

ANÁLISE DE MERCÚRIO EM CAMARÃO POR ANÁLISE DIRETA EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DMA-80 EVO

*(Analysis of mercury in shrimp by direct analysis using dma-80
evo atomic absorption spectrometry)*

Lauren Lima RAMOS; Geísa Vieira Vasconcelos MAGALHÃES*; Wladiana Oliveira
MATOS; Ari Clecius Alves de LIMA; Jackson Queiroz MALVEIRA; Patrícia
Mendes BARROSO; Paula Luciana Rodrigues de SOUSA;

Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará. Rua Prof. Rômulo Proença, s/n - Pici,
Fortaleza/CE. CEP: 60.440-552. *E-mail: geisa.vieira@nutec.ce.gov.br

ABSTRACT

*Mercury (Hg) is a highly teratogenic and carcinogenic non-essential metal, classified as a priority pollutant. Hg is present in the environment both naturally and by anthropogenic origin. The objective of this work was to determine Hg in a shrimp sample using thermal composition amalgamation atomic absorption spectrometry (TDA-AAS) by the direct analysis method. In this work, wild (*Farfantepenaeus brasiliensis*) and farmed (*Litopenaeus vannamei*) shrimp purchased on the market in northeastern Brazil were considered. The analysis method applied was the U.S. EPA Method 7473 and is described elsewhere in the literature as a proven alternative to these techniques that provided environmentally friendly sample preparation. The wild shrimp tissue presented 75.47 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg and was the highest concentration of Hg presented in the work while the lowest concentration of Hg in the work was from the shrimp exoskeleton which presented a concentration of 3.71 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg.*

Keywords: *Shrimp, mercury, direct mercury analysis, contamination.*

INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um metal não essencial altamente teratogênico e carcinogênico, classificado como poluente prioritário (EPA, 2022). Desde o final do século 19 as concentrações de Hg na atmosfera e nas águas superficiais dos oceanos aumentaram 300-500 e 200%, respectivamente, devido à intensificação das atividades antropogênicas (OUTRIDGE *et al.*, 2018).

Organismos aquáticos são suscetíveis a experimentar os efeitos tóxicos do Hg, porque a maioria dos metais mobilizados por fontes antropogênicas são transportados via atmosfera e escoam para os ecossistemas costeiros onde eles podem se acumular (LUOMA *et al.*, 2008). Portanto, estes ecossistemas podem ser potenciais para o desenvolvimento de organismos aquáticos vulneráveis a este metal (RAMÍREZ-ROCHÍN *et al.*, 2021).

O monitoramento do mercúrio em tecidos animais é de particular interesse devido ao consumo de alimentos de origem animal. Os níveis máximos (NMs) de Hg ainda não foram definidos pela Comissão Europeia (CE, Regulamento nº 1881/2006 alterado pela UE, Regulamento nº 420/2011) (COMMISSION, 2006 e 2011).

O Hg ocorre no ambiente de três formas: mercúrio elementar, inorgânico e orgânico. Todas as formas de Hg induzem efeitos tóxicos mamíferos. A exposição crônica ao metilmercúrio (MeHg) através da ingestão de frutos do mar, representou um risco para a vida selvagem e para a saúde humana (YANG *et al.*, 2020).

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) localizado no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). O equipamento utilizado nas análises de TDA-AAS foi o DMA-80 EVO, modelo Dual-cell Double beam (Milestone, BG, Italy), onde realiza a quantificação em um comprimento de onda de 253,65nm com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão como fonte de radiação, e caminho óptico composto por duas celas. Com limite de detecção de 0,01ng de Hg, limite de quantificação de 0,2µg kg⁻¹ e possui faixa de trabalho entre 0,01 a 1500ng de Hg. Com precisão típica de 1% na faixa de 5ng de Hg. O gás de arraste utilizado foi o ar comprimido.

Para análise das amostras, empregou-se o protocolo “Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry” da US Environmental Protection Agency (EPA, 2007).

Preparo de amostra

Não há etapa de preparo, dessa forma as amostras sólidas secas, moídas e homogêneas foram pesadas nas barcas de quartzo. Adicionou-se os dados de massa das amostras no software do equipamento, e as barcas de quartzo foram posicionadas no amostrador automático. A seguir, a amostra foi introduzida no equipamento onde foi submetida à uma rampa de aquecimento: (1) até a temperatura de 200 °C a fim de eliminar possíveis interferências; (2) temperatura é elevada até 650 °C para a decomposição da amostra e completa evaporação do mercúrio. As temperaturas do forno de catalisação e das celas de detecção foram de 565 e 125 °C, respectivamente; no amalgamador a temperatura foi de 850 °C durante 12 segundos para a liberação de Hg. A absorbância foi medida como a altura do pico do sinal analítico.

Análise Estatística

Para verificar se haveria diferença significativa ou não das diferentes pesagens das amostras de camarão foram aplicados os testes de Tukey pelo (R Core Team, 2022) em todos os resultados obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A curva de calibração obtida apresentou os dados dispostos na Tab. 01, a absorbância e desvio padrão obtidos de cada ponto. Os resultados das determinações de Hg em camarão selvagem e de cativeiro, assim como as frações de tecido e exoesqueleto, estão apresentados na Fig. 01. A fim de avaliar a influência da massa de amostra na determinação de Hg, estudou-se o emprego de 100, 125 e 150mg de amostra.

Um estudo realizado por Torres (2013) avaliou a otimização da determinação de mercúrio em camarão e peixe pelo emprego do DMA-80 na qual foi bem-sucedida, assim como a sua validação. A análise das amostras de peixe e camarão empregando este equipamento é rápida e não requer procedimentos trabalhosos de preparo de amostra, o que torna o método atrativo para a análise de rotina.

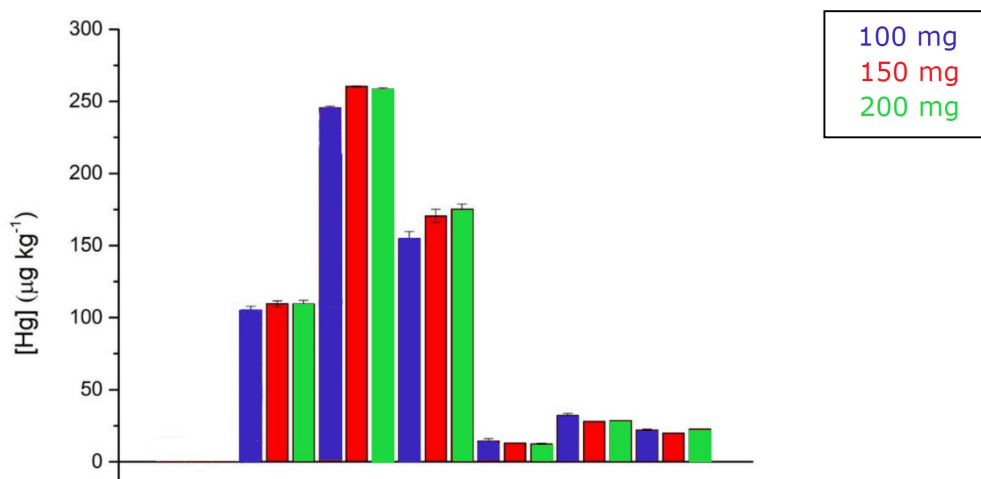
Os teores médios de mercúrio variaram de 0,01 a 0,03mg/kg para camarão e mexilhão, respectivamente. Nenhuma amostra apresentou teor de mercúrio superior ao limite estabelecido pela legislação brasileira (COSTA, 2018).

Tabela 01: Resultados obtidos pela curva de calibração do equipamento.

Hg (ng)	Absorbância média
0	0,00090
1	0,04700
2	0,09985
3	0,13855
5	0,23265
10	0,43325
15	0,58980
20	0,73150
25	0,82300
50	0,04820
150	0,14360
400	0,34800
1000	0,76070

(Fonte: A autora, 2022)

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece como limite máximo tolerado (LMT) 0,5mg kg⁻¹ de Hg (ANVISA, 2021). O trabalho desenvolvido indica que todas as amostras têm concentrações inferiores aos valores limites estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).



(Fonte: A autora, 2022)

Figura 01: Análise de mercúrio nas amostras de camarão.

CONCLUSÕES

Pode se concluir com o trabalho que o método para determinação de Hg em camarão se mostrou capaz de medir a concentração deste elemento no animal e que as concentrações presentes nas amostras de camarão se encontraram dentro do limite condicionado pela legislação a partir da curva de calibração e da determinação por meio do DMA-80.

REFERÊNCIAS

- ANVISA. Ministério da Saúde. **Instrução Normativa** - IN n° 88, de 26 de março. Brasil, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-88-de-26-de-marco-de-2021311655598>. Acesso em: 30 jun. 2022.
- COMMISSION, E. **Commission Regulation (EU) n° 420/2011** Amending Regulation (EC) N°. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Off. J. Eur. Union L 111, 2011.
- EPA. **National Recommended Water Quality Criteria**. Aquatic Life Criteria Table. Washington, DC, USA, 2022. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommendedwater-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>. Acesso em: 11 jul. 2022
- EPA. **Method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry**. Washington, DC, 2007.
- LUOMA, S.N.; RAINBOW, P.S.; DILEO, J. **Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management**. [S.l.]: Cambridge university press, 2008.
- OUTRIDGE, P.M.; MASON, R.P.; WANG, F.; GUERRERO, S.; HEIMBÜRGER-BOAVIDA, L.E. Updated global and oceanic mercury budgets for the united nations global mercury assessment. **Environmental Science & Technology**, v.52, n.20, p.11466–11477, 2018.
- RAMÍREZ-ROCHÍN, J.; CAMPA-CÓRDOVA Ángel I.; FRÍAS-ESPERICUETA, M.G.; FREGOSO-LÓPEZ, M.G.; LUIS-VILLASEÑOR, I.E.; PÁEZ-OSUNA, F. Acute Mercury toxicity and bioconcentration in shrimp *litopenaeus vannamei* juveniles: Effect of low salinity and chemical speciation. **Science of The Total Environment**, v.758, p.144025, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144025>.
- TORRES, D.P. Mercúrio: Validação de método para determinação em peixe e camarão e avaliação da sua distribuição em tecidos de caranguejos e efeito da presença de selênio, 2013. 94p. (Tese de Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2013.
- WHO. **Preventing disease through healthy environment: exposure to mercury: a major public health concern**. World Health Organization Mercury Flye, 2007.
- YANG, L.; ZHANG, Y.; WANG, F.; LUO, Z.; GUO, S.; STRÄHLE, U. Toxicity of mercury: Molecular evidence. **Chemosphere**, Elsevier, v.245, p.125586, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125586>.