

USO DO ARSÊNIO NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO PESCADO: NECESSIDADE DE ADEQUAÇÃO DA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Kuniyoshi, L. S.¹; Braga, E. S.¹; Favaro, D. I. T.²

1 – Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUT, Instituto Oceanográfico da USP

2 – Laboratório de Ativação Neutrônica – LAN, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares

Email: leonardo_kuniyoshi@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho verificou uma relação direta entre a concentração de arsênio total no músculo de *C. spixii* e a salinidade. O limite proposto para o arsênio total pela legislação brasileira deve ser olhado com cuidado e merece revisão e adição de outras especiações químicas deste elemento.

INTRODUÇÃO

Os organismos marinhos tendem a acumular mais arsênio (As) do que aqueles que vivem em ambientes de água doce ou terrestres, os quais normalmente apresentam concentrações de As menores que $0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ (WHO, 2000). No ambiente marinho, as principais formas de As inorgânico encontradas são Arsenito (As³⁺) e Arsenato (As⁵⁺). Dentre as formas orgânicas presentes estão a Arsenobetaina, Arsenocolina, Ácido Monometilarsônico (MMA), Ácido Dimetilarsônico, Dimetil-arsinil-ribosídeo, etc.

A toxicidade dos compostos de As varia com a sua forma química, sendo as formas inorgânicas as mais tóxicas ao homem (Sharma e Sohn, 2009). Estudos mostram que as formas inorgânicas representam uma pequena fração do arsênio total encontrado em organismos marinhos, variando de 1 a 4% (Borak e Hosgood, 2007; Li *et al.*, 2003) A metilação metabólica das formas inorgânicas de As em animais marinhos pode ser essencialmente resultantes de eventos de detoxicação (Sakurai *et al.*, 2004).

Os organismos marinhos apresentam grandes quantidades deste elemento na forma orgânica, sendo a arsenobetaina a mais

abundante em peixes, carangueijos, lagostas e camarões (Li *et al.*, 2003; WHO, 2000). Li *et al.* (2003) verificaram as concentrações de As total e de outras formas químicas desse elemento em peixes capturados na China e observaram que a arsenobetaina representou a maior fração do As total extraído (excedendo 98%), o que corrobora com os estudos de Peshut *et al.* (2008) e Borak e Hosgood (2007)). Estudos mostram que esta forma orgânica de As é relativamente estável, não apresentando toxicidade aos seres humanos, sendo excretado através da urina (Sakurai, *et al.*, 2004; Sharma e Sohn, 2009).

A quantidade de As ingerido pelo homem através da alimentação é influenciada principalmente pela quantidade de peixes e frutos do mar em sua dieta. De acordo com WHO, 2000, a ingestão de As pela população japonesa é maior do que na Europa e nos EUA, devido ao fato da dieta oriental ser rica em alimentos de origem marinha.

No entanto, a legislação brasileira em vigor adota um limite máximo deste elemento em peixes e seus derivados de $1,0 \text{ mg/kg}$ (ANVISA, 1998). Este valor se refere ao arsênio total, não levando em consideração a especiação química

do elemento nem as características halinas do ambiente de origem dos animais considerados (marinhos ou de água doce). Assim, os valores apontados devem ser observados com cautela.

O objetivo deste trabalho é avaliar a concentração de As total em músculo de bagre-amarelo (*Cathorops spixii*) amostrados em dois setores distintos do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape e verificar se estes valores atendem às exigências da legislação brasileira. Também serão discutidos os valores obtidos em relação ao proposto pela legislação vigente e sua adequação aos produtos de origem estuarina, de modo a contribuir a melhor adequação de

valores de referência relativos ao As e garantir a segurança alimentar da população.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

A região do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape está situada no litoral sul do estado de São Paulo, Brasil (Fig. 1), em uma Área de Preservação Ambiental. É uma região reconhecida pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) como parte da Reserva da Biosfera, devido à importância do ambiente natural e das culturas tradicionais ali presentes.

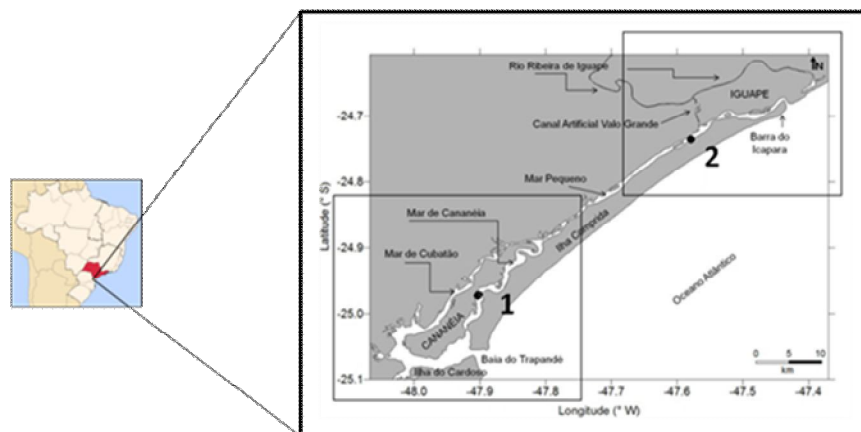


Figura 1. Pontos de coleta no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, litoral sul do estado de São Paulo, Brasil. Setor 1: Região de Cananéia. Setor 2: Região de Iguape

No entanto, existem diferenças na ocupação humana entre os setores sul (1) e norte (2) desse sistema, onde a região mais ao norte, próximo à cidade de Iguape abriga um canal artificial – Canal do Valo Grande – construído em meados do século XIX. Atualmente, esse canal é responsável por uma grande introdução artificial de água doce no sistema, que antes de sua construção não existia. A região mais ao sul, próximo à cidade de Cananéia mantém características de um sistema estuarino mais bem preservado e conta

com uma ocupação urbana menor do que no setor norte.

Coleta dos peixes

Os peixes da espécie *Cathorops spixii*, também conhecidos como bagres-amarelos, foram capturados em dois setores do Complexo Estuarino-Lagunar, ou seja, em Cananéia (1) e em Iguape (2) com o uso de rede de arrasto de fundo, no verão (fevereiro) de 2009, a bordo do B/Pq Albacora, pertencente ao Instituto Oceanográfico da USP. Na região de Cananéia, os peixes foram capturados no Mar de Cananéia, enquanto que no norte a coleta foi feita no Mar

Pequeno. Os pontos onde foram realizados os arrastos estão indicados na figura 1. Os peixes capturados foram identificados, resfriados e levados ao laboratório. Dados hidrológicos como temperatura (termômetro de reversão), salinidade (salinômetro indutivo) e potencial hidrogeniônico (pH) (pHmetro Orion) também foram obtidos.

Processamento do material biológico

Em laboratório, os dados biométricos foram registrados, como peso total e comprimento total de cada indivíduo. Em seguida, foi retirada a amostra de músculo e imediatamente congelada. Os músculos congelados foram liofilizados. As amostras secas foram maceradas com almofariz e pistilo feitos em ágata e armazenadas para análise do As total.

Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI)

As análises de As total foram realizadas no Laboratório de Ativação Neutrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – LAN/IPEN, sob a supervisão da Dr^a Déborah

Fávaro. Esse elemento foi determinado através de técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) de acordo com Semmler (2007).

Cerca de 200 mg da amostra de músculo de cada peixe e cerca de 150 mg de “Dogfish muscle”, preparado pelo National Research Council of Canada, Marine Analytical Chemistry Standards (material de referência certificado) foram pesados e armazenados em envelopes de polietileno e irradiados por um período de 8 horas, sob um fluxo de nêutrons de cerca de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ no reator nuclear de pesquisa IEA-R1. Após o tempo de decaimento apropriado, amostras e material de referência foram medidos em um espectrômetro de raios gama ORTEC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados ambientais amostrados próximos aos locais de coleta dos peixes, obtidos pela equipe do LABNUT estão apresentados na tabela 2.

Tabela 1. Dados ambientais obtidos próximos aos pontos de coleta

Local	Data	Profundidade (m)	Temperatura (°C)	pH in situ	Salinidade (UPS)
CANANÉIA (Setor 1)	10/2/2009	0m	28,60	8,13	19,59
		5m	28,05	8,18	24,37
IGUAPE (Setor 2)	12/2/2009	0m	27,58	7,04	0,07
		5m	27,50	6,96	0,06

É possível observar uma nítida diferença nos parâmetros físico-químicos da água amostrada nos dois setores em estudo. A região de Iguape recebe uma carga de água doce proveniente do Rio Ribeira de Iguape através do Canal do Valo Grande, o que torna a água deste

setor do sistema com características mais próximas de um rio, com valores de salinidade próximas a zero, temperatura um pouco mais baixas que a água costeira e valores de pH menores que 8. Na região de Cananéia, a influência continental sobre o setor é menor,

tendo assim, características mais próximas das regiões estuarinas, com pH em torno de 8, e valores de salinidade com uma faixa de variação que revelam a influência da maré, com maior influência de águas mais salobras no fundo.

Os dados obtidos referentes aos peixes da espécie *C. spixii* estão apresentados na tabela 3.

Tabela 2. Resultados obtidos nos dois setores em estudo do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, quanto à biometria e concentração de As em *C. spixii*, verão de 2009

Local	Nº de indivíduos	Comprimento Total (mm)	Peso Total (g)	Concentração de As Total no músculo (mg.kg ⁻¹ em peso úmido)
		Média ± Desvio Padrão (Mínimo - Máximo)	Média ± Desvio Padrão (Mínimo - Máximo)	Média ± Desvio Padrão (Mínimo - Máximo)
Cananéia (Setor 1)	11	173,5 ± 28,6 (141 - 225)	49,94 ± 27,99 (19,19 - 102,24)	6,75 ± 4,06 (2,43 - 15,60)
Iguape (Setor 2)	20	177,3 ± 11,5 (156 - 210)	55,97 ± 12,28 (36,08 - 94,30)	0,44 ± 0,27 (0,07 - 1,12)

*em vermelho, valores superiores a 1,0 mg.kg⁻¹, em peso úmido (ANVISA, 1998)

De acordo com a tabela 2, os peixes capturados em Iguape são ligeiramente maiores (em comprimento e peso) que daqueles capturados em Cananéia. No entanto, a concentração média, bem como as concentrações individuais de As total no músculo de *C. spixii* foram maiores que a estipulada como limite pela legislação brasileira em todos os indivíduos capturados em Cananéia, enquanto que em Iguape, apenas um indivíduo apresentou valor acima do limite permitido e o valor médio é baixo. Os valores em Cananéia chegaram a mais de dez vezes o valor em lei. Porém, pode ser que estes valores não sejam tão preocupantes, uma vez que a maior parte dos compostos arsênicos presentes em peixes marinhos são orgânicos e não são tóxicos ao homem (Peshut *et al.*, 2008; Borak e Hosgood, 2007; Li *et al.*, 2003)

Assim observa-se que as maiores concentrações de As no músculo foram encontradas em peixes obtidos no local com

maior grau de preservação, porém como típico de um estuário, com maiores valores de salinidade. Tal fato corrobora com o estudo de Clowes e Francesconi, 2004, que mostraram uma relação direta entre a salinidade e a acumulação de arsenobetaína em mexilhão, um componente bioativo positivo encontrado em organismos marinhos o que não ocorre em organismos de água doce. A espécie *C. spixii* suporta ampla variação de salinidade, sendo escolhida nesta pesquisa, pois pôde ser encontrada nos dois setores de estudo. O processo de acumulação de As nos indivíduos expostos a diferentes condições halinas revelam diferenças no processo de bioacumulação que devem estar associadas à diferentes requisições metabólicas do indivíduo sob diferentes condições ambientais. Desta forma, a concentração de As em produtos marinhos deve ser avaliada com cautela diante das referências da legislação, pois outras características ecossistêmicas devem ser levadas em consideração, pois interferem fortemente nos

valores acumulados nos indivíduos. Valores altos de As total nem sempre correspondem a valores tóxicos à espécie e ao consumo, sendo necessário um maior acompanhamento da especiação química, em especial arsênio na forma orgânica cujo efeito tóxico é minimizado na espécie estudada e cujos estudos em seres humanos deve ser implementado para uma melhor atuação junto às recomendações de preservação da saúde e de ingestão saudável de proteína marinha.

CONCLUSÃO

As concentrações de As total no músculo de *C. spixii* foram maiores no setor com características estuarinas mais preservadas e com variação de salinidade mais acentuada (Cananéia), enquanto que os indivíduos, da mesma espécie que viviam em locais com salinidades próximas a zero apresentaram concentrações muito inferiores, embora o impacto ambiental fosse mais acentuado na mesma.

O valor limite proposto para o As total pela legislação brasileira em peixes para consumo deve ser observado com cautela, pois ela não especifica a origem do pescado (marinho ou de água doce), uma vez que as concentrações naturais deste elemento em alimentos de origem marinha são mais elevadas.

A legislação deveria levar em conta o *habitat* do peixe quanto à salinidade em que vive e estabelecer valores não apenas para o As total, mas sim poderiam estar divididos em fração inorgânica que é a mais tóxica ao homem e orgânica, que em alguns casos tem baixa toxicidade.

Informações sobre o papel da arsenobetaina e de seus produtos de degradação devem ser mais estudados.

APOIO

Este trabalho teve apoio dos Projetos VAGRA-CNPq 552437/2007-7 e INCT-MCT-TMCOcean 57.3601/2008-9, Bolsas CAPES e CNPQ-PQ. . Agradecemos a tripulação do B/Pq Albacora e as equipes do LABNUT-IOUSP e IPEN-SP.

REFERÊNCIAS

- BORAK, J.; HOSGOOD, H. D.; 2007, Seafood arsenic: implications for human risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47, 204-212.
- BRASIL, LEIS, DECRETOS, etc. 1998, Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de alimentos DINAL – Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998. Diário Oficial da União. Brasília. Séc. 1, pt 1, p. 1415-1437, 24 set. 1998
- CLOWES, L. A.; FRANCESCONI, K. A.; 2004, Uptake and elimination of arsenobetaine by the mussel *Mytilus edulis* is related to salinity. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 137, 35-42.
- LEERMAKERS, M.; BAEYENS, W.; DE GIETER, M.; SMEDTS, B.; MEERT, C.; DE BISSCHOP, H. C.; MORABITO, R.; QUEVAUVILLER, P.; 2006, Toxic arsenic compounds in environmental samples: speciation and validation. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(1), 1-10.
- LI, W.; WEI, C.; ZHANG, C.; VAN HULLE, M.; CORNELIS, R.; ZHANG, X.; 2003, A survey of arsenic species in Chinese seafood. *Food and Chemical Toxicology*, 41, 1103-1110
- PESHUT, P. J.; MORRISON, R. J.; BROOKS, B. A.; 2008, Arsenic speciation in marine fish and shellfish from American Samoa. *Chemosphere*, 71, 484-492.

- SAKURAI, T.; KOJIMA, C.; OCHIAI, M.; OHTA, T.; FUJIWARA, K.; 2004, Evaluation of in vivo acute immunotoxicity of a major organic arsenic compound arsenobetaine in seafood. *International Immunopharmacology*, 4, 179-184.
- SEMMLER, M. G. M. C.; 2007, Biomonitoração de Hg, Cd, Pb, e outros elementos em áreas costeiras do estado de São Paulo por meio do mexilhão transplantado Perna perna (Linnaeus, 1758). Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 139 p. São Paulo.
- SHARMA, V. K.; SOHN, M.; 2009, Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environmental International*, 35, 743-759.
- WHO – Regional Office for Europe, Copenhagen; 2000, Air Quality Guidelines Second Edition, Denmark. <http://www.euro.who.int/> (Acessado em 12/01/2011).