

PESQUISA E DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM PEIXES DE ÁGUA SALGADA E DOCE DO BRASIL *

Waldomiro PREGNOLATTO **
Neusa Santesso GARRIDO **
Myriam de TOLEDO **

RIAL-A/404

PREGNOLATTO, W.; GARRIDO, N.S. & TOLEDO, M. — Pesquisa e determinação de mercúrio em peixes de água salgada e doce do Braisl. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 34: 95-100, 1974.

RESUMO: Descreve-se método para determinação de resíduos de mercúrio em peixes. Baseia-se na destruição da matéria orgânica com ácido sulfúrico, ácido nítrico e catalizador à base de dióxido de titânio; extração do mercúrio em meio fortemente ácido com solução de ditizona em tetracloreto de carbono, e determinação da absorbância em espectrofotômetro, a 490 nm.

Foi determinado o mercúrio residual em 10 amostras de peixe de água doce e 109 de água salgada, sendo que continham mercúrio 4 amostras no primeiro caso e, no segundo, 27 amostras.

A totalidade das amostras positivas e 50% das amostras negativas foram controladas por espectrofotometria de absorção atômica, havendo plena concordância nos resultados.

DESCRITORES: mercúrio residual em peixes do Brasil, determinação espectrofotométrica.

I N T R O D U Ç Ã O

Dos diferentes metais que podem contaminar um alimento é o mercúrio talvez o mais perigoso.

A presença de mercúrio em alimentos pela sua toxidez é um problema que vem nos preocupando há alguns anos, principalmente depois que em 1966 constatamos o uso indevido de pesticidas mercuriais orgâ-

nicos pelos nossos agricultores, principalmente em plantações de tomate. Naquele ano foram por nós analisadas cerca de 1.500 amostras de tomate e uma centena de amostras de massa de tomate, que apresentaram um índice de contaminação de 30% para o tomate e de 50% para as massas.

Intoxicações coletivas por mercúrio têm sido verificadas em diversas partes do mundo (Japão, Africa do Norte) principalmen-

* Realizado na Seção de Cosméticos e Produtos de Higiene do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, S. P.
** Do Instituto Adolfo Lutz.

te depois que se permitiu o uso de cloreto de metilmercúrio para desinfetar sementes, destinadas exclusivamente ao plantio. Dois fatos importantes ocorreram: primeiro, parte dessas sementes foram desviadas para o consumo humano; segundo, os agricultores usaram indiscriminadamente o pesticida, aplicando-o diretamente a legumes, verduras, cereais etc.

Notáveis exemplos de contaminação coletiva por mercúrio e danos causados foram os ocorridos em Minamata (1953-1960) e Niigata (1964-1965), cujas famílias se alimentaram durante anos com peixes contaminados com metilmercúrio. No primeiro caso, 46 pessoas morreram entre 121 afetadas e, no segundo caso, 6 entre 47 morreram, por cerca de 1970.

Esse problema não é somente brasileiro, mas sim um problema mundial. Em vista disso, a pesquisa de resíduos de mercúrio em alimentos tornou-se quase obrigatória e, em quase todas as legislações bromatológicas, foram introduzidos limites de tolerância para mercúrio em alimentos.

A Food and Drug Administration, por exemplo, estabelece tolerância zero no caso de uso intencional, mas tolera até 0,5 ppm em peixes e produtos do mar.

Na legislação italiana a tolerância para peixes é de 0,7 ppm e, na Suécia, 1 ppm. A legislação brasileira estabelece de uma maneira geral a tolerância de 0,05 ppm de mercúrio em alimentos.

Não são os alimentos os únicos responsáveis pelas intoxicações mercuriais. Na verdade, o homem está sujeito a uma constante poluição por mercúrio através de diferentes fontes, além dos alimentos, tais como: equipamentos elétricos, antissépticos mercuriais, cosméticos etc. (A pele é muito permeável a compostos de mercúrio).

Peixes contaminados por metilmercúrio eliminam muito lentamente o tóxico, pois sua meia vida é de cerca de 2 anos, enquanto que para o homem a meia vida é de 74 dias⁷.

Teores elevados de mercúrio tem sido encontrados em peixes na Suécia, Finlândia e outros países⁴.

É importante, portanto, para a Saúde Pública, um contínuo controle do mercúrio residual nos alimentos em geral, mas principalmente nos peixes, pois a maior parte dos pesticidas mercuriais é constituída por cloreto de metilmercúrio que, por ser solúvel em água, acabará, fatalmente, contaminando as águas do mar.

Métodos para determinação de mercúrio em alimentos estão fartamente descritos na literatura, sejam químicos ou físico-químicos, tais como por ativação por nêutrons⁴, absorção atômica^{5,8}. Métodos desta classe permitem determinar resíduos de mercúrio em alimentos na casa de nanogramas.

Métodos envolvendo a destruição de substância orgânica e posterior extração do mercúrio na forma de complexo com ditizona também são descritos na literatura, dentre os quais podem ser citados os trabalhos de HORDYNSKA³, GORSUCH¹, NABRZYSKI⁶, do Analytical Methods Committee⁹ e da International Union of Pure and Applied Chemistry.

O processo proposto neste trabalho envolve a destruição da matéria orgânica com a mistura ácido sulfúrico, ácido nítrico e catalizador à base de dióxido de titânio; extração do mercúrio em meio fortemente ácido com solução de ditizona em tetracloreto de carbono e leitura espectrofotométrica.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Espectrofotômetro *

Reagentes

Ácido sulfúrico concentrado

Ácido nítrico concentrado

Tetracloreto de carbono

Cloridrato de hidroxilamina

Sulfato de sódio anidro

Mistura catalizadora

dióxido de titânio — sulfato de potássio (0,6:10)

Solução aquosa de ácido sulfúrico (1:1)

Solução estoque de ditizona

Transfira 50 mg de difeniltiocarbazona, exatamente pesada e previamente purificada para balão volumétrico de 1.000 ml e complete o volume com tetracloreto de carbono. Agite até dissolução completa.

Solução de trabalho de ditizona

Transfira 20 ml solução estoque, exatamente medidos, para balão volumétrico de 100 ml, complete o volume com tetracloreto de carbono e homogeneíze por agitação.

Nota: todos os reagentes foram testados e estão isentos de mercúrio.

Técnica

1. Preparo e análise da amostra

a) Retire os filés dos peixes, sem pele e espinhas. Homogeneíze bem. Pese 10 g, seque em estufa a 40°C, durante cerca de mais ou menos 12 horas. Transfira para balão de fundo chato de 250 ml de capacidade, com boca de esmeril, adicione 20 ml de ácido sulfúrico e 6 g da mistura catalítica.

b) Coloque um condensador (de preferência de bolas) e aqueça durante 5 minutos. Deixe esfriar (\pm 5 minutos) e adicione 2 ml de ácido nítrico. Aqueça por mais 10 minutos. Desligue. Esfrie e adicione 2 ml de ácido nítrico. Aqueça novamente por mais 10 minutos. Desligue. Esfrie e adicione mais 2 ml de ácido nítrico. Aqueça por mais 25 minutos.

Deixe esfriar bem e lave o condensador com 20 e depois com 10 ml de ácido sulfúrico (1:1) e, em seguida, com duas vezes 50 ml de água destilada.

Transfira quantitativamente o conteúdo do balão para um balão volumétrico de 250 ml e complete o volume com água.

Transfira 125 ml dessa solução para copo de 600 ml e aqueça em banho-maria, cuidadosamente, até que a solução atinja a temperatura de 40°C, adicione 2 g de cloridrato de hidroxilamina e deixe em repouso até esfriar (\pm 30 minutos).

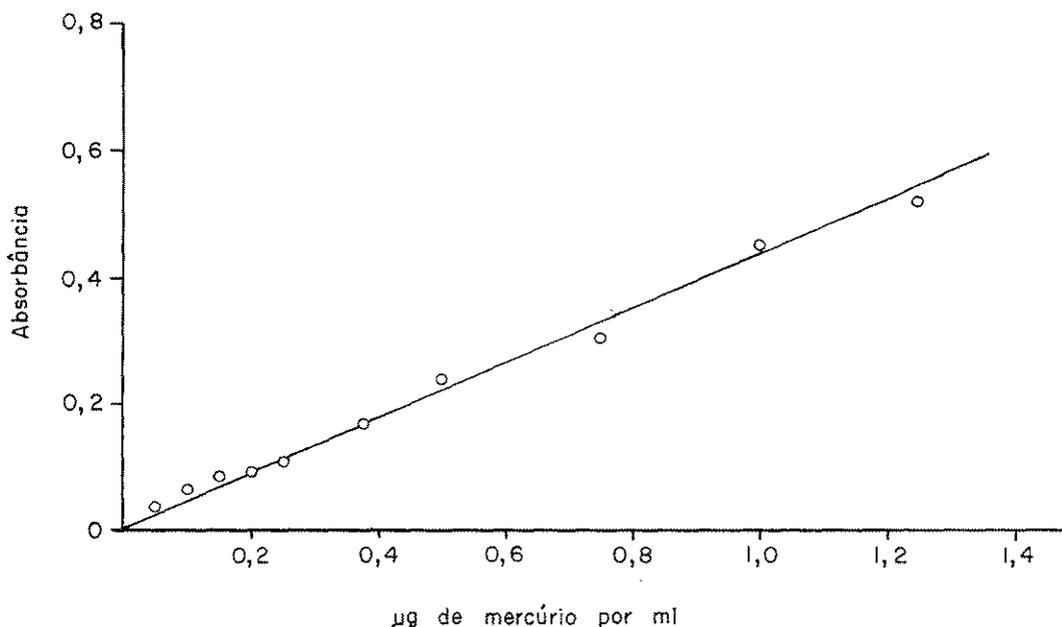
Transfira a solução fria para funil de separação de 250 ml e junte 2 ml de tetracloreto de carbono. Agite vigorosamente por mais ou menos 30 segundos. Deixe separar as camadas e despreze a de tetracloreto de carbono. Extraia então o mercúrio com duas vezes 5 ml de solução de trabalho de ditizona, reunindo os extratos em tubo de ensaio.

Filtre através de papel contendo 2 g de sulfato de sódio anidro e determine a absorvância a 490 nm, usando como branco a solução de ditizona de trabalho tratada como se indica a seguir:

Branco — A 10 ml de ditizona de trabalho adicione 2 g de cloridrato de hidroxilamina, agite e filtre através de papel contendo 2 g de sulfato de sódio anidro.

Calcule a quantidade de mercúrio comparando a leitura em curva padrão pré-estabelecida:

* Beckman DU.



Curva padrão para determinação colorimétrica do mercúrio.
(Espectrofotômetro Beckman DU, 490 nm, cuba de 1 cm)

2. Curva padrão

Transfira para balão de fundo chato de 250 ml de capacidade, com boca de esmeril, 20 ml de ácido sulfúrico, 6 g da mistura catalítica, quantidades apropriadas de solução padrão de mercúrio contendo de 1,0 a 25,0 µg de mercúrio e continue a partir do item b .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método é simples, rápido, demanda pouca aparelhagem e pode ser realizado em laboratórios com equipamentos modestos. A sensibilidade vai até 0,2 µg de mercúrio por ml.

Com esse método foram analisadas 109 amostras de produtos do mar e 10 amostras de peixe de água doce; eram de sardinha, pargo, serra, merluza, garoupa, namorado, linguado, peixe espada, bonito, tainha, lula, pescada, camarão, mariscos, man-

juba, porquinho, cação, curimatá, mandigauá, lambari, traíra e tilápia.

Das espécies de água salgada analisadas, em 82 amostras não foi positivada a presença de mercúrio e, em 27, foram encontrados de 0,01 a 0,66 ppm de mercúrio, com um valor médio de 0,25 ppm. A maioria dos peixes contaminados eram pargos provindos do Rio Grande do Sul. Os peixes do litoral Paulista, com exceção de algumas amostras entre sardinhas, manjubas, porquinhos, pescadas e cação, mostraram-se quase sempre limpos.

Dos peixes de água doce, 40% das amostras apresentaram-se positivas e 60%, negativas. Esses resultados foram confirmados por espectrofotometria de absorção atômica, segundo HATCH & OTT², havendo plena concordância de resultados. Note-se que, por absorção atômica, positiva-se até 1 ng de mercúrio.

Detalhamos na tabela seguinte as espécies de peixe analisadas e os resultados, onde algumas amostras de mariscos e crustáceos foram também incluídas:

Quantidades e tipos de peixes analisados

Produtos do mar	Procedência	Amostras		
		Analisadas n. ^o	Positivas n. ^o	Negativas n. ^o
Pargo	R. G. do Sul (S)	42	20	22
Pargo	Lit. Paulista (S)	3	—	3
Sardinha	Lit. Paulista (S)	13	3	10
Manjuba	Lit. Paulista (S)	1	1	—
Porquinho	Lit. Paulista (S)	1	1	—
Pescada	Lit. Paulista (S)	14	1	13
Cação	Lit. Paulista (S)	1	1	—
Serra	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Merluza	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Garoupa	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Namorado	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Linguado	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Espada	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Bonito	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Tainha	Lit. Paulista (S)	4	—	4
Lula	Lit. Paulista (S)	1	—	1
Camarão	Lit. Paulista (S)	15	—	15
Marisco	Lit. Paulista (S)	7	—	7
Curimatá	Ibitinga-S.P. (D)	1	1	—
Mandi-Guaçú	Ibitinga-S.P. (D)	1	1	—
Traíra	São Paulo (D)	2	1	1
Lambari	São Paulo Represa (D)	1	1	—
Tilápia	São Paulo Represa (D)	5	—	5

S = peixes de água salgada

D = peixes de água doce

Dos resultados obtidos podemos concluir que os peixes do litoral paulista estão relativamente limpos em relação ao mercúrio, não havendo perigo imediato no seu consumo, enquanto que uma pesquisa

mais detalhada e com outros tipos de peixes do Sul deve ser feita para se verificar se a contaminação encontrada foi acidental ou se de fato a poluição é geral.

RIAL-A/404

PREGNOLATTO, W.; GARRIDO, N.S. & TOLEDO, M. — Research and detection of mercury residues in Brazilian salt and fresh water fishes. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 34: 95-100, 1974.

SUMMARY: A method for detecting mercury residues, specially in fish, is described herein. The method is based on the destruction of the organic material with sulfuric and nitric acids, being this operation catalysed by titanium dioxide, extraction of mercury by a solution of ditzone in carbon tetrachloride in heavy acid medium, and verification of the absorbance rate at 490 nm in a spectrophotometer.

10 samples of fresh water fishes and 109 of salt water fishes were analysed and as a result it was detected the presence of mercury in 4 of the former and 27 of the latter.

All positive samples and 50% of the negative ones were also analysed through atomic absorption spectrophotometry, and a complete consonance was observed in the results.

DESCRIPTORS: mercury residues in fish (Brazil), spectrophotometric determination.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GORSUCH, T.T. — Radiochemical investigation on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. *Analyst* (London), 84: 135-72, 1959.
2. HATCH, W.R. & OTT, W.L. — Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Analyt. Chem.*, 40: 2085-7, 1968.
3. HORDYNSKA, S.; LEGATOWA, B.; KOBYLECKA, K.; ROSYCKA, D. & STRYCHARSKA, M. — Oznaczenie mikrogramowych ilości rtęci w ryżu (Determination of microgram amounts of mercury in rice). *Roczn. panst. Zakł. Hig.*, 20: 391-402, 1969.
4. ISHIDA, K.; KAWAMURA, S. & IZAWA M. — Neutron activation analysis for mercury. *Analytica chim. Acta*, 50: 351-3, 1970.
5. LINDSTEDT, G. apud SHARE, I.⁸
6. NABRZYSKI, M. — Improvements in the wet oxidation-dithizone method for determining low mercury levels in food. *Analyt. Chem.*, 45: 2438-40, 1973.
7. SECRETARY'S PESTICIDE ADVISORY COMMITTEE, DHEW, Study Group of Mercury Hazards apud KRAKBILL, H.F. & REYNOLDS, H.L. — Problems of mercury contamination. *FDA. By-lynes*, 6: 271-89, 1972.
8. SKARE, I. — Microdetermination of mercury in biological samples. III. Automated determination of mercury in urine, fish and blood samples. *Analyst*, 97: 148-55, 1972.
9. SOCIETY FOR ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Analytical Methods Committee, Metallic Impurities in Organic Matter Sub-Committee — The determination of small amounts of mercury in organic matter. *Analyst*, 90: 515-30, 1965.

Recebido para publicação em 16 de agosto de 1974.