. O benzeno não foi detectado em 60% dos produtos, sendo que 6 bebidas excederam a concentração máxima aceitável pela Organização Mundial de Saúde que é de 10 ppb; O nível mais alto de benzeno, 23 ppb, foi encontrado em um produto comercializado especificamente para crianças.

3 BENZENO

3.1 Características físico-químicas

O benzeno ou benzol (C6H6) é um líquido volátil, altamente inflamável, incolor, com aroma característico (doce e agradável) e ponto de ebulição 80,1°C, e é classificado como um hidrocarboneto aromático. Possui elevada lipossolubilidade e, é praticamente insolúvel em água.

Trata-se de um composto com toxicidade importante que, quando inalado ou ingerido, causa tontura, dores de cabeça, vômitos, perturbações visuais, fadiga, depressão do SNC, perda da consciência, e detenção respiratória. A exposição crônica tem sido associada à depressão da medula óssea e leucemia (BUDAVARI, 2001).

3.2 Toxicocinética

Pela via pulmonar, o benzeno é rapidamente absorvido. Cerca de 50 a 90% do benzeno inalado poderá ser absorvido. Sua concentração sanguínea atinge o pico máximo em alguns minutos, mas decai com a rápida saída do composto para os tecidos. O benzol é biotransformado principalmente no fígado e na medula óssea (MILITÃO & RAFAELI, 2011).

Embora bastante estudada, existem passos da biotransformação benzênica que ainda não foram esclarecidos. Alguns autores sugerem que a formação do fenol vem da conversão do benzeno em benzeno epóxido pelas oxidases presentes na fração microssômica do fígado, principalmente a CYP2. O benzeno epóxido, que está em equilíbrio com a oxepina, pode formar fenol através de um rearranjo não enzimático. O ácido mercaptúrico através da conjugação com o glucation, é posteriormente transformado em ácido 1-fenilmercaptúrico e, benzeno diidrodiol pela ação da epóxi-hidroxilase, enzima presente na fração microssômica hepática. Por sua vez, outros autores afirmam que a formação do fenol seria decorrente da inserção de um radical livre à molécula de benzeno. Independente de qual seja o mecanismo de formação do fenol, este pode sofre metoxilação enzimática, produzindo quinol e catecol (OGA, 2003).

Cerca de 12% do benzeno absorvido pelo organismo é excretado inalterado pelo ar expirado. A eliminação pulmonar gradual ocorre em 3 fases distintas. A primeira fase de excreção pulmonar corresponde a eliminação do benzeno presente nos pulmões e sangue. A segunda representa a eliminação do solvente presente nos tecidos moles e ocorre de 3 a 7 horas após a exposição. A terceira e última fase, corresponde à eliminação do benzeno concentrado no tecido adiposo.

Grande parte do benzeno absorvido sofre biotransformação e é excretado conjugado a sulfatos e/ou ácido glicurônico através da urina. A excreção de fenol, principal metabólito urinário, ocorre em 2 etapas. Primeiro aproximadamente 4 horas e meia após o fim da

exposição, ocorre a excreção da maior parte do solvente absorvido e biotransformado. Já a segunda etapa é mais lenta cerca de 24 horas depois do fim da exposição (OGA, 2003).

3.3 Efeitos no organismo

O benzeno possui potencial para gerar radical oxigênio livre, o que explica várias de suas ações tóxicas. A principal ação tóxica, em exposição aguda, é a depressão do SNC, enquanto que em exposições crônicas, destaca-se a ação mielotóxica, comprometendo a série que se origina no eritroblasto. Quando se instala a pancitopenia pode ocorrer a aplasia medular, com infiltração gordurosa e necrose da medula. Essas alterações hematológicas aparecem meses ou anos após exposição ocupacional (OGA, 2003).

Os principais efeitos são: *Mielotóxicos*, que causam depressão das células progenitoras primitivas e indiferenciadas, lesão do tecido da medula óssea, formação clonal de células primitivas afetadas decorrentes de danos cromossômicos dessas células. Esta ação está associada ao aparecimento de trombocitopenia (com bloqueio de megacariócito), leucopenia (com maior frequência granulopênica) e anemia aplástica. Essas alterações são dependentes de fatores individuais, intensidade e duração da exposição; *Imunotóxicos*, os que estão relacionados aos efeitos na medula óssea que provocam alterações na imunidade humoral e celular; e *carcinogênico* devido ao fato do benzeno ser um agente leucemogênico para o ser humano, na maioria dos casos relacionada à exposição industrial (MILITÃO; RAFAELI, 2011; OGA, 2003).

Estudos epidemiológicos mostram que a exposição crônica e elevadas concentrações benzênicas pode desencadear episódios de leucemia. O tipo de leucemia associada ao benzol é a mielogênica aguda (MILITÃO; RAFAELI, 2011). A hematoxicidade do benzeno é mediada por um número de hidroxilados e metabólitos de cadeia aberta, entretanto os eventos celulares e bioquímicos que desenvolvem a anemia aplástica e leucemia mielóide não estão esclarecidos. O conhecimento atual sobre os processos carcinogênicos sugere que o desenvolvimento da leucemia, dependente do benzeno, resulta de múltiplos eventos citotóxicos, genéticos e epigenéticos independentes. Alguns estudos indicam que metabólitos do tipo quinônicos (catecol e hidroquinol) seriam os compostos responsáveis pela ação mielotóxica do benzeno, ao reagirem com os cromossomos resultam em alterações morfológicas e interferências na mitose.

As espécies de oxigênio reativas, geradas durante as etapas de oxidação dos metabólitos poliidroxilados às quinonas, contribuem com a toxicidade do benzeno, uma vez que estudos relatam aumento nos níveis de DNA oxidado a 8-hidroxidesoziguanosina em células da medula óssea expostas ao benzeno.

No Brasil, a ação cancerígena do benzeno foi reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela Portaria SSST nº 3, de março de 1994. A capacidade do benzeno causar danos cromossômicos e na medula óssea já foi amplamente demonstrada em humanos e animais (OGA, 2003).

3.4 Limite de tolerância

Em 1995, no Brasil, foi criado para o benzeno o Valor de Referência Tecnológico (VRT), um novo conceito na monitorização da concentração ambiental do solvente. Os valores adotados são de 1 ppm para as indústrias químicas e petroquímicas, e 2,5 ppm para as indústrias siderúrgicas (OGA, 2003).

Segundo a Portaria nº 34, de 20 de dezembro de 2001, do Ministério do Trabalho e Emprego, a adoção do VRT não estabelece valores limites biológicos para indicadores biológicos de substâncias carcinogênicas ou mutagências.

O limite permitido pela Organização Mundial de Saúde para água potável é de 10 ppb. Nos Estados Unidos esse limite é de 5 ppb, enquanto que na União Européia é 1 ppb. No Brasil, a Portaria nº 518/04 estabelece que o padrão de potabilidade não foi determinado pela OMS e pelas autoridades sanitárias estrangeiras e nacionais um limite de benzeno em refrigerantes e sucos, devendo ser adotado o mesmo limite utilizado para água potável.

Empresas e autoridades sanitárias asseguram que o nível de benzeno encontrado nas bebidas, até hoje, não implica risco imediato aos consumidores. Contudo, toxicologistas alertam para o fato de que o processo de formação do benzeno pode ser exacerbado quando a bebida é exposta ao calor e à luz. Organizações da sociedade civil que lutam pela segurança dos alimentos afirmam que não existem níveis seguros para o consumo de benzeno, e que se há limitação para a quantidade dessa substância na água também deve existir para os refrigerantes (CAMPOS, 2007).

4 FORMAÇÃO DE BENZENO EM BEBIDAS

Alguns metais de transição como o cobre II (Cu^{2+}) e ferro III (Fe^{3+}), podem catalisar a redução de um elétron de O_2 por ácido ascórbico para produzir o radical ânion superóxido, o qual sofre dismutação espontânea e forma peróxido de hidrogênio. A redução catalisada pelo metal, subsequente ao H_2O_2 por ácido ascórbico, pode gerar radicais livre, que são partículas conhecidas como radicais hidroxila. Os catalisadores de íons metálicos estão, provavelmente, presentes na água utilizada para produção dos alimentos.

Um estudo conduzido pelo químico Gardner e Lawrence (2006), para o FDA em 1990 e 1991, mostrou que o radical hidroxila (OH), gerado pela redução catalisada por metal de O_2 e H_2O_2 por ácido ascórbico, pode atacar o ácido benzóico, removendo o dióxido de carbono para produzir benzeno em condições prevalentes em muitos alimentos e bebidas. Em produtos com baixos níveis de vitamina C, conforme for aumentada a concentração deste a produção de benzeno é favorecida. Porem a formação desta substância diminui quando a concentração de ácido ascórbico passa a ser superior à de ácido benzóico. Com este resultado, pode-se concluir que o ácido ascórbico compete com o ácido benzóico pelo radical hidroxila em concentrações mais elevadas. Ainda segundo este estudo, a produção de benzeno aumenta linearmente conforme a concentração de H_2O_2 excede a concentração de vitamina C. No entanto, a presença de ambos os sais benzoato e ácido ascórbico nas bebidas não indica necessariamente a presença de benzeno nos produtos (GARDNER; LAWRENCE, 1993; CAO et al, 2007).

Estudos recentes mostram que os radicais hidroxilas gerados a partir do ácido ascórbico, podem atacar o ácido benzóico e produzir benzeno em certas condições, em muitos alimentos e bebidas. O mesmo estudo indica que estes radicais ao atacar o ácido benzóico resulta em benzeno, mas ao atacar ânions de benzoato gera, aparentemente, outros produtos, como hidroxibenzoatos, fenol e bifenilo (GARDNER; LAWRENCE, 1993).

Alguns resultados obtidos por Gardner e Lawrence (1993) sugerem que estes íons metálicos são necessários para catalisar a produção da hidroxila livre, mas em concentrações elevadas podem interferir na produção de benzeno, possivelmente, catalisando reações em que cadeia de radicais livres não resulta em benzeno.

A formação de benzeno em bebidas é favorecida quando estas são expostas a temperaturas elevadas e/ou a luz UV (CAO et al, 2007). A quantidade de benzeno encontrada em lotes múltiplos do mesmo produto é variada, provavelmente devido a variações no manuseio, armazenamento e condições de vida de prateleira (NYMAN et al, 2008).

5 MEDIDAS PARA REDUZIR OU ELIMINAR O BENZENO DE BEBIDAS

Segundo o *American Beverage Assn* (ABA) o benzeno pode ser encontrado em grande parte dos refrigerantes a base de laranja e limão, devido à presença de ácido ascórbico naturalmente presente nestas frutas, e também nos tipo *Light* e *Diet*. O açúcar inibe a formação de benzeno e, a redução ou restrição dele em bebidas pode favorecer a produção de benzeno. Contudo, quanto mais tempo o produto estiver no mercado, maior é a possibilidade de formação de benzeno caso os precursores da reação estejam presentes (ICBA, 2006).

Agentes quelantes, como EDTA e o hexametafosfato de sódio (SHMP), podem reduzir a formação de benzeno por complexação de íons metálicos que atuam como catalisadores, sendo bastante utilizados na indústria de bebidas para sequestrar íons metálicos, porém a adição de cálcio e outros minerais reduzem a eficácia destes compostos.

O International Council of Beverages Associations aconselha a remoção, redução ou substituição do benzoato por sorbato ou outro aditivo ou sistema de conservação. Segundo estudos raios UV podem induzir na formação de radicais livres nos produtos e elevadas temperaturas acelera a formação de benzeno caso os precursores da reação estejam presentes. Devido a isto, os produtores de bebidas devem rever armazenagem e condições de prazo de validade, bem como instruções na rotulagem (ICBA, 2006). Os 24 testes realizados por Nyman (2011) demonstraram que bebidas, armazenadas em garrafas não estabilizadas, sob intensa luz UVA os níveis de benzeno aumentaram cerca de 53%, enquanto que o uso de polietileno tereftalato em garrafas reduziu a formação de benzeno, aproximadamente, 13% em relação as garrafas não estabilizadas. A quantidade de benzeno encontrada em lotes múltiplos do mesmo produto é variada, ou seja, uma amostra de um lote de produção pode conter níveis elevados de benzeno, porém isso não significa que todos os produtos deste mesmo lote ou que todos os lotes de determinado produto venham a ter níveis elevados, provavelmente isso ocorre devido a variações no manuseio, armazenamento e condições de vida de prateleira (FDA, 2006).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A legislação brasileira ainda é tímida no que diz respeito ao estabelecimento de níveis aceitáveis de benzeno em bebidas, sendo necessário o uso do mesmo limite permitido para água potável. Entretanto, o nível máximo encontrado para a água não pode ser simplesmente extrapolado para refrigerantes, pois além do valor esperado ser encontrado na água utilizada na produção de bebidas, o benzeno pode ser formado pela descarboxilação do ácido benzóico em presença do ácido ascórbico os quais são comumente encontrados e/ou adicionados em bebidas. No entanto, a presença de ambos não indica necessariamente a presença de benzeno nos produtos.

Apesar de indústrias e órgãos regulatórios, como a ANVISA, afirmarem que a presença desta substância em refrigerantes não causam riscos imediatos, pois se encontram em baixas concentrações, o mesmo não se pode afirmar quanto aos riscos devido à exposição crônica ao benzeno, podendo levar ao desenvolvimento de câncer.

É recomendado que os produtores de bebidas reavaliem as condições de armazenamento, procurando armazenar seus produtos em locais frescos e longe da incidência de luz. Caso necessário deve desenvolver novas formulações como, por exemplo, removendo, reduzindo ou substituindo o ácido ascórbico por sorbato, visando reduzir a formação de benzeno.

O Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) foi iniciado em 2001 pela Anvisa com o objetivo de avaliar continuamente os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos *in natura* que chega à mesa do consumidor, fortalecendo a

capacidade do Governo em atender a segurança alimentar, evitando possíveis agravos à saúde da população. Porém, não avalia a presença de benzeno nos alimentos, visto que este não deve ser encontrado. Seria interessante que as autoridades sanitárias responsáveis estabelecessem limites para o benzeno em alimentos como refrigerantes e sucos industrializados, além de contínua avaliação dos níveis dessa substância, assim como já é feito com os agrotóxicos no PARA (ANVISA, 2006).

REFERÊNCIAS

ANVISA. 2006. Planejamento Estratégico e Delineamento das Ações da Coordenação Técnica do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. Disponível em:

http://www.anvisa.gov.br/reblas/para/planejamento_programa_analise_residuos_agro_alimentos.pdf> Acesso em: 08 Dez 2012.

BRASIL. Norma Regulamentadora MTE n 7, de 20 de Dezembro de 1995. Estabelece a obrigatoriedade de elaboração e implementação, por parte de todos os empregadores e instituições que admitam trabalhadores como empregados, do Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional – PCMSO, com o objetivo de promoção e preservação da saúde do conjunto dos seus trabalhadores. **Legislação em Segurança e Saúde no Trabalho**. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 1995.

BRASIL. Portaria MS n 518, de 25 de Março de 2005. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Legislação em Saúde.** Brasília: Ministério da Saúde, 2005. 28p.

BRASIL. Portaria MTE n 34, de 20 de Dezembro de 2001. Estabelecer a utilização de indicadores biológicos para detecção de possível exposição ocupacional ao benzeno, que possuam características de aplicabilidade, especificidade e sensibilidade para exposição a baixas concentrações de benzeno em ambiente de trabalho compatíveis com o valor de referência tecnológico preconizado no Brasil, podendo, portanto, ser utilizado como ferramenta de acompanhamento de Higiene do Trabalho e da Vigilância da Saúde do Trabalhador. **Legislação em Segurança e Saúde no Trabalho.** Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2001. 11p.

BRASIL. Resolução Anvisa n 65, de 29 de novembro de 2011. Dispõe sobre a aprovação de uso de aditivos alimentares para fabricação de cervejas. **Legislação em Saúde.** Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2011.

BRT 2008. **Conservantes para alimentos.** Disponível em: < http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt-referencial5340.pdf> Acesso: 19 Dez 2011.

BUDAVARI, S. et al. The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals, 13 ed. Whitehouse Station: Merck, 2001.

CAMPOS, S. de. 2007. **Benzeno em Bebidas.** Disponível em: http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/21311 Acesso: 18 Out 2011.

- CAO, X. L; CASEY, V; SEAMAN, S; TAGUE, B; BECALSKI, A. Determination of Benzene in soft Drinks and Other Beverages by Isotope Dilution Headspace Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Journal of AOAC International.** v 90. n 2. 2007. pp 479-484.
- FDA. 2006. **Determination of Benzene in Soft Drinks and Other Beverages.** Disponível em:
- http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/ChemicalContaminants/Benzene/ucm055179.htm Acesso: 08 Out 2011.
- FDA. 2006. **Benzene in Soft Drinks.** Disponível em: http://www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/2006/ucm108636. htm > Acesso: 08 Out 2011.
- FDA. 2006. **Letter Regarding Benzene Levels in Soft Drinks.** Disponível em: http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminants/Benzene/ucm055174.htm Acesso: 08 Out 2011.
- FDA. 2007. **Data on Benzene in Soft Drinks and Other Beverages.** Disponível em: http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminants/Benzene/ucm055815.htm Acesso: 08 Out 2011.
- FDA. 2007. **Questions and Answers on the Occurrence of Benzene in Soft Drinks and Other**Beverages.

 Disponível

 em: http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/ChemicalContaminants/Benzene/ucm055131.htm Acesso: 24 Set 2001.
- GARDNER, L. K & LAWRENCE G.D. Benzene Production from Decarboxylation of Benzoic Acid in the Presence of Ascorbic Acid and a Transition-Metal Catalyst. Washington, DC. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** v 41. n 5. May, 1993. pp 693-695.
- GETMAN, R. E. 2006. Big Soda vs. Our Kids: Better Beware of Benzene in Soda Pop. **Providence Journal.** Disponível em: http://www.commondreams.org/views06/0312-24.htm Acesso: 14 Out 2011.
- GORDON, J. 2008. **Como Funciona a Vitamina C.** Disponível em: < http://saude.hsw.uol.com.br/vitamina-c.htm> Acesso: 08 Fev 2012.
- INTERNATIONAL COUNCIL OF BEVERAGES ASSOCIATIONS ICBA. 2006. **Documento Guia para Redução do Potencial de formação de Benzeno em Bebidas.** Disponível em : < http://www.icba-net.org/files/resources/benzene-portuguese.pdf> Acesso: 10 Nov 2011.
- MILITÃO, A.G.; RAFAELI, E. A. **Neuropatias por Intoxicação Ocupacional.** Disponível em <www.eps.ufsc.br/ergon/revista/artigos/Angeliete.PDF> Acesso: 11 Nov 2011.
- MTE. 1995. **Acordo Benzeno.** Disponível em: http://www.mte.gov.br/seg_sau/comissoes_benzeno_acordo.asp Acesso: 08 Fev 2012.

NYMAN, P. J; WAMER, W. G; BEGLEY T. H; DIACHENKO, G. W; PERFETTI, A. G. Evaluation of Accelerated UV and Thermal Testing for Benzene Formation in Beverages Containing Benzoate and Ascorbic Acid. **Journal of Food Science.** v 75. n 3. 2010. pp C263-C267.

NYMAN, P. J; DIACHENKO, G. W; PERFETTI, G. A; MCNEAL, T. P; HIATT, M. H; MOREHOUSE, K. M. Survey Results of Benzene in Soft Drinks and Other Beverages by Headspace Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** n 56. 2008. pp 571-576.

OGA, S. Fundamentos de Toxicologia, 2 ed. São Paulo: Atheneu Editora, 2003.

SYAL, R. 2006. Soft Drinks Found to Contain High Levels of Cancer-Causing Benzene. **The Times**. Disponível em: http://www.organicconsumers.org/foodsafety/benzene060303.cfm Acesso: 15 Out 2011.