



AVALIAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM AMOSTRAS DE SUSHIS E SASHIMIS

Bárbara S. Boer¹; Raquel F. Milani²; Esther L. de Paiva³; Ana L.M. Silva²; Marcelo A. Morgano⁴

Nº 15220

RESUMO – Nos últimos anos, é crescente o consumo de comida Japonesa no Brasil devido aos benefícios que essa alimentação pode fornecer às pessoas, sendo uma importante fonte de proteínas de alto valor biológico. No entanto, esses alimentos podem conter traços de contaminantes inorgânicos, como o mercúrio. Este contaminante pode atingir a cadeia alimentar por estar presente na natureza devido à ação antrópica. Com base no exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a presença do mercúrio total em sushis e sashimis. Foram adquiridas 60 amostras de sushi (atum, kani e salmão) e 30 amostras de sashimi (atum, polvo e salmão) em diferentes restaurantes da cidade de Campinas, SP. Para a determinação do Hg total, foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica e amalgamação (TDA AAS) com mínima etapa de preparo de amostras. Os maiores níveis de Hg total foram observados em amostras de sushi e sashimi de atum, com valores de 6 a 761 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e de 268 a 1768 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. A estimativa de exposição decorrente do consumo de 1 porção (150g) destes pratos por um adulto (70kg) mostrou que valores de até 71% e 166% do PTWI para metil-mercúrio podem ser atingidos.

Palavras-chaves: Mercúrio total, Sushi, Sashimi, Estimativa de exposição, TDA AAS

1 Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Engenharia de Alimentos, FAJ, Jaguariúna-SP; barbarasiaboer@hotmail.com

2 Colaborador: Assistente de Pesquisa, ITAL, Campinas-SP.

3 Colaborador: Mestranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos, ITAL, Campinas-SP.

4 Orientador: Pesquisador Científico, ITAL, Campinas-SP; morgano@ital.sp.gov.br



ABSTRACT- *In the last years, consumption of Japanese food grew considerably in Brazil due to the benefits associated to this kind of food, being considered a remarkable source of high biological value proteins. Nevertheless, this food may present traces of inorganic contaminants such as mercury. This heavy metal can reach the food chain once present in nature by anthropic actions. Based on the exposed, the objective of this study was to evaluate the total mercury content in sushi and sashimi. Sixty sushi samples (tuna, kani and salmon) and thirty sashimi samples (tuna, octopus and salmon) were acquired at different restaurants in the city of Campinas, SP. The thermal decomposition, amalgamation atomic absorption spectrometry technique was used for total mercury determination which none sample procedure steps are involved. The highest total Hg levels were observed in tuna sushi and sashimi samples, 6 to 761 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and 268 to 1768 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectively. The exposure evaluation for consumption of one portion (150g) of these plates for an adult (70kg), estimates that amounts up to 71% and 166% of PTWI for methylmercury can be achieved.*

Key-words: Total Mercury, Sushi, Sashimi, Exposure estimative, TDA AAS

1 INTRODUÇÃO

O sushi, prato tradicional da culinária japonesa e adaptada por diversas outras culturas, pode ser classificado em três diferentes categorias: *nigiri*, *maki* e *temaki*. Dos três, o mais simples visualmente é o *nigiri*, servido com peixe cru, com camarão cozido, arroz e ovo. Talvez o mais consumido fora do Japão seja o *maki*, um sushi que atrai a atenção de quem não está acostumado com peixe cru. Ele é servido num rolo, envolto de folha de alga (*nori*) e recheado com arroz, o que disfarça sua aparência de peixe cru. O terceiro e último tipo é o *temaki*, cujo consumo no Brasil é crescente. É servido em formato de cone, podendo ser recheado com vegetais, além de salmão que geralmente é defumado (FENG, 2012).

O pescado, de modo geral, pode ser considerado um alimento saudável alternativo à carne vermelha, sendo uma fonte de proteína tão importante quanto esta e com aproximadamente 60% a menos de calorias (HOLUB & HOLUB, 2004). Possui em sua composição vitaminas, minerais e ácido graxo ômega 3, este associado à redução do colesterol, a diminuição do risco de alguns tipos de câncer e de doenças relacionadas ao coração e a diminuição da pressão sanguínea, entre outros benefícios (BURGER *et al.*, 2013). Porém, as algas e os pescados podem apresentar risco à saúde humana se estiverem contaminados com resíduos químicos. Um dos principais contaminantes químicos encontrados nesses alimentos é o mercúrio (Hg) que, se ingerido em



concentrações elevadas, pode causar distúrbios visuais, perda de audição, paralisia, retardo mental e até ocasionar a morte do indivíduo (HAMID & EMBORG, 1987; WHO, 2003). O Hg entra na cadeia alimentar, através da bioconcentração, que corresponde a quantidade de Hg necessária no tecido do organismo e na água para que haja situação de equilíbrio (JONSSON *et al.*, 2002). Por ter uma baixa taxa de eliminação, o Hg se acumula à medida que sobe na cadeia alimentar, (WASSEMAN *et al.*, 2001).

O mercúrio pode ser encontrado em diversas formas e há muito tempo é utilizado pelo homem graças às suas diversas aplicações: **metal**, em aparelhos de medição de temperatura e pressão, metalurgia e odontologia; **mercúrio orgânico** em inseticidas, bactericidas e fungicidas e **mercúrio inorgânico**, como catalisador na indústria de polímeros (MICARONI *et al.*, 2000.) Na forma inorgânica, o Hg possui afinidade com diversos ligantes, principalmente compostos que contém enxofre, alta solubilidade em água, e pode causar vômito, diarreia intensa, convulsão, distúrbios neurológicos e morte (WHO, 2003). A forma orgânica é formada através de reações de metilação do mercúrio inorgânico, sendo o metil-mercúrio e o dimetil-mercúrio suas formas mais comuns e mais tóxicas (MASON & BENOIT, 2003).

Diante do exposto, os objetivos deste trabalho foram: i) avaliar e validar um método para estudo de Hg total em amostras da culinária japonesa utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica e amalgamação; ii) avaliar a presença do mercúrio total em amostras de sushis e de sashimis comercializados em restaurantes da cidade de Campinas, SP e iii) calcular a estimativa de exposição para mercúrio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

Foram adquiridas em restaurantes de comida japonesa: 60 amostras de sushi de atum (n=20), salmão (n=20) e kani (n=20), e 30 amostras de sashimi de atum (n=10), salmão (n=10) e polvo (n=10), totalizando 90 amostras. Os restaurantes foram escolhidos aleatoriamente, sendo 5 diferentes restaurantes localizados em diferentes regiões da cidade de Campinas.

2.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes usados foram de grau analítico ou superior e a água utilizada foi purificada em sistema de osmose reversa (resistividade de 18,2 MΩ cm). Para o preparo das



curvas analíticas, uma solução-padrão certificada de mercúrio de 1000 mg L^{-1} (Fluka, Sigma–Aldrich, Steinheim, Alemanha) foi diluída utilizando uma solução de HNO_3 0,5% (v/v) purificado em sistema sub-boiling (Distillacid, Berghof, Alemanha). As curvas analíticas foram elaboradas nas duas células de detecção do equipamento, nas faixas de: 0,5 a $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ e de 100 a $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$.

2.3 Instrumentação

Para a determinação do Hg total nas amostras de sushi e sashimi foi usado um espectrômetro de absorção atômica com decomposição térmica e amalgamação (DMA-80, Milestone Srl, Itália). As condições analíticas otimizadas foram: secagem à 200°C por 60s; decomposição à 600°C por 180s, dessorção à 850°C e detecção a 253,7 nm.

2.4 Método analítico

As amostras de sushi e sashimi foram homogeneizadas em processador doméstico até obtenção de uma massa uniforme. Após isto, as amostras foram introduzidas no analisador de mercúrio em barquinhas de níquel, sem a realização de etapas de preparo de amostra. A massa utilizada, aferida em balança analítica, variou de 60 a 100 mg em função do tipo de amostra.

2.5 Validação do método analítico

A validação do método foi realizada baseando-se nas diretrizes do INMETRO (2011), sendo avaliados os parâmetros linearidade, sensibilidade (através dos limites de detecção e quantificação), exatidão e precisão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Validação do método para o estudo de mercúrio total em amostras de sushi e sashimi

Inicialmente foi avaliada a influência da massa das amostras na resposta do instrumento. Para tal, o sinal analítico de mercúrio de um material de referência certificado (MRC) (DORM-4 – *Fish protein*), de uma amostra de sushi e de amostras de sashimi. Para o MRC ($\text{Hg} = 410 \pm 55 \text{ mg kg}^{-1}$), a massa de 60 mg forneceu os melhores resultados ($\text{Hg} = 400 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$, com recuperação = 98%) com comportamento similar ao apresentado pela amostra de sushi. Deste modo, a massa definida para o estudo de Hg nos 3 tipos de sushi foi de 60 mg, visto que os sushis de atum, salmão e kani contém aproximadamente 30% de peixe. Para os sashimis de atum, salmão e polvo, as massas que forneceram melhores resultados foram: 80, 80 e 100 mg, respectivamente.



A validação do método foi baseada em INMETRO (2011) e consistiu na avaliação da linearidade das curvas analíticas, exatidão utilizando MRC, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), e precisão. Os LOD e LOQ foram determinados a partir do desvio-padrão de 10 repetições analíticas de amostras de sushi e sashimi com baixo teor de Hg, sendo obtidos valores de LOD (3s) = 0,3 a 0,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e LOQ (10s) = 1,1 a 1,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Estes valores demonstram que o método possui sensibilidade adequada para o estudo de mercúrio total nestas amostras. A exatidão da metodologia foi avaliada utilizando três materiais de referência certificado com matrizes de composição similar aos constituintes das amostras (alga, arroz e peixe) e que são disponíveis comercialmente: NIST SRM 1568b *Rice flour*, NIST SRM 1566b *Oyster tissue* e NCR DORM-4 *Fish protein*. Os resultados foram satisfatórios, com recuperação média entre 94% e 99%. A precisão do método foi avaliada pelo coeficiente de variação obtido para repetições analíticas dos ensaios, realizados em dois dias distintos. Esta avaliação foi conduzida com amostras de sushi e de sashimi, totalizando 18 repetições para cada tipo de amostra. Os valores obtidos foram: 5,5% para amostra de sushi e 7,4%, 7,2%, 7,2% para os sashimis de atum, salmão e polvo, respectivamente, demonstrando a aplicabilidade do método às amostras da culinária japonesa estudadas.

3.2 Resultados obtidos para mercúrio total nas amostras de sushi e sashimi

Os teores de mercúrio total encontrados nas amostras de sushi e sashimi estudadas são apresentados na Tabela 1. Observou-se que os sushis de atum foram os que apresentaram os maiores níveis de mercúrio total, variando de 6,2 a 761 $\mu\text{g kg}^{-1}$, seguido pelo sushi de kani com variação de não quantificável a 13,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e pelo sushi de salmão com variação de não quantificável a 4,63 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Para as amostras de sashimi, o de atum foi o que apresentou os maiores níveis de mercúrio, variando de 268 a 1768 $\mu\text{g kg}^{-1}$, seguido pelo de polvo (26 a 300 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e pelo de salmão (7,8 a 14,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Tabela 1. Teores de Hg total em amostras de sushi (n=60) e de sashimi (n=30) comercializadas em Campinas, SP

Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)						
Amostra	Sushi			Sashimi		
	Atum	Salmão	Kani	Atum	Salmão	Polvo
Média	213	2,75	6,69	612	10,5	84,3
Intervalo	(6,2 – 761)	(<1,4 – 4,63)	(<1,4 – 13,5)	(268 - 1768)	(7,8 - 14,4)	(26 - 300)



Considerando que a legislação brasileira estabelece através da RDC 42 (Brasil, 2013) um limite máximo permitido de Hg em pescado predador de 1 mg kg^{-1} , das 10 amostras de sashimi de atum avaliadas (espécie predadora), duas amostras (20%) apresentaram teores acima do máximo permitido. Para os sashimis de salmão e de polvo (espécie de peixe não predador e cefalópode, respectivamente), o limite máximo estabelecido pela RDC 42 (Brasil, 2013) é de $0,5 \text{ mgkg}^{-1}$ e, neste caso, todas as amostras avaliadas estão com teores abaixo do máximo estabelecido pela legislação nacional.

Os resultados obtidos nesta avaliação mostraram que, dentre as variedades analisadas, as amostras apresentam níveis de mercúrio total na seguinte relação: sushi de atum > sushi de kani > sushi de salmão. Os níveis médios observados para as amostras de sushi de atum ultrapassam $200 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo cerca de 100x superior ao encontrado nas amostras de sushi de salmão. Para as amostras de sushis de kani, no entanto, valores inferiores a $20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ foram encontrados. No trabalho realizado por GARCIA *et al.* (2000) que estudou amostra de sushi e sashimi das espécies de atum e salmão, foram encontrados valores entre 0,51 e $0,60 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. BURGER *et al.* (2013) que, em seu estudo entrevistou 1289 pessoas sobre o consumo de sushi, constatou que caucasianos e asiático são os grupos que mais consomem refeições de sushi por mês e, dentre as variedades estudadas, o sashimi de atum apresentou os níveis mais elevados ($0,68 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$).

3.3 Avaliação da estimativa de exposição ao mercúrio

Para a avaliação da estimativa de exposição ao mercúrio, foi considerada a proporção entre mercúrio total e metil-mercúrio definida por KUBALLA *et al.* (2011). Neste trabalho, os autores estabeleceram que o teor de metil-mercúrio presente em pescado corresponde a 70% do mercúrio total.

A estimativa realizada considerou a ingestão de porções semanais de sushi e sashimi (peso médio = 150g) por um adulto de 70 kg. A escolha da quantidade de porções considerou tanto um consumo ocasional (1 porção/semana) como um consumo moderado (1 porção/dia = 7 porções/semana). Os dados obtidos são apresentados na Tabela 2. Os valores foram comparados ao valor estabelecido para a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) de $1,6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corpóreo de metil-mercúrio (FAO/WHO, 2015).



9º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2015
10 a 12 de agosto de 2015 – Campinas, São Paulo

Tabela 2. Cálculo da estimativa de exposição à metil-mercúrio (média e intervalo), considerando o consumo de 1 e 7 porções semanais de sushi e sashimi por um adulto de 70 kg.

Amostra	Sushi			Sashimi		
	Atum	Salmão	Kani	Atum	Salmão	Polvo
Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	213 (6,2 – 761)	2,75 (<1,4 – 4,63)	6,69 (<1,4 – 13,5)	612 (268 - 1768)	10,5 (7,8 - 14,4)	84,3 (26 - 300)
MeHg* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	149 (4,3 - 533)	1,93 (<0,98 – 3,24)	4,68 (<0,98 – 9,45)	428 (188 - 1238)	7,35 (5,5 – 10,1)	59,0 (18,2 - 210)
1 porção/semana						
MeHg ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{pc}$)	0,32 (0,01 – 1,14)	0,004 (<0,002-0,007)	0,010 (<0,002-0,020)	0,92 (0,40 – 2,65)	0,016 (0,012 – 0,022)	0,13 (0,04 – 0,45)
% PTWI	20 (0,6 - 71)	0,3 (<0,1 – 0,4)	0,6 (<0,1 – 1,3)	57 (25 - 166)	1,0 (0,7 – 1,4)	7,9 (2,4 - 28)
7 porções/semana						
MeHg ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{pc}$)	2,24 (0,07 – 8,0)	0,03 (<0,01 – 0,05)	0,07 (<0,01 – 0,14)	6,4 (2,8–18,6)	0,11 (0,08 – 0,15)	0,89 (0,27 – 3,15)
% PTWI	140 (4,1 - 499)	1,8 (<0,9 – 3,0)	4,4 (<0,9 – 8,9)	402 (176 - 1160)	6,9 (5,1 – 9,5)	55,3 (17,1 - 197)

* **MeHg** (metil-mercúrio) = 70% do teor de Hg total Hg (KUBALLA *et al.*, 2011); **PTWI** (ingestão semanal tolerável provisória) = $1,6 \mu\text{g kg}^{-1}\text{pc}$ (pc = peso corpóreo)

Através dos dados apresentados na Tabela 2, é possível verificar que o consumo semanal de uma porção de sushi e sashimi de atum por um adulto (70 kg) atinge valores de até 71% e 166%, respectivamente do PTWI estabelecido para MeHg. Para as demais amostras, não foram estimados valores acima de 100% do PTWI. Para um consumo moderado, ou seja, 7 porções por semana, são verificados valores superiores a 100% do PTWI para os sushis de atum e sashimi de atum e polvo. Os valores máximos calculados foram de 499%, 1160% e 197%, respectivamente. Deste modo, destacam-se como necessários os incentivos ao maior monitoramento de mercúrio nestes alimentos em razão dos efeitos deletérios da acumulação deste contaminante inorgânico no organismo.

4 CONCLUSÃO

A espécie de peixe que apresentou os maiores níveis de Hg total foi o atum, tanto para o sushi como sashimi, com variação de 6,2 a $761 \mu\text{g kg}^{-1}$ e 268 a $1768 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Considerando os limites máximos estabelecidos para a legislação brasileira, duas amostras (20%) de sashimi de atum apresentaram teores acima do máximo permitido. Em relação à estimativa de



9º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2015 10 a 12 de agosto de 2015 – Campinas, São Paulo

ingestão, verificou-se que a ingestão de uma porção semanal de sushi e sashimi de atum, para um adulto de 70 kg, pode contribuir em até 71% e 166% do PTWI para MeHg, respectivamente. Para as demais amostras estudadas, valores médios do consumo de até 7 porções semanais não atingem 100% do PTWI.

5 AGRADECIMENTOS

À FAPESP (proc. n. 2012/50667-9), ao CNPq (proc. n.442025/2014-9 e bolsa PIBIC) e CAPES.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BURGER, J.; GOCHFELD, M.; JEITNER, C.; DONIO, M.; PITTFIELD, T. Sushi consumption rates and mercury levels in sushi: ethnic and demographic differences in exposure. **Journal of Risk Research**, v.16, n. 8, 1057-1075, 2013.

Brasil. Resolução RDC 42, de 29 de agosto de 2013. **Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos**.

FAO/WHO. **Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods: eighth session working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF**. CF/9. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/cccf/cccf9/cf09_01e.pdf> Acesso em: 25 de junho de 2015.

FENG, C. H-I. The tale of sushi : History and Regulation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety** , v. 11 , p. 208-211, 2012.

GARCIA, M.H.O.; MARSICO, E.T.; SÃO CLEMENTE, S.C.; SANTOS FILHO, J.M. Contaminação por mercúrio em sushi/sashimi comercializados em restaurantes do município de Niteroi – Rj- Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Veterinárias**. v .7, n. 2, p. 83-89, 2000.

HAMID, M.Z.A. & EMBONG, M.S. Cadmium, Mercury and lead contents of canned seafoods in Malasya. **Journal of Micronutrient Analysis**, v.3, n.2, p.129-185,1987.

HOLUB, D.J.; HOLUB, B.J. Omega-3 fat acids from fish oils and cardiovascular disease. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 263, n. 1-2, p. 217-225, 2004.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008. Rev.: 04, 1-20, jul. 2011.

KUBALLA, T.; MOELLERS, M.; SCHOEBERL, K.; LACHENMEIER, W.D. Survey of methylmercury in fish and seafood from the southwestern German market. **European Food Research and Technology**, v. 232, p.737-742, 2011.

JONSSON, C.M.; FERRACINI, V.L.; PARAIBA, L.C.; RANGEL, M.; AGUIAR, S.R. Alterações Bioquímicas e acúmulo em Pacus (*Metynnisargenteus*) Expostos ao paclobutrazol. **Scientia Agrícola**, v. 59, n.3, 2002.

MASON, R.P.; BENOIT, J.M.; **Organomercury compounds in the Environment** in: Craig, PJ .Organometallic Compounds in the Environment, John Wiley & Sons Ltd.; 2 ed.; Chichester, Inglaterra, 2003, 414p.

MICARONI, R.; MESQUITA, C.; BUENO, M.; SILVEIRA, I. M.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio: revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v.23, n.4 , 487-495, 2000.

WASSERMAN, J.; HACON, S.; WASSERMAN, A. O ciclo do mercúrio o ambiente Amazônico. **Mundo e Vida**, v. 2, n.1-2, 2001.

WHO - World Health Organization. **Elemental Mercury and inorganic Mercury compounds: human health aspects**. Concise International Chemical Assessment Document 50, Geneva, p.68, 2003.