

ELEMENTOS METÁLICOS EM PESCADOS COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE SÃO PAULO

WALTER DOS REIS PEDREIRA FILHO

Pós-Doutorado em Geoquímica Analítica IG/UnB; Doutor - IPEN/USP e Mestre - IQ/USP em Química Analítica; Engenheiro Químico – UFBA; Pesquisador e Professor do Departamento de Ciências Exatas da UNINOVE

ELINE FERNANDES RIBEIRO

FERMINO SANCHES LIZARTE NETO

Alunos do 8º semestre do curso de Farmácia e Bioquímica e do Projeto de Iniciação Científica da UNINOVE

RESUMO

Nos últimos anos, tem ocorrido um aumento considerável no comércio de pescados na cidade de São Paulo. Justifica-se o fato não só pelo crescimento da demanda no mercado interno, em razão do gradual aumento do poder aquisitivo da população, mas também pela melhoria da qualidade de vida relacionada ao consumo de alimentos saudáveis. Devido à grande quantidade de dejetos industriais provenientes do aumento de atividades antropogênicas, anualmente, toneladas de metais pesados, tais como mercúrio, estanho, prata, cromo, zinco, chumbo, alumínio, cádmio, cobre e arsênio, são lançadas nos rios e mares. Esses elementos metálicos, quando liberados em sistemas aquáticos, são incorporados à cadeia alimentar dos pescados por meio do plâncton. O consumo de pescados contaminados com alto teor de metais pesados pode causar diversos problemas à saúde da população. A maioria dos metais pesados, quando ingeridos, é distribuída por todo o organismo, afetando múltiplos órgãos, em sítios-alvo caracterizados como processos bioquímicos (enzimas), organelas e membranas celulares. Grande parte dos pescados comercializados na cidade de São Paulo origina-se da região Sul do país. Para este trabalho, coletaram-se mensalmente onze espécies de pescado na Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo (CEAGESP), por um período de seis meses. Os resultados encontrados apresentaram uma faixa de concentração de acordo com os limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Palavras-chave: metais pesados; pescados; absorção atômica; contaminação.

ABSTRACT

In the last years, it has happened a considerable increase in the trade of fish in the city of São Paulo. The explanation for this fact can be based on the increase of the demand of the internal market, consequence of the populations' purchasing power increase due to the decreasing of inflation. Great part of the fish traded in the city of São Paulo originates from the South area of the country. Due to great amount of industrial dejections, derived from the increase of the anthropogenic activities, annually, tons of heavy metals as mercury, tin, silver, chromium, zinc, lead, aluminum, cadmium, copper and arsenic are thrown into the rivers and seas. Those metallic elements, when liberated in aquatic systems, are incorporated to the food chain of the fish through the plankton. The consumption of fish contaminated with high level of heavy metals can cause several health problems. When ingested, most part of the heavy metals are distributed by the whole organism, affecting multiple organs, in ranches-objective characterized as biochemical processes (enzymes), organelles and celular membranes. The eleven fish species analyzed were obtained at CEAGESP. In this work, the results are in accord with the limits established by World Health Organization (WHO).

Key words: heavy metals; fishery; atomic absorption; contamination.

1. INTRODUÇÃO

Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados. Indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e de plástico PVC (vinil), entre outras, utilizam mercúrio e diversos metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água. Outra fonte importante de contaminação do ambiente por metais pesados é o incinerador de lixo urbano e industrial, que provoca a sua volatilização, gerando cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio. Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente se apresentam em concentrações muito pequenas, associadas a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais.

Como os rios deságuam no mar, estes poluentes podem alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam também se depositando, cedo ou tarde, nos sedimentos, representando um estoque permanente de contaminação para a fauna e a flora aquáticas.

O consumo de pescados contaminados com alto teor de metais pesados pode causar diversos problemas de saúde na população. A maioria dos metais pesados, quando ingeridos, é distribuída por todo o organismo, afetando múltiplos órgãos, interagindo em diversos sítios-alvo (enzimas, organelas e membranas celulares).

Os pescados analisados neste trabalho foram adquiridos na Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo (CEAGESP). Este centro comercial foi escolhido, por se tratar do maior distribuidor de gêneros alimentares da América Latina, onde normalmente ocorre a distribuição para o comércio varejista da cidade de São Paulo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta e preparo das amostras

Foram coletadas onze espécies de pescado, incluindo Tilápia, Sardinha, Pescada, Mandi, Corimba, Dourada, Bagre, Linguado, Peixe-Espada, Polvo e Lula. As coletas foram realizadas na Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo (CEAGESP).

Para a digestão das amostras, foram separados três exemplares de cada uma das espécies, seguindo-se procedimento de amostragem adotado pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB). As amostras foram preservadas em congelador numa temperatura de -15°C . Na manipulação das amostras, utilizaram-se materiais não metálicos.

O tratamento prévio dos pescados, incluindo a filetagem e a dissolução, foi realizado no Centro Universitário Nove de Julho – UNINOVE.

Para a quantificação dos metais, escolheu-se o tecido muscular por representar a parte comestível do pescado. Após o procedimento de limpeza e filetagem, as amostras foram liofilizadas para obtenção de seu peso seco.

O processo de liofilização foi utilizado visando à pré-concentração dos elementos metálicos por meio da retirada da água contida nas amostras de músculo. A primeira etapa da liofilização envolveu o congelamento a -13°C , por 24 horas. Depois da liofilização, pesou-se 0,5g de cada exemplar, sendo, em seguida, digerida em meio ácido sob aquecimento. Neste processo, foram adicionadas 3ml de ácido nítrico (HNO_3 suprapur Merck), 1ml de água Milli-Q e 2ml de ácido perclórico (HClO_4 PA Merck), em balões volumétricos não calibrados, específicos para a digestão ácida.

As amostras sofreram aquecimento em placa a 90°C , por duas horas. A solução digerida foi transferida para balão volumétrico de 50ml, devidamente calibrado, com água ultrapura tipo Milli-Q ($18,2\mu\text{OMHS.cm}^{-1}$).

Todo o material utilizado passou por um processo de descontaminação utilizando-se uma solução de ácido nítrico a 10%, por 24 horas, em recipiente inerte.

2.2. Quantificação dos metais

As análises químicas foram realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica, com chama (F-AAS) para Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb Zn, V, Fe; As e, para Hg, espectrofotômetro de absorção atômica. Para a análise de mercúrio, utilizou-se o gerador de hidretos acoplado ao equipamento (Espectrômetro de absorção atômica (AAS)).

Segue-se o fluxograma da metodologia utilizada:

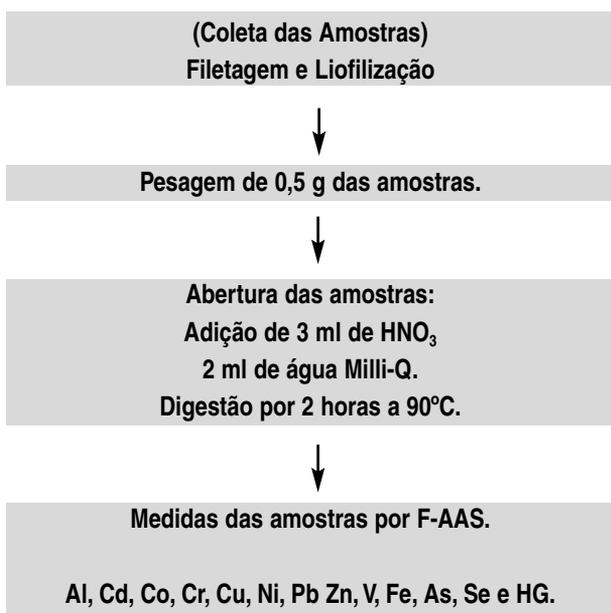


Figura 1: Sequência Analítica

2.2.1. O equipamento – Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Um dos equipamentos mais utilizados para análise de metais em níveis de partes por milhão (ppm) é o Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS). Basicamente, um Espectrômetro de Absorção Atômica consiste nas seguintes partes:

- Uma fonte de energia radiante para gerar luz no comprimento de onda característico ao elemento a ser analisado. A lâmpada de cátodo oco é a mais usada freqüentemente, por ser uma fonte de energia estreita e intensa (outras fontes são as lâmpadas de descarga eletrônica, EDLs, ou lâmpadas de cátodo oco estimuladas por descargas, chamadas de superlâmpadas);

- Um atomizador para criar uma população de átomos metálicos do elemento de interesse no estado gasoso. A amostra é introduzida como um aerossol na chama ou no gerador de hidretos, que se encontram alinhados ao caminho óptico da luz radiante;
- Um monocromador para isolar a raia de ressonância de todas as outras raias emitidas pela fonte de radiação e o ambiente em que não serão absorvidas;
- Um sistema óptico para direcionar a luz proveniente da fonte por meio da população atômica dentro do monocromador;
- Um detector sensível à luz (usualmente um tubo fotomultiplicador);
- Amplificador de sinais: Para transformar sinal eletrônico em medida analítica

O instrumento de leitura pode ser de vários modelos. Instrumentos antigos utilizam aparelhagem separada de medidores de leitura. Estes têm sido substituídos por instrumentações modernas usando interface direta de computadores.

Um esquema simplificado deste instrumento é mostrado na Figura 2.

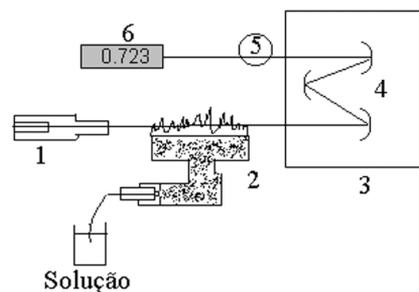


Figura 2: Esquema do Espectrofotômetro de Absorção Atômica (F-AAS)

As partes que compõem o equipamento são:

1. Fonte de luz;
2. Atomizador;
3. Monocromador;
4. Sistema óptico;
5. Detector sensível à luz;
6. Amplificador de sinais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela 1, indicam-se os teores médios de cada metal, bem como os valores máximos e mínimos encontrados nas espécies analisadas. Os valores são apresentados em mg do metal por kg do pescado seco.

Com base nos resultados obtidos e tendo em conta os valores limites de referência, verificou-se que:

Das 171 amostras de várias espécies analisadas, algumas revelaram teores de metais pesados próximo dos limites toleráveis.

ESPÉCIES	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Tilápia	0,01 (<0,01 - 0,01)	0,8 (0,3 - 1,4)	1,2 (0,4 - 3,9)	0,05 (0,01 - 0,09)	0,04 (0,01 - 0,08)	<0,1	5,3 (4,7 - 6,0)
Sardinha	0,01 (<0,01 - 0,02)	1,0 (0,7 - 1,0)	1,0 (0,6 - 1,5)	0,03 (0,01 - 0,03)	0,04 (0,01 - 0,08)	<0,1	7,3 (6,3 - 10,2)
Pescada	<0,01	0,7 (0,5 - 0,6)	0,2 (0,1 - 0,2)	0,17 (0,13 - 0,19)	0,02 (<0,01 - 0,04)	<0,1	2,7 (2,5 - 3,0)
Mandi	<0,01	0,7 (0,5 - 0,7)	0,2 (0,1 - 0,3)	0,18 (0,09 - 0,21)	0,02 (0,01 - 0,09)	<0,1	4,4 (4,0 - 5,3)
Corimba	0,03 (<0,01 - 0,10)	0,9 (0,7 - 0,9)	0,4 (0,3 - 0,5)	0,38 (0,10 - 0,25)	0,02 (0,01 - 0,04)	0,1 (<0,1 - 0,3)	4,0 (3,7 - 4,8)
Dourado	<0,01	0,7 (0,5 - 1,1)	0,4 (0,2 - 0,6)	0,40 (0,30 - 0,57)	0,02 (0,01 - 0,03)	<0,1	3,6 (2,5 - 4,2)
Bagre	0,02 (<0,01 - 0,02)	0,7 (0,3 - 0,7)	0,2 (0,2 - 0,3)	0,40 (0,27 - 0,58)	0,03 (0,02 - 0,04)	<0,1	11,4 (6,5 - 15,3)
Linguado	<0,01	0,8 (0,5 - 1,1)	0,2 (0,1 - 0,2)	0,09 (0,04 - 0,09)	0,03 (<0,01 - 0,05)	<0,1	3,6 (3,0 - 4,0)
P. Espada	<0,01	0,6 (0,3 - 1,1)	0,2 (0,2 - 0,4)	0,51 (0,36 - 0,62)	0,02 (0,02 - 0,04)	<0,1	3,1 (2,7 - 3,5)
Polvo	0,05 (<0,01 - 0,13)	0,8 (0,4 - 1,3)	3,6 (1,3 - 6,3)	0,06 (0,02 - 0,09)	0,05 (0,02 - 0,10)	0,1 (<0,1 - 0,4)	13,5 (10,1 - 16,3)
Lula	0,19 (<0,01 - 0,38)	0,5 (0,4 - 0,6)	3,2 (0,8 - 7,8)	0,06 (0,03 - 0,09)	0,02 (0,01 - 0,02)	<0,1	10 (10,2 - 10,7)

Tabela 1: Concentração de metais em diversas espécies de pescado (mg/kg de peso seco)

No caso do mercúrio, sendo um dos elementos metálicos de maior grau de toxicidade, a Organização Mundial de Saúde aconselha que o consumo não ultrapasse o valor de 0,3 mg de mercúrio, por semana. Por exemplo, para uma ingestão de 150 gramas de pescado, duas vezes por semana, das espécies que apresentaram em algumas amostras teor mais elevado, tais como o corimba (0,40 mg/kg), o peixe-espada (0,51 mg/kg), Mandi (0,18 mg/kg) ou o bagre (0,40 mg/kg), após duas semanas de consumo, este valor não será, eventualmente, atingido.

KITAHARA e colaboradores constataram baixos níveis de mercúrio na espécie dourado. Os autores julgaram o fato estranho, visto que a espécie é carnívora e está situada no topo da cadeia trófica, o que indica grande possibilidade de contaminação por mercúrio, como constatado em trabalhos anteriores. Os valores encontrados neste trabalho estão bem próximos dos encontrados pelos autores.

Os pescados de água doce, tais como tilápia e mandi, apresentaram baixos níveis pesados, sobretudo de metais pesados mais tóxicos (Hg, Cd e Pd). Essa informação é de grande importância, uma vez que eles são muito consumidos, principalmente pela população de baixa renda.

4. CONCLUSÃO

Embora a situação detectada não seja alarmante, é importante dispor-se de legislação que estabeleça os limites máximos admissíveis para os vários metais pesados. Tornam-se necessários controles mais freqüentes, sobretudo sobre as espécies mais susceptíveis a teores elevados de metais pesados, informando os consumidores dos riscos para a saúde, pois são substâncias que se acumulam no organismo, causando efeitos tóxicos.

O estudo efetuado neste trabalho, tendo em conta os teores médios encontrados para os referidos contaminantes, leva a concluir que a ingestão de pescado parece não constituir um risco na dieta da população, desde que se faça nas quantidades recomendadas.

Portanto, é recomendável que se procure variar a espécie de pescado, pois, com o consumo de espécies variadas de peixe, é menos provável que se atinjam os limites máximos de referência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- COSTA, M.C.; CARVALHO, P.S.M. *et al.* Contamination and Community Structure of Fishes from Billings Reservoir, São Paulo, Brazil, *Verh. Internat. Verein. Limnol*, 1998, 26, p. 2215-2219.
- EVANGELISTA, J. *Alimentos um estudo abrangente. Nutrição, utilização de alimentos especiais e irradiações coadjuvantes.* São Paulo: Atheneu, 1994. p. 287-307.
- FUKUMOTO, C. J. Determinação de Mercúrio em Pescados Comercializados no Município de São Paulo, *Higiene Alimentar*, São Paulo, 1995, 9 (40) p. 21-26.
- FUKUMOTO, C.J.; FERNANDES, C. Determinação de metais pesados em pescado comercializado no Município de São Paulo, *Higiene Alimentar*, São Paulo, 1995, 9(40). p. 27-30.
- KITAHARA, S. E. *Contaminação de pescado de água-doce por mercúrio.* Dissertação de Mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2000.
- LARINI, L. *Toxologia.* 3. ed. São Paulo: Manole, 1997. p.121-143.
- OGA, S. *Fundamentos de toxologia.* São Paulo: Atheneu, 1996. p. 154-172.
- WHO. *Environmental Health Criteria.1.* Mercury. Genève: World Health Organization, 1995. p. 85.
