

Determinação dos metais ferro e zinco em peixes marinhos comercializados em Aracaju, SE, Salvador, BA e Maceió, AL

Silvia de Oliveira Santos¹, Carlos Alberto da Silva²

Resumo

A ingestão de alimentos ricos em nutrientes é um passo importante para manter um estilo de vida saudável. Os pescados possuem características nutritivas, além de serem apreciados por grande parte da população. São importantes fontes de vitaminas, minerais, proteína de alta qualidade, ômega-3 e ácidos graxos poli-insaturados. O objetivo da pesquisa foi avaliar a concentração de ferro e zinco em diferentes espécies de peixes utilizando a técnica da espectrometria de absorção atômica por chama. A quantidade de músculo liofilizado utilizado nas análises foi de 0,40 g pesado diretamente nos tubos de digestão onde foi adicionado 10,0 mL de ácido nítrico 7 M e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio. A digestão das amostras foi feita utilizando um micro-ondas Anton Paar Multiwave 3000. Em seguida, as amostras digeridas foram avolumadas para 25 mL com água Milli-Q e conservadas a 4°C até serem analisadas. As determinações das concentrações dos minerais Fe e Zn no pescado foram feitas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica Varian Spectr 55B AA. A validação do método analítico foi realizada utilizando-se o material de referência certificado DORM-4 (tecido de peixe) e os valores de recuperação dos analitos foram de 85,7% para o ferro e de 88,7% para o zinco. Nas espécies avaliadas neste estudo foram encontrados valores que variaram de 2,1 a 39,6 mg/kg de zinco e 1,6 a 80,6 mg/kg de ferro. A sardinha apresenta as maiores concentrações de ferro e zinco entre as espécies avaliadas. Os teores de zinco em todas as espécies encontram-se abaixo do limite máximo tolerável (LMT) pela legislação brasileira. Ainda não existe um valor de concentração máxima estabelecida pela legislação brasileira para o ferro.

Palavras-chave: mineral, peixes, ferro, zinco, espectrofotometria.

¹ Graduanda em Química Bacharelado da Universidade Federal de Sergipe (UFS), bolsista PIBIT/CNPq/Embrapa, Aracaju, SE.

² Oceanógrafo, doutor em Geociências, pesquisador da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE.

Introdução

A produção de pescado vem crescendo gradativamente ao longo dos últimos anos e nacionalmente essa produção em 2010 foi de 1.264,765 t, registrando-se um incremento de 2% em relação a 2009. Desse total produzido a pesca extrativa marinha representou 536,455 t (42,4% do total de pescado), seguida, sucessivamente, pela aquicultura continental (394.340 t; 31,2%), pesca extrativa continental (248,911 t; 19,7%) e aquicultura marinha (85,057 t; 6,7%) (BRASIL, 2012).

O pescado é amplamente consumido em muitas partes do mundo por seres humanos porque tem alto teor de proteína, baixo teor de gordura saturada (IKEM; EGIEBOR, 2005). São ricos também em proteínas, vitaminas, sais minerais e, no caso de algumas espécies, ricas também em ômega 3 (GUÉRIN et al., 2011). Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses minerais, incluindo ferro e zinco para a realização de funções vitais no organismo.

O zinco é um elemento importante com múltiplas funções bioquímicas em sistemas biológicos é encontrado em quase todas as células e em uma ampla variedade de alimentos. Este nutriente presente em frutos do mar em partes por milhão – ppm não houve relatos de concentrações nas partes comestíveis de peixes que ofereçam um perigo para a saúde. Peixes com um teor médio de zinco de 3-5 mg/kg de peixe é uma boa fonte para este elemento essencial. (OEHLENSCHLAGER, 2002).

O zinco tem implicações importantes para a saúde humana e a deficiência em zinco é uma preocupação especial na alimentação provoca transtornos como diarreia, distúrbios da função cerebral, retardo do crescimento, declínio de defesa imunológica, lesões de olhos e pele, mau funcionamento de cicatrização de feridas e outras doenças de pele (ROTH; KIRCHGAESSNER, 1991). A toxicidade do zinco é refletida em ambas as formas agudas e crônicas. Os consumos de 150-450 mg por dia alteram o metabolismo do ferro, reduzindo os níveis de HDL e a função imunológica (HAMILTON et al., 2000).

O ferro participa de processos hepáticos, e também está associado ao transporte de oxigênio através da hemoglobina, sendo considerado um dos

elementos mais importantes para o ser humano (SOUZA, 2009; BIRUNGI et al., 2007). Segundo a WHO (World Health Organization) a quantidade diária necessária para um homem adulto é de 20 mg.

Este trabalho tem como objetivo principal a determinação dos teores dos metais ferro e zinco em peixes marinhos comercializados em Aracaju, SE, Salvador, BA, e Maceió, AL.

Material e Métodos

As amostras de pescado, foram compradas em estado de conservação fresco ou congeladas em supermercados nas três capitais do estudo (Aracaju, SE, Salvador, BA, e Maceió, AL). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos com fechamento hermético, transportados sobre refrigeração em caixas térmicas até o laboratório da Embrapa Tabuleiros Costeiros em Aracaju/SE onde serão retiradas as porções da musculatura na região lateral dorso-anterior dos peixes para análise de metais. Matrizes de pescado são bastante complexas, o que exige um preparo muito cuidadoso, para garantir a homogeneidade e, conseqüentemente, resultados concordantes. Após a compra, foram retiradas porções da musculatura da região latero-dorsal dos peixes inteiros. Nas postas foram retiradas a pele e eventuais escamas. Os filés de peixe foram congelados diretamente em freezer a -15°C . Todo o material biológico foi mantido acondicionado em recipientes plásticos previamente limpos e descontaminados com soluções ácidas de HNO_3 10% v/v, devidamente identificados e estocados em temperaturas abaixo de -15°C em freezer até o momento da liofilização. Previamente a liofilização, as amostras foram estocados em ultra-freezer a -80°C para otimizar esse processo. As amostras congeladas foram liofilizadas por cerca de 48 h e posteriormente armazenadas em freezer. Em seguida, foram trituradas em um processador Wallita utilizado exclusivamente para este fim para diminuir o risco de contaminação e obter amostras homogêneas. Entre cada trituração, o processador foi lavado com solução de ácido nítrico a 10% e em seguida com água suprapura Mili-Q ($18\ \mu\Omega$) para evitar contaminações entre diferentes amostras.

O fluxograma (Figura 1) mostra as etapas do processo de preparo das amostras. Para realização de análises de Fe e Zn no Espectrofotômetro de

Absorção Atômica com Chama (F-AAS), modelo Varian Spectr 55B AA foi feita digestão de 0,4 grama de amostras em forno micro-ondas Anton Paar modelo Multiwave 3000 com 10 mL de ácido nítrico 7M (HNO_3) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 1500W de potência por 40 minutos. Em seguida, o material digerido foi transferido para o balão de 25 mL e avolumado com água Mili-Q ($18 \mu\Omega$). A validação do método analítico foi realizada utilizando-se materiais de referência (DORM-4 tecido de peixe) com base nos valores de recuperação dos analitos.

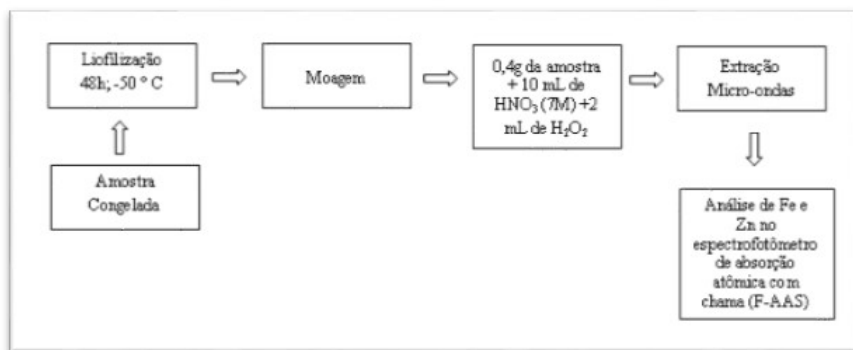


Figura 1. Fluxograma das etapas do preparo de amostra.

Resultados e Discussão

A precisão e exatidão do método analítico foram verificadas através da utilização do material certificado de referência DORM-4 (tecido de peixe) e os valores de recuperação dos analíticos foram de 85,7% para o ferro e de 88,7% para o zinco. A Tabela 1 apresenta os teores médios de cada metal, bem como as variações encontradas nas espécies analisadas. Podemos observar que das 14 espécies a variação no teor de zinco foi de 2,1 a 39,6 mg/Kg apresentam concentrações abaixo do limite máximo tolerável de 50 ppm estabelecido pela legislação nacional (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1977). Para o ferro, não foram encontrados valores de referência estabelecidos para o Brasil. Os peixes analisados neste trabalho possuem diferentes hábitos alimentares (sardinha – fitoplanctófago e cação – carnívoro, por exemplo) e as variações observadas nas concentrações de Fe e Zn podem estar relacionadas com o tipo de alimento consumido e os diferentes hábitos alimentares (SERRÃO et al., 2014).

Observou-se que as concentrações de Zn e Fe foram maiores na sardinha (Tabela 1), quando comparado as outras espécies.

Tabela 1. Concentração de Fe e Zn em quatorze espécies de peixes marinhos do Litoral brasileiro.

Espécie de Peixe	Fe (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Arabaiana	2,4-24,9 ¹ (14,1 ± 12,5) ²	12,3-20,7 ¹ (18,1 ± 3,9) ²
Atum	14,6-60,8 (36,7 ± 19,5)	10,5-17,4 (14,0 ± 2,9)
Bagre	16,9-32,7 (22,8 ± 8,9)	5,6-29,8 (20,0 ± 11,7)
Cação	12,7-80,6 (26,9 ± 30,0)	15,6-25,0 (17,9 ± 3,9)
Corvina	13,6 - 22,9 (17,6 ± 4,5)	10,4-17,0 (12,1 ± 2,8)
Cara açu	7,4-22,6 (14,9 ± 10,8)	13,0-15,3 (14,1 ± 1,6)
Dourado	21,8-39,1 (28,2 ± 7,4)	9,5-18,3 (13,9 ± 3,8)
Linguado	8,0-21,7 (13,1 ± 5,9)	11,4-22,4 (17,5 ± 4,3)
Pescada Amarela	7,4-24,3 (14,8 ± 6,9)	11,5-22,3 (16,4 ± 4,5)
Pescada Branca	7,4-34,0 ¹ (18,9 ± 11,5)	11,7 - 36,6 (21,1 ± 11,0)

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Espécie de Peixe	Fe (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Robalo	1,6-16,6	12,7-16,6
	(10,5 ± 6,3)	(14,0 ± 1,8)
Sardinha	48,8-77,6	24,8-39,6
	(66,5 ± 13,8)	(33,1 ± 6,6)
Tainha	10,6- 47,6	2,1 -28,6
	(30,6 ± 15,3)	(18,1 ± 9,4)
Vermelha	4,9-22,7	11,0-14,6
	(13,9 ± 10,0)	(12,9 ± 1,7)

¹Intervalos de variação das concentrações dos metais; ²Concentrações médias ± desvio padrão (entre parênteses).

Embora exista certa variação com relação aos níveis de metais entre as diferentes espécies listados na Tabela 1, pode-se observar que, de maneira geral, os resultados encontram-se próximos as faixas divulgadas por outros autores. Segundo Serrão et al. (2014) a variação de concentração dos elementos determinados nas espécies de pescado pode ser devida a diversos fatores, como o tamanho, nível trófico e exigência metabólica. Dos pescados analisados, destaca-se a sardinha, por sua concentração média majoritária de $66,5 \pm 13,8$ mg/kg para o ferro e $33,1 \pm 6,6$ mg/kg para o zinco. Estes valores estão próximos aos registrados por Canli e Atli (2003) de $39,6 \pm 8,6$ mg/kg para o Fe e de $34,6 \pm 8,6$ mg/kg para o Zn. Com relação a tainha os valores de $30,6 \pm 15,3$ mg/kg para o Fe e de $18,1 \pm 9,4$ mg/kg para o Zn os obtidos nesse estudo são inferiores reportados por Canli e Atli (2003) de $38,7 \pm 18,3$ mg/kg para o Fe e de $37,4 \pm 6,9$ mg/kg para o Zn e também aos valores $22,5$ mg/kg para o Fe e $26,4$ mg/kg para o Zn reportado por Sanches Filho et al. (2013).

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram uma boa precisão e exatidão da metodologia analítica empregada. Estes resultados mostraram que o método analítico empregado, desde a digestão das amostras, até a determinação dos

elementos Zn e Fe por (F-AAS), foi eficiente e reprodutivo para a análise do pescado. O valor de recuperação foi considerado adequado com base nos valores de recuperação do analito no material certificado. Foi obtida uma recuperação do analito de 85,7% para o ferro e de 88,7% para o zinco. Considerando que a recuperação pode variar entre 80 a 110% sendo assim, está dentro da faixa permitida.

O elemento zinco presente nas quatorze espécies de peixe ficaram abaixo do recomendado pela legislação brasileira de até 50 mg/kg, portanto não deverão representar risco a saúde humana através da ingestão do pescado. Em geral as maiores concentrações médias foram encontradas para o mineral ferro. Entretanto, como não possui limites máximos estipulados, não se pode afirmar que estaria em quantidades inadequadas ao consumo.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa PIBIC e pelo apoio a pesquisa processo n°. 481925/2013-9.

Referências

BIRUNGI, Z. et al. Active biomonitoring of trace heavy metals using fish (*Oreochromis niloticus*) as bioindicator species. The case of Nakivubo wetland along Lake Victoria. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 32, p. 1350-1358, 2007.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. **Boletim estatístico da pesca e aquicultura: Brasil 2010**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <http://www.mpa.gov.br/images/Docs/Informacoes_e_Estatisticas/Boletim%20Estat%3%ADstico%20MPA%202010.pdf>. Acesso em: 15. mai. 2013.

CANLI, M; ATLI, G. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. **Environmental Pollution**, v. 121, p. 129-136, 2003.

GUÉRIN, T.; CHEKRI, R.; VASTEL, C.; SIROT, V.; VOLATIER, J.; LEBLANC, J.; NOËL, L. Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market. **Food Chemistry**, n. 127, p. 934-942, 2011.

GURIN, T.; CHEKRI, R., VASTEL, C.; SIROT, V.; VOLATIER, J. L.; LEBLANC, J. C.; NOE, L., 2011. Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market. **Food Chemistry**, v. 127, p. 934-942.

IKEM, A.; EGIEBOR, N. O. Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 771-787, 2005.

OEHLENSCHLAGER, J. Identifying heavy metals in fish. In H. BREMMER, A. (Ed.). **Safety and quality issues in fish processing**. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2002. p. 95-113.

ROTH, H.; KIRCHGAESSNER, M. Zink, biochemie, physiologie, pathophysiologie und klinik des stoffwechsels des menschen. In: Roth, H.; KIRCHGAESSNER H. J. M.; HOLTMEIER, J. Kruse-Jarres (Ed.). Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1991. p. 67-101.

SANCHES-FILHO, P. J., FONSECA, V. K.; HOLBIG, L. Avaliação de metais em pescado da região de Pontal da Barra, Laguna dos Patos, Pelotas – RS. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, n. 1, 2013.

SERRÃO, C. R. G.; PONTES, A. N.; DANTAS, K. G. F.; FILHO, H. A. D.; PEREIRA JÚNIOR, J. B.; NUNES, P. O.; CARVALHO, F. I. M.; PALHETA, D. C. Biomonitoramento de Elementos Metálicos em Peixes de Água Doce da Região Amazônica. **Revista Virtual Química**, v. 6, n. 6, p. 1161-1676, 2014.

SOUZA, G. R.; GARCEZ1, M. A. P.; SANTOS, V. C. G.; SILVA, D. B.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Quantificação de metais pesados em peixes de um pesqueiro localizado na cidade de Umuarama. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da Unipar**, v. 12, n. 1, p. 61-66, jan./jun. 2009.