

TEOR DE ÁCIDO CIANÍDRICO NAS FOLHAS E RAÍZES DE DEZ VARIEDADES DE MANDIOCA DURANTE O PRIMEIRO CICLO DE CRESCIMENTO^{1/}

Valmir Silva de Jesus^{2/}
Carlos Floriano de Moraes^{3/}
Francisco F.F. Teles^{4/}
Carlos Sigueyuki Sedyiyama^{3/}

1. INTRODUÇÃO

Homens e animais consomem, às vezes, substâncias indesejáveis, incorporadas às complexas misturas usadas como alimento (6). Em muitos casos, a substância tóxica, aparentemente ausente em determinado alimento, é formada por ação enzimática sobre precursor não-tóxico, após a colheita ou durante a digestão. Os glicosídios cianogênicos são um bom exemplo desses constituintes, conforme CROSBY (6).

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) contém glicosídios cianogênicos que, em sua hidrólise, segundo STEVENSON e JACKSON (15), produzem o composto HCN, cuja ingestão ou mesmo a inalação de ar por ele poluído constituem sério perigo para a saúde. Os glicosídios cianogênicos, de acordo com CONN (5), inibem grande número de enzimas, particularmente a oxidase terminal, na cadeia respiratória. HONIG *et alii* (8) relatam que o consumo de alimentos que contêm grande

^{1/} Parte da tese apresentada, pelo primeiro autor, à Universidade Federal de Viçosa como um dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre.

Aceito para publicação em 6-04-1987.

^{2/} Empresa de Pesquisa Agropecuária da Bahia S.A. — EPABA. Av. Ademar de Barros, 967 Ondina. CEP 40.210 Salvador, BA.

^{3/} Departamento de Fitotecnia da U.F.V. 36570 Viçosa, MG.

^{4/} Departamento de Química da U.F.V. 36570 Viçosa, MG.

quantidade de glicosídios cianogênicos não só tem resultado em morte ou prejuízos neurológicos crônicos, mas também tem provocado inibição da penetração de iodo na tireóide (7). É este, portanto, o maior risco do consumo da mandioca, sobretudo de suas folhas (1).

O fato de a planta de mandioca apresentar características que possibilitem sua utilização total (fornecimento de energia, suplemento protéico e fibra), é bem conhecido, mas pouco explorado. Essa situação deve estar associada à incerteza quanto à melhor época, dentro do ciclo das variedades, para a maximização do proveito com riscos mínimos, tanto na utilização, no que diz respeito à toxicidade cianogênica, quanto na economicidade do empreendimento, quando feito com duplo propósito, ou seja, aproveitar folhas e raízes. Em consequência, procurou-se identificar, no presente trabalho, as fases do primeiro ciclo de dez variedades de mandioca, a partir do quinto mês após o plantio, com teores de HCN, tanto em folhas quanto em raízes, em nível aceitável.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Visando obter folhas e raízes de mandioca proveniente de germoplasma agro-nomicamente caracterizado, instalou-se um experimento no campo. Este, além de prover o necessário para as determinações químicas, propiciou a obtenção de informações que auxiliaram na interpretação dos dados obtidos.

O experimento foi instalado em 27 de outubro de 1983, no «campus» da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, em Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico, com as características químicas e granulométricas mostradas no Quadro 1.

Viçosa situa-se em uma altitude média de 650 m, estando a 20° 45' de latitude Sul e 42° 51' de longitude Oeste de Greenwich. Alguns indicadores das condições climáticas durante o experimento encontram-se no Quadro 2.

Utilizaram-se variedades provenientes do Programa de Mandioca da UFV, escolhidas por apresentarem boa produção de raízes e, ou, folhas em experimentos conduzidos em 1981 e 1983 (13). Quatro delas, 'Aipim Quintal', 'Manteiga', 'Pão do Chile' e 'Rosa', pertencem ao grupo das mandiocas mansas, aipins ou macaxeiras, enquanto as outras seis, 'Branquinha', 'Chagas', 'Harmônica', 'Iracema', 'São Pedro' e 'Vara de Canoa', enquadram-se no grupo das mandiocas bravas, ou tóxicas.

As idades foram determinadas por colheitas mensais a partir do quinto mês após o plantio (5.º MAP) até o décimo. Na colheita, uma planta representativa da parcela de cada variedade tinha suas folhas destacadas, sendo separadas dez da parte apical, dez da parte mediana e dez da parte basal da copa, bem como escolhida a maior raiz, que constituiu a amostra, para o laboratório.

As amostragens foram realizadas com a máxima rapidez. Para a determinação de ácido cianídrico, as amostras foram retiradas, sempre, entre as 6 e as 8 horas da manhã, apenas num número de variedades que possibilitasse a saída do campo e a chegada ao laboratório naquele lapso de tempo.

No laboratório foram analisadas três amostras de cada tratamento, formando três repetições, em delineamento inteiramente casualizado, no esquema fatorial 6 x 10 (idade x variedade). As folhas foram separadas dos pecíolos, picadas e homogeneizadas rapidamente (16). Em seguida, foram postas em frascos Erlenmeyer de 500 ml de capacidade, previamente tarados, e, após a pesagem, entraram no processo de destilação. O HCN foi determinado por combinação de modificações de técnicas simplificadas do método da AOAC (16), baseado na destilação do HCN por arraste de vapor, seguida de argentimetria ácida-Volhard (12).

A maior raiz de cada uma das plantas amostradas, lavada em água corrente e

QUADRO 1 - Características químicas e granulométricas do solo na área do experimento^{1/}

pH em H ₂ O (1:2,5)	Al ⁺⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	P	K
	eq.mg/100g			ppm	
5,2	0,00	1,7	0,5	6	88
Argilla	Silte	Areia fina	Areia grossa	Classificação textural	
		%			
36	9	14	41	Argilo - arenoso	

^{1/} Análises realizadas pelo Departamento de Solos da UFV.

QUADRO 2 - Características climatológicas durante o período experimental^{1/}

Período	Temperatura (°C)		Umidade relativa (%)	Insolação (horas)/dia	Pluv. total (mm)	Amostra-gem (mês)
	Méd.	Máx.				
<u>1984</u>						
20-31/10	18,5	23,6	15,7	86	3,7	68,4
01-30/11	21,4	26,8	17,9	83	4,7	154,7
01-31/12	21,6	26,9	18,4	84	4,3	319,2
<u>1985</u>						
01-31/01	22,7	30,2	17,6	76	8,3	97,6
01-29/02	23,5	31,0	18,9	81	8,6	47,0
01-30/03	22,2	28,6	18,2	83	6,0	153,4
01/04-11/05	19,8	26,1	15,9	84	6,3	59
12/05-08/06	18,6	27,1	13,4	82	8,2	29,9
09/06-13/07	16,8	25,4	11,3	81	7,3	7,6
14/07-13/08	17,4	25,8	11,7	76	7,3	79
14/08-05/09	16,0	21,3	12,6	83	2,8	8,3
					63,5	109

^{1/} Dados registrados na Estação Climatológica Principal de Viçosa e fornecidos pelo Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, Viçosa, MG.

enxugada cuidadosamente com toalha de algodão, foi ralada, juntamente com a casca, nas porções transversais das regiões proximal, mediana e distal (17), manualmente homogeneizada e posta rapidamente em frasco Erlenmeyer de 500 ml de capacidade, previamente tarado. A partir desse ponto, todo o processo para a determinação de HCN foi semelhante ao já descrito para a folha.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância dos dados dos teores de HCN refere-se à média das três repetições de laboratório. Portanto, a interação de variedades e idades foi tomada como erro experimental, para testar os efeitos de variedades e idades. Verificou-se que o efeito de variedades foi significativo ($< 0,01$), tanto para o teor de HCN na matéria fresca (MF) das folhas quanto na das raízes. Por outro lado, a idade influenciou significativamente ($P < 0,05$) apenas o teor de HCN na MF das raízes.

Como o efeito da interação de variedades e idades foi considerado como erro experimental, calculou-se o coeficiente de variação com base no desvio-padrão dessa interação. Os cálculos resultaram em altos valores (71,86% para raiz e 62,10% para folha) e indicaram a possibilidade de interação significativa de variedade e idade. Assim, julgou-se mais conveniente evitar generalizações, apresentando-se os dados de modo que mostrassem o efeito da idade em cada variedade.

Na folha, o teor de HCN variou desde 50 ppm, na MF da variedade 'Rosa', nono MAP, até 320 ppm, na da 'Harmônica' e da 'Branquinha', quinto e sétimo MAP, respectivamente. Podem-se observar, no Quadro 3, os teores de HCN da matéria fresca da folha. Notou-se que, embora tenha havido diferenças entre variedades, a idade não provocou alterações significativas no teor de HCN na matéria fresca da folha (Quadro 3).

No Quadro 3, verifica-se que variedades macaxeiras podem apresentar teor de HCN na MF da folha acima do considerado crítico para raízes, a exemplo dos valores de 148 ppm na 'Aipim Quintal', 117 ppm na 'Pão do Chile' e 103 ppm na 'Manteiga', em termos médios. Constituiu exceção apenas a 'Rosa', com 68 ppm. Dessa forma, é justificável a afirmação de que classificar clones por toxicidade de acordo com o teor de HCN das raízes tuberosas não é rigorosamente válido para outras partes da planta, como afirmou BRUIJN (2).

As variedades tóxicas 'Branquinha' e 'Harmônica' apresentaram teor médio de HCN na MF da folha inferior ao da raiz, ocorrendo o oposto nas demais. NARTEY (11) esclarece que a planta de mandioca sintetiza e acumula materiais cianogênicos em suas raízes e folhas durante todo o seu ciclo de vida e que o HCN é produto da hidrólise dessas formas complexas (5). A enzima linamarase, responsável pela hidrólise dos glicosídios cianogênicos linamarina e lotaustralina (10), tem atividade mais alta nas folhas novas em expansão e na casca das raízes, sendo mais baixa na parte interior das raízes (2).

O teor de HCN na raiz, durante o período estudado, variou desde 20 ppm na matéria fresca da variedade 'Rosa' aos nove meses após o plantio (MAP), até 360 ppm na 'Chagas', no décimo MAP.

As variedades 'Pão do Chile', 'Aipim Quintal', 'Rosa' e 'Manteiga' estiveram dentro do grupo de menor teor de HCN (Quadro 4). Pelas análises químicas realizadas em raízes com casca (sistema dermal), associadas às informações de LORENZI *et alii* (9), verificou-se que essas variedades, durante o primeiro ciclo, estiveram dentro do padrão de toxicidade, definido como um teor inferior a 100 ppm

QUADRO 4 - Teor de ácido cianídrico, em ppm, do 5º ao 10º mês¹ após o plantio, na matéria fresca das raízes de dez variedades de mandioca, *Manshot esculenta Crantz*¹

Variedades	Idades					Médias
	5	6	7	8	9	
Aipim Quintal	90	50	70	60	40	80
Branquinha	110	140	160	230	190	350
Chagas	200	140	100	100	140	360
Harmônica	260	200	140	230	220	290
Iracema	90	100	90	60	110	160
Manteiga	30	30	50	40	40	80
Pão-do-Chile	60	50	80	80	70	90
Rosa	50	60	80	50	20	70
São Pedro	140	160	220	100	120	130
Vara de Canoa	140	100	90	300	240	150
Médias	117 AB	103 B	108 AB	125 AB	119 AB	176 A

¹/ Médias seguidas da mesma letra maiúscula, na linha, e mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

QUADRO 3 - Teor de ácido cianídrico, em ppm, do 5º ao 10º mês¹ após o plantio, na matéria fresca das folhas de dez variedades de mandioca, *Manihot esculenta Crantz*¹

Variedades	Idades			Médias
	5	6	7	
			8	9
Aipim Quintal	220	240	80	170
Branquinha	190	140	320	240
Chagas	270	140	160	160
Harmonica	320	150	90	180
Iracema	160	170	130	70
Manteiga	130	80	130	140
Pão-do-Chile	100	140	120	120
Rosa	70	80	70	60
São Pedro	210	180	160	150
Vara de Canoa	140	130	140	210
Médias	181 A	145 A	140 A	150 A
				142 A
				136 A

¹/ Médias seguidas da mesma letra maiúscula, na linha, e mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

de HCN na MF da raiz (9). Por essa razão, indica-se a aplicação de testes biológicos para a verificação de toxicidade, levando-se em conta principalmente que o complexo tóxico de mandioca poderia incluir substâncias não-cianídricas (16). Para todas as variedades, ocorreram oscilações no teor de HCN na MF da raiz do quinto ao décimo MAP, com menor teor no sexto MAP, sobretudo quando comparado com o décimo.

O anelamento do caule foi relatado por BRUIJN (2) como causador de um aumento considerável da concentração de glicosídio na casca, acima da incisão, o que fez com que se considerasse haver transporte de glicosídio na planta, visto que tal acumulação não era encontrada quando se eliminavam as folhas antes do anelamento. Também NARTEY (11) observou que porções apicais de caule de mandioca contêm cianeto em níveis relativamente altos, que decrescem em direção à base, sugerindo síntese nas regiões apicais, com transporte basípeto para a região da raiz. Esses fatos podem ser relacionados com as flutuações do teor de HCN na MF da raiz do quinto ao décimo MAP, nas variedades estudadas. Esses dados indicam que a folha seria o sítio principal de síntese (fonte) do complexo cianogênico, o qual, de alguma forma, poderia ser translocado para outras partes da planta, especialmente para as raízes (dreno).

O HCN, à semelhança de outras substâncias consideradas secundárias, não é essencial para a vida da planta, mesmo no nível celular (14). Dessa forma, as plantas apresentariam alta flexibilidade fenotípica e permitiriam, dependendo do ambiente, mudanças fisiológicas por variação quantitativa de síntese ou transporte. Assim, se conhecidos os fatores ecológicos que provocam tais reações e o modo como essas ocorrem dentro da planta, pelo manejo direcionado da cultura poderiam ser obtidas situações desejáveis no balanço de teor de HCN da folha e da raiz.

Pelos resultados obtidos em ambiente com as características climatológicas relatadas no Quadro 2, observou-se que a utilização integral da planta de mandioca, dentro do primeiro ciclo parece aceitável e que as possibilidades de obtenção de maior proveito com menor risco de toxicidade dependem da meta para a qual a utilização seja proposta.

O teor de HCN, aparentemente instável, impõe algumas restrições se a utilização da planta pressupõe um aspecto tecnológico mais direto, tanto de folhas, na preparação da «maniçoba» ou ministradas secas para animais monogástricos, quanto de raízes, cozidas ou servidas frescas na ração animal.

A escolha da variedade poderia satisfazer à maioria das condições relatadas. Verificou-se, na variedade Rosa, por exemplo, baixo teor de HCN tanto nas folhas quanto nas raízes.

Outros exemplos poderiam mencionar diferentes combinações de variedades e idades, no sentido da exploração integral, a partir dos dados obtidos. Todavia, ficam dúvidas quanto à estabilidade, tanto espacial quanto temporal, e, consequentemente, repetitividade das características externadas no ambiente e no ano agrícola do presente estudo. Além do exposto, a estabilidade, mediante o uso de sistemas de produção, principalmente manejo, poderá influenciar a expressão do teor de HCN, visto ser ele, pelo já discutido, uma forma de resposta da planta a pressões externas e, ou, internas, através de síntese, quebra, transporte, armazenamento ou utilização de segmentos constituintes de outros componentes da planta.

A observação das variedades com mais baixos teores de HCN poderia auxiliar na diminuição de riscos por toxidez direta e, ou, residual. Dados como esses poderiam oferecer uma orientação aproximada, para as condições em que foram realizadas as observações e análises, sobretudo para exploração com mais técnica,

quando as raízes, no mínimo, são transformadas em raspas e secas ao sol (3), as folhas são fenadas ou todo o material é ensilado (4).

4. RESUMO E CONCLUSÕES

De outubro de 1983 a setembro de 1984, foi desenvolvido um estudo sobre o teor de ácido cianídrico (HCN) em folhas e raízes de dez variedades de mandioca, *Manihot esculenta* Crantz, quatro pertencentes ao grupo das mansa, aipins ou maceiras, e as demais denominadas bravas, ou tóxicas. Objetivou-se identificar as melhores variedades e períodos para o aproveitamento integral da planta, com menores riscos de toxicidade cianogênica. Amostras de folhas e raízes foram colhidas do quinto ao décimo mês após o plantio. O teor de HCN foi determinado usando-se o método AOAC modificado. Os resultados observados foram: as variedades 'Pão do Chile', 'Aipim Quintal', 'Rosa' e 'Manteiga' permaneceram no grupo daquelas de menor teor de HCN na raiz durante todo o período de estudo, jamais ultrapassando o limite de 100 ppm na matéria fresca; na matéria fresca da folha, apenas a variedade 'Rosa' apresentou teor de HCN inferior a 100 ppm durante todo o trabalho, fato que aponta, portanto, o cuidado que se deve tomar no preparo de alimentos com folhas de mandioca de outras variedades; a variedade 'Rosa' revelou-se boa opção quando o objetivo for o uso integral da planta, pelo baixo teor de HCN durante o primeiro ciclo, tanto na matéria fresca da folha quanto na da raiz; maximizar a utilização integral dos diferentes órgãos da mandioca com reduzido risco de toxicidade depende do empreendimento, da variedade, da sua idade e das técnicas aplicadas.

5. SUMMARY

(CYANIDE CONTENT IN LEAVES AND ROOTS OF TEN CASSAVA VARIETIES DURING THE FIRST PERIOD OF VEGETATIVE GROWTH)

Four varieties, 'Aipim Quintal', 'Manteiga', 'Pão do Chile' and 'Rosa', classified as sweet cassava and six others, 'Branquinha', 'Chagas' 'Harmônica', 'Iracema', 'São Pedro' and 'Vara de Canoa', known as bitter cassava because of the toxic cyanide content, were planted in the experimental fields of the Universidade Federal de Viçosa, MG, in 1983. The experimental plot received 30 kg/ha of N in the form of ammonium sulphate and 80 kg/ha of P₂O₅ as phosphorus superphosphate before planting. Leaf and root samples were taken from the 5th to the 10th month after planting. The HCN content was determined by using the modified AOAC method. The varieties 'Aipim Quintal', 'Manteiga', 'Pão do Chile' and 'Rosa' showed the highest HCN levels in the roots throughout the period of study as expected, never surpassing the 100 ppm limit in the fresh matter; the 'Rosa' variety remained under the 100 ppm HCN level in all six periods evaluated. This variety is the only one which can be safely recommended for use as food and foodstuff in the form of whole plant, i.e. roots, stems and leaves, and the implication is that care should be exercised when considering the use of other varieties.

6. LITERATURA CITADA

1. BARRIOS, E.A. & BRESSANI, R. Composición química de la raíz y la hoja de algunas variedades de Yuca *Manihot*. *Turrialba*, 17(3):314-320, 1967.

2. BRUIJN, G.H. The cyanogenic character of cassava (*Manihot esculenta*). In NESTEL, B. & McINTYRE, R., ED. *Chronic cassava toxicity: proceedings of an interdisciplinary workshop*. London, England Int. Develop. Res. Centre, 1973, p. 43-48.
3. CENTRO INTERNACIONAL DE AGRICULTURA TROPICAL-CIAT. Mejoramiento de la utilización de la yuca. In: *CIAT Informe 1983*. Cali, Colombia, 1984. p. 46-67.
4. CENTRO INTERNACIONAL DE AGRICULTURA TROPICAL-CIAT. Cassava utilización — root silage and cyanide elimination. In: CENTRO INTERNACIONAL DE AGRICULTURA TROPICAL — CIAT. *Cassava Program Annual Report 1981*: Cali, Colombia, 1982. p. 238-239.
5. CONN, E.E. Cyanogenic glycosides. *J. Agr. Food Chem.*, 17(3):519-526, 1969.
6. CROSBY, D.G. Natural background in the food of man and his animals. *J. Agr. Food Chem.*, 17(3):532-537, 1969.
7. DELANGE, F.M.; VELDEN, V. & ERMANS, A.M. Evidence of an antithyroid action of cassava in man and in animals. In NESTEL, B. & McINTYRE, R., ed. *Chronic cassava toxicity: proceedings of an interdisciplinary workshop*. London, England Int. Develop. Res. Centre, 1973, p. 147-151.
8. HONIG, D.H.; HOOKRIDGE, M.E.; GOULD, R.M. & RACKIS, J.J. Determination of cyanide in soybeans and soybean products. *J. Agric. Food Chem.*, 31 (2):272-275, 1983.
9. LORENZI, J.D.; GUTTERREZ, L.E.; NORMANHA, E.S. & CIONE, J. Variação de carboidratos e ácido cianídrico em raízes de mandioca, após a poda da parte aérea. *Bragantia*, 37(16):139-144, 1878.
10. NARTEY, F. Studies on cassava, *Manihot utilissima* Pohl I. Cyantogenesis: The biosynthesis of linamarin and lotaustralin in etiolated seedlings. *Phytochemistry*, 7(8): 1307-1312, 1968.
11. NARTEY, F. *Manihot esculenta (Cassava) — Cyanogenesis, ultrastructure and seed germination*. Copenhagen, Villadsen and Christensen, 1978. 259 p.
12. OHLWEILER, O.A. *Química analítica quantitativa*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1983. 226 p.
13. SILVEIRA, A. J. *Ensaio de competição de variedades de mandioca*. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, Dep. de Fitotecnia, 1983. 18 p. mimeo.
14. SINGLETON, V.L. & KRATZER, F.H. Toxicity and related physiological activity of phenolic substances of plant origin. *J. Agr. Food Chem.*, 17(3):479-512, 1969.
15. STEVENSON, M.H. & JACKSON, N. The nutritional value of dried cassava root meal in broiler diets. *J. Sci. Food Agric.*, 34(12):1361-1367, 1983.

16. TELES, F.F.F. Considerações sobre a análise do ácido cianídrico em mandioca e seus produtos manufaturados. In: BANCO DO NORDESTE DO BRASIL. *Pesquisas Tecnológicas sobre Mandioca*. Fortaleza, Ce, 1972. p. 7-33.
17. TELES, F.F.F.; SILVEIRA, A.J. & BATISTA, C.M. Carboidratos ácido-digeríveis e toxidez cianogênica de dez clones de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) cultivados em Minas Gerais. *Revista Ceres*, 26(147):459-464, 1979.