

10^o

FEPEG FÓRUM

ENSINO • PESQUISA
EXTENSÃO • GESTÃO
RESPONSABILIDADE SOCIAL: INDISSOCIABILIDADE
ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



ISSN 1806-549 X

Autor(es): RENATO MARTINS ALVES, NELSON DE ABREU DELVAUX JÚNIOR, MARIA ELIANA LOPES RIBEIRO DE QUEIROZ, ANTÔNIO AUGUSTO NEVES, ANDRÉ FERNANDO DE OLIVEIRA, FERNANDA FERNANDES HELENO, MARCOS RAPHAEL FREITAS DA SILVA

Formação de Trialometanos em Pescados Congelados

Resumo

A higienização do pescado por processos de hipercloração é de grande importância para a manutenção da qualidade e aumento da vida de prateleira do produto. Entretanto, esse processo pode gerar a formação de trialometanos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a formação de trialometanos (THM) em filés de tilápias-do-Nilo congelados pós-lavagem com água hiperclorada em diferentes concentrações (0, 100, 175 e 250 mg L⁻¹) e armazenados após glaciamento à concentração de 5 mg L⁻¹ de cloro. Periodicamente (0, 5, 10, 20, 25 e 30 dias), os THM eram extraídos das amostras (microextração em fase sólida - HS-MEFS) e analisados por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-ECD). Durante o período de armazenamento não foi observada a formação de THM no grupo controle, mas ocorreu a formação de clorofórmio (1,7 a 2,7 µg kg⁻¹) e bromodiclorometano (0,5 a 0,9 µg kg⁻¹). Observou-se que a formação de THM foi dependente das dosagens de cloro e do tempo de armazenamento.

Palavras-chave Tilápia- do-Nilo, cromatografia, clorofórmio.

Introdução

Durante o tratamento de desinfecção de pescados e de águas podem ser formados subprodutos denominados subprodutos de desinfecção (DBP) (Richardson et al., 2007). THM são os DBPs mais típicos de água potável, que resultam das reações do cloro residual livre (HClO, ClO⁻), usado como agente de desinfecção com as substâncias húmicas presentes nos mananciais, as quais são oriundas principalmente da degradação da vegetação (Aguilera-Herrador et al., 2008). Estes são compostos de carbono simples, substituídos por halogênios e de fórmula geral CHX₃, onde X pode ser cloro, bromo, possivelmente iodo, ou combinações a partir dos mesmos. Os principais THM formados são o clorofórmio (CHCl₃), bromodiclorometano (CHCl₂Br), dibromoclorometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃) (Simard et al., 2013).

Os THM, assim como na água potável, podem ocorrer em alimentos e bebidas por várias razões como acúmulo e sorção de THMs presentes em embalagens de alimentos (USDHHS, 1999); ou até mesmo pelo contato direto com produtos de limpeza/desinfetantes utilizados no processamento, armazenamento e/ou comercialização de alimentos. A ingestão de alimentos com THM pode causar graves efeitos sobre a saúde humana (Hildesheim et al., 1998).

De acordo com a Portaria CVS-6/99, de 12 de março, para a desinfecção dos alimentos a quantidade máxima de cloro permitida na solução que entrará em contato com o alimento deve estar compreendida entre 100 a 250 mg L⁻¹. O pescado é um dos alimentos que tem contato com cloro durante o seu processamento. A tilápia do Nilo destaca-se na piscicultura brasileira, representando cerca de 70% da produção do país. (MAPA, 2012), sendo 24,1% deste pescado comercializado como congelado (MAPA, 2012) Entende-se por pescado “congelado” quando tratado por processos adequados de congelamento em temperatura não superior a -25°C (BRASIL, 1984). Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar durante o armazenamento a formação de THM em filés de tilápias-do-Nilo congelados após procedimento de lavagem e glaciamento.

Material e métodos

O trabalho prático de pesquisa foi realizado no Laboratório de Química Ambiental (LAQUA) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Com aproximadamente 120 g, 36 filés de tilápia, foram adquiridos diretamente de propriedades rurais que abatem o pescado sem o uso de cloro, para comercialização na cidade de Viçosa/MG. Esses filés foram partidos ao meio e, divididos aleatoriamente em 4 grupos de filés tratados com água hiperclorada a: (T1) 100 mg L⁻¹, (T2) 175 mg L⁻¹, (T3) 250 mg L⁻¹ e (T4) 0 mg L⁻¹ (grupo controle). Os tratamentos (exceto o T4) foram por lavagem dos filés em solução por 1 minuto, conforme recomendação do Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária para Produtos de Origem Animal do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Para cada tratamento, 18 filés, foram congelados à - 25 °C e após congelamento foram glaciados com água à 5 mg L⁻¹ de cloro e mantidos armazenados sob refrigeração a - 25 °C. Periodicamente, isto é, nos tempos 0, 5, 10, 20, 25 e 30 dias de armazenamento, amostras eram retiradas e analisadas por HS/MEFS- CG/ECD. As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor 200 °C; temperatura do forno da coluna 45 °C (2 min), com rampa de aquecimento de 40 °C min⁻¹



até 100 °C permanecendo por 2 minutos em 100 °C para limpeza da coluna; temperatura do detector de 300 °C; vazão do gás de arraste (N₂) de 1,2 mL min⁻¹ e divisão de fluxo (split) de 1:10.

Os ensaios por HS-MEFS foram realizados empregando-se um suporte (holder) manual para MEFS (Supelco, Bellefort, PA, EUA) equipado com uma fibra de divinibenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano-50/30 µm. Nesta técnica, amostras de 2,0 g do pescado foram adicionadas em frascos de vidro de 20 mL de capacidade, equipados com tampa de PVC e septo de silicone faceado com PTFE e colocado em um banho termostático (TECNAL TE – 184), a uma temperatura de 30 °C. A fibra foi imersa na parte gasosa sobre a amostra (headspace) por 15 min e, em seguida, levada ao injetor do cromatógrafo. Todas as análises foram realizadas em triplicata inclusive o grupo controle.

O delineamento experimental utilizado para as análises foi inteiramente casualizado com 4 tratamentos. Os dados obtidos, foram submetidos à análise de variância Two-way ANOVA. Quando a análise de variância determinou diferença significativa para uma resposta, os dados da mesma foram submetidos ao teste de Tukey.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos sobre a formação de THM em pescado durante o período de armazenamento, estão apresentados na Fig 1, sendo observado um aumento na formação de CHCl₃ e CHCl₂Br em função do tempo. As concentrações do CHCl₃ variaram de 1,7 a 2,7 µg kg⁻¹ e as do (CHCl₂Br de 0,5 a 0,9 µg kg⁻¹. Estes compostos foram detectados após 20 dias de armazenamento, não apresentando diferenças significativas após este período. Os demais THM, CHClBr₂ e CHBr₃ apresentaram valores menores que os limites de quantificação do método. Estatisticamente os resultados apresentaram diferença significativa ao nível de 5 % de significância pelo teste de Tukey entre os tratamentos dos peixes congelados para o CHCl₃, e CHCl₂Br (Tab. 01).

As amostras de T1 tiveram a menor concentração de trihalometanos totais (TTHM) se mantendo constante após vinte dias de armazenamento. Também para T2 e T3, os TTHM foram detectados com 20 dias de armazenamento, apresentando um decréscimo na concentração de TTHM em T3 no último dia de análise se igualando a T2.

Os dados referentes ao estudo da formação de THM variando-se a dosagem de cloro e o tempo de armazenamento, indicaram que houve uma tendência de aumento da concentração de THM, com o aumento da concentração do oxidante de forma não proporcional. O mesmo aconteceu quando Valero e Torres (1999) avaliaram a concentração de THM na água, conforme a dosagem de cloro era aumentada não sendo também diretamente proporcional a formação dos analitos à dosagem de cloro aplicada.

O pescado congelado pode sofrer de forma direta ou indireta, uma contaminação por trihalometanos.

Como a somatória das possíveis fontes dos trihalometanos na dieta humana pode representar um grave risco à saúde, a adoção de boas práticas de processamento e armazenamento de pescados, livres de cloro, é de extrema importância na manutenção da qualidade do produto.

Conclusões

A espécie predominante de trihalometanos é o clorofórmio, seguido pelo diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio.

A formação de trihalometanos demonstrou ser dependente, de forma não proporcional, às dosagens de cloro aplicadas à água de lavagem;

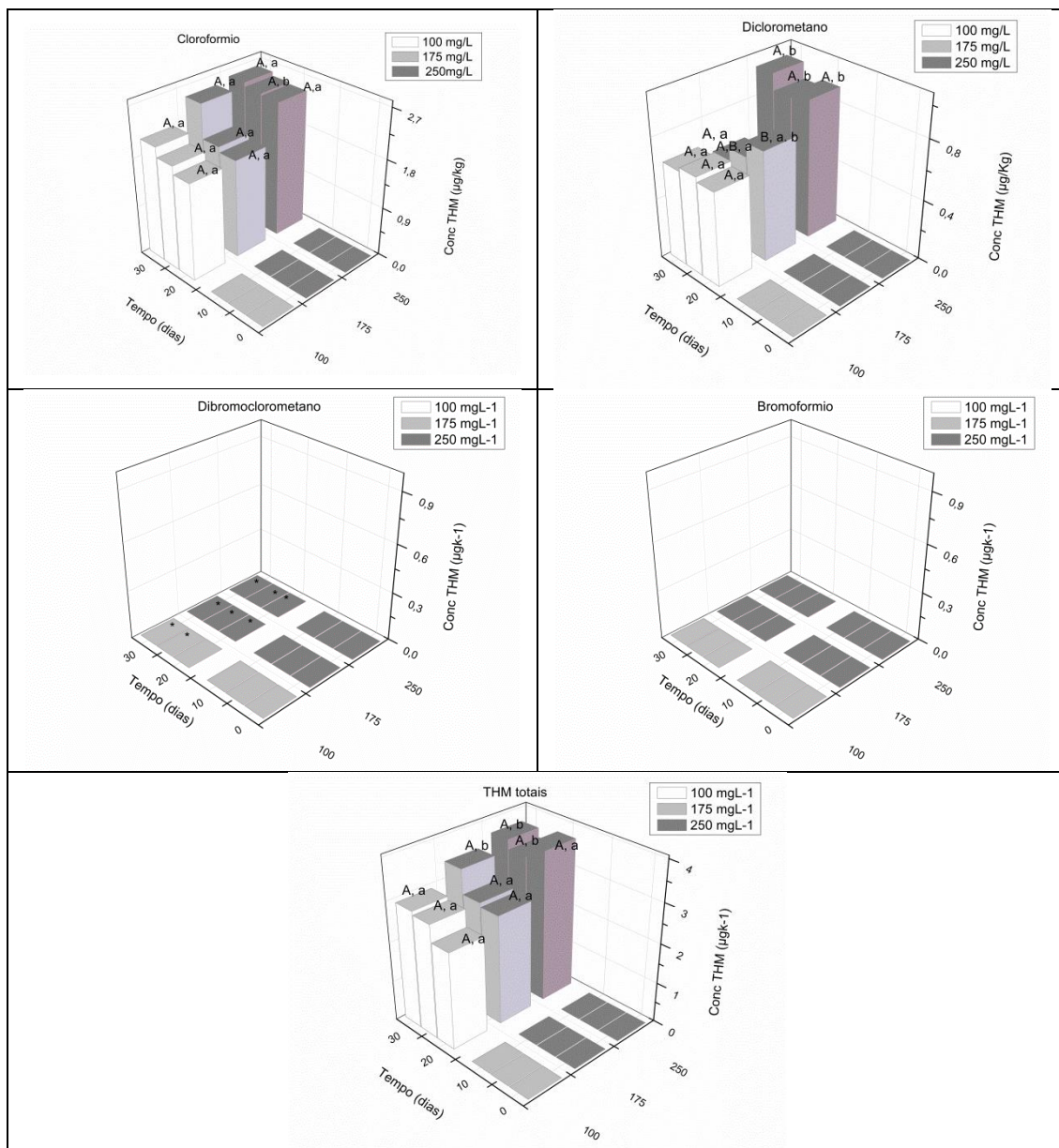
O incremento no tempo de armazenamento provou que ocorreram aumentos na formação de THM.

Agradecimentos

Agradecemos ao apoio financeiro e logístico da CAPES, CNPq, FAPEMIG, UFV e Unimontes.

Referências Bibliográficas

- AGUILERA-HERRADOR, E. et al., **Determination of trihalomethanes in waters by ionic liquid-based single drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, 1209, 76-82, 2008.
- HILDESHEIM, M.E.; **Drinking water source and chlorination byproducts**. I. Risk of bladder cancer. Epidemiology, v. 9, p. 21-28, 1998.
- MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA - MAPA, 2012. **Boletim estatístico da pesca e aquicultura Brasil 2010**. Brasília, DF. 129p.
- RICHARDSON, S. D. et al., **Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research**. Mutation Research, v. 636, 2007.
- SIMARD, S., TARDIF, R., RODRIGUEZ, M.J., **Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools**. Water Res. 47, 1763-1772, 2013
- U.S. Department of Health and Human Services. Cultural Competence Standards for Managed Mental Health Services for Four Underserved/Underrepresented Racial/Ethnic Groups. Rockville, MD: U.S. Department of Health and Human Services, Substance Abuse and Mental Health Services Administration, Center for Mental Health Services, 1999
- Valero, M., C.; Torres L. E. C.; **Sustancias Húmicas en Aguas Para Abastecimiento**; Revista Ingeniería e Investigación 44 1999



*Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, letra maiúscula se refere à comparação de médias entre os dias e minúscula se refere à comparação de médias entre as concentrações das águas cloradas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 01- Formação de THM durante o período de armazenamento (0, 5, 10, 20, 25 e 30 dias) dos pescados congelados e glaciados (mantido a -25 °C) e previamente lavados com solução de água clorada (100 mg L⁻¹, 175 mg L⁻¹ e 250 mg L⁻¹)

Tabela 01- Efeito das variáveis concentração de Cloro (100 mg L⁻¹, 175 mg L⁻¹ e 250 mg L⁻¹) e tempo de armazenamento (amostras de pescados frescos após 0, 5, 10, 20, 25 e 30 dias a -20 °C) e suas interações sobre a formação de clorofórmio, bromodichlorometano, dibromoclorometano e bromoformio em µg kg⁻¹.

Efeitos principais e interações	Variáveis dependentes			
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃
Conc de Cl (Cl)	< 0.05*	< 0.001***	—	—
Tempo (T)	< 0.05*	< 0.05*	—	—
Cl x T	< 0.05*	< 0.001***	—	—

Os níveis de significância são indicados por * P < 0,05, ** P < 0,01 e *** P < 0,001.