

# CONTAMINAÇÃO DE CAMARÃO NO COMÉRCIO DO NATAL-RN POR RESÍDUO DE SO<sub>2</sub> DEVIDO AO USO DE METABISSULFITO

Everlane Ferreira Moura<sup>1</sup>  
Tereza Neuma de Castro Dantas<sup>2</sup>  
Maxson Janailson dos Santos<sup>3</sup>

## RESUMO

O metabissulfito é um aditivo alimentar usado após despesca do camarão para prevenir a melanose. Em excesso, causa intoxicação no organismo, podendo levar a morte. Investigou-se a contaminação por metabissulfito em amostras frescas, tipo cinza, coletados na CEASA-RN, supermercados e feiras de regiões do Natal-RN. Níveis de contaminação por metabissulfito, medidos em mg/L de SO<sub>2</sub>, foram encontrados em grande faixa de variação, 26,7 ppm a 114,2 ppm de SO<sub>2</sub>, apresentando valores acima do limite máximo de 100 ppm permitido pela Legislação Brasileira. Estes resultados evidenciam a necessidade de maior padronização e fiscalização no uso de metabissulfito na região do RN.

**Palavras-chave:** Metabissulfito. Camarão. SO<sub>2</sub> Residual. Natal-RN/Brasil.

<sup>1</sup> Professora do Curso de Nutrição da Faculdade Natalense para o Desenvolvimento do Rio Grande do Norte - FARN. Doutorado/PPEQ/UFRN. E-mail: everlane@farn.br.

<sup>2</sup> Professora do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Doutorado/INPT/Toulouse-França. E-mail: terezaneuma@farn.br.

<sup>3</sup> Acadêmico do curso de Nutrição da Faculdade Natalense para o Desenvolvimento do Rio Grande do Norte - FARN. E-mail: maxson\_5@hotmail.com

## **CONTAMINATION OF SHRIMPS WITHIN THE MARKET OF NATAL-RN WITH SO<sub>2</sub> RESIDUES DUE TO METABISULFITE USE**

### **ABSTRACT**

The metabisulfite is a food additive used after the shrimps are harvested to prevent melanosis. In excess, it intoxicates the organism and can kill. The metabisulfite contamination was investigated in fresh grey-type samples, collected from the CEASA-RN, supermarkets and street markets around Natal-RN. Metabisulfite contamination levels, measured in mg/L of SO<sub>2</sub>, were found in a great range of variation, from 26,7 ppm to 114,2 ppm of SO<sub>2</sub>, presenting values that were beyond the 100ppm allowed by the Brazilian Legislation. These results emphasize the need to better standardize and control the use of metabisulfite in the state of RN.

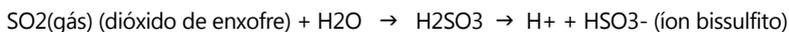
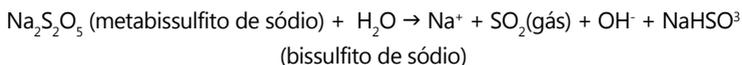
**Keywords:** Metabisulfite. Shrimp. Residual SO<sub>2</sub>. Natal-RN/Brazil

## 1 INTRODUÇÃO

O metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) é um aditivo químico usado pelas indústrias alimentícias como inibidor de deterioração por bactérias e fungos. Em crustáceos, é utilizado para inibir reações enzimáticas evitando o escurecimento progressivo dos camarões e das lagostas, processo conhecido por melanose que ocorre espontaneamente devido à formação de melanina. (MACHADO; TOLEDO, 2006; OGAWA et al., 1984; OGAWA et al., 2003).

O metabissulfito é usado em camarão após a despesca para prevenir a melanose. (MAIA; MONTEIRO; GUIMARÃES, 2001; CINTRA et al., 1999; ATKINSON; SIM; GRANT, 1993). Segundo Smith (1980 apud OGAWA et al., 2003), para a inibição do aparecimento de manchas pretas, o uso de sulfitos constitui um dos métodos mais simples, de custo mais barato e o mais eficiente, tendo como agente ativo o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). No beneficiamento, os camarões são imersos em uma solução aquosa contendo metabissulfito de sódio em uma concentração que deve ser limitada de acordo com as normas amparadas na resolução 14/76 da CNNPA (Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), que permite o uso desse conservante em camarões e lagosta desde que o teor residual de  $\text{SO}_2$  não ultrapasse 100 ppm. (OGAWA et al., 2003).

Os agentes sulfitantes, incluindo os sulfitos, bissulfitos e metabissulfitos ( $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KHSO}_3$  e  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ) são compostos inorgânicos usado como esterilizantes, antioxidantes e conservantes. A reação de metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) com água produz  $\text{SO}_2$  e  $\text{NaHSO}_3$  (bissulfito de sódio), agentes redutores fortes (WARNER et al. 2000; MACHADO; TOLEDO, 2006):



Em alimentos os sulfitos podem estar ou não ligados, de forma reversível ou irreversivelmente, a moléculas presentes nos alimentos, com sua fração de sulfitos livres ( $\text{SO}_2$ , íons bissulfito e sulfitos) em equilíbrio dinâmico com a formação de  $\text{SO}_2$  molecular. Isto ocorre quando o alimento sulfitado é acidificado (FAZIO; WARNER, 1990 apud MACHADO; TOLEDO, 2006). Sua ação redutora ou antioxidante é responsável pela inibição do escurecimento enzimática em alimentos, e baseia-se na sua capacidade em reagir com agentes

oxidantes formados durante reação enzimática. Em crustáceos, o excesso de sulfitos provoca a desnaturação da proteína hemocianina (pigmento protéico do sangue dos crustáceos contendo Cobre), formando um coágulo branco que, conseqüentemente, evita o aparecimento de pigmentos marrons nos mesmos. (OGAWA et al., 2003). Na indústria alimentícia são usados geralmente como conservadores temporários, por causa das características sensoriais indesejáveis que transmitem aos alimentos, sendo adicionados, primariamente, aos produtos crus ou semi-prontos e removidos durante o processamento pela ação do calor ou vácuo. (LÜCK; JAGER, 1997 apud MACHADO; TOLEDO, 2006).

Embora os agentes sulfitantes, incluindo o metabissulfito de sódio, sejam agentes antioxidantes e redutores amplamente usados na indústria alimentícia, efeitos adversos à saúde humana têm sido relacionados à sua ingestão (MACHADO; TOLEDO, 2006). Em excesso, o metabissulfito aumenta o teor de  $SO_2$ , gás incolor e irritante, considerado de insalubridade máxima pelas Normas da Legislação Brasileira. Quando inalado em concentrações elevadas, o  $SO_2$  pode causar intoxicação aguda, logo após a sua absorção, atingindo os tecidos e o cérebro; resultando em dificuldades respiratórias em algumas pessoas, cianose, distúrbio da consciência e morte por edema pulmonar (ATKINSON; SIM; GRANT, 1993; MORAIS, 1995).

Devido ao número crescente de fazendas de carcinicultura existentes na região do RN e a dificuldade de fiscalização, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o nível de contaminação por resíduo de  $SO_2$  em camarões, provenientes de alguns pontos de comercialização na cidade do Natal-RN, visando identificar possíveis riscos alimentares em camarões da região, destinados à população. Realização de estudos que forneçam dados quantitativos sobre níveis residuais de metabissulfito em camarões vendidos ao consumidor, possibilitam estimativas de exposição da população a riscos de contaminação mais próximas do real. Isto mostra a grande relevância deste trabalho às ações de fiscalização, além de suporte técnico em investigação da qualidade dos camarões oferecidos no mercado à população de Natal-RN.

Com base nessas considerações, o presente trabalho coletou amostras de camarão tipo cinza, comercializados no CEASA-RN, e em supermercados e feiras-livres, distribuídos por zonas: norte, sul, leste e oeste, e realizou ensaios para determinação do  $SO_2$  residual em cada amostra baseado na metodologia descrita por Monier-Williams (AOAC INTERNATIONAL, 1984).

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 COLETA E ARMAZENAMENTO

Foram investigadas amostras de camarão do tipo cinza provenientes de nove pontos comerciais, sendo seis supermercados, duas feiras-livres e uma Central de Abastecimento SA. CEASA-RN, a única, localizada na zona oeste. Estes pontos de coleta foram, ainda, subdivididos por zonas. Na região norte foram coletadas amostras de dois supermercados (**S1** e **S2**), assim como na região sul (**S3** e **S4**). Quanto à região Leste, foram coletadas amostras em dois supermercados, **S5** e **S6**, e em uma feira-livre, representada por **F1**. Na região Oeste, as amostras foram obtidas de uma única feira-livre, aqui representada por **F2**, e da Central de Abastecimento de Serviços e Alimentos-CEASA-RN, aqui representada por **C1**. As amostras foram acondicionadas em sacos de plásticos e armazenadas em refrigerador.

### 2.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Aproximadamente 500 g de cada amostra de camarão (**S1, S2, S3, S4, F1, F2 e C1**) foram submetidos a uma separação mecânica. A carne do corpo do camarão foi separada da casca e da cabeça, juntamente com o hepatopâncreas (órgão do camarão onde se concentra maior quantidade do resíduo de metabissulfito). Tanto a carne do corpo do camarão (aqui identificada por **A**) quanto a cabeça do camarão (identificada por **B**) foram submetidos a uma trituração em misturador (blender) até formação de uma pasta homogênea para cada amostra. 30 g da pasta formada de cada amostra (correspondente ao peso do camarão no ponto de corte ou despesca) foram retiradas e submetidas a uma acidificação com HCl em balão de destilação de fundo redondo. A mistura foi levada para posterior destilação.

### 2.3 DETERMINAÇÃO DE SO<sub>2</sub>

O método baseia-se no princípio da conversão do metabissulfito a dióxido de enxofre. (MACHADO; TOLEDO, 2006; HARDISSON et al., 2002; OGAWA et al., 2003). Usou-se um sistema de destilação, durante 1 hora e 30 minutos, para isolar o SO<sub>2</sub> em cada 30 g de amostra de camarão homogeneizada, contidas em um balão de destilação com ácido clorídri-

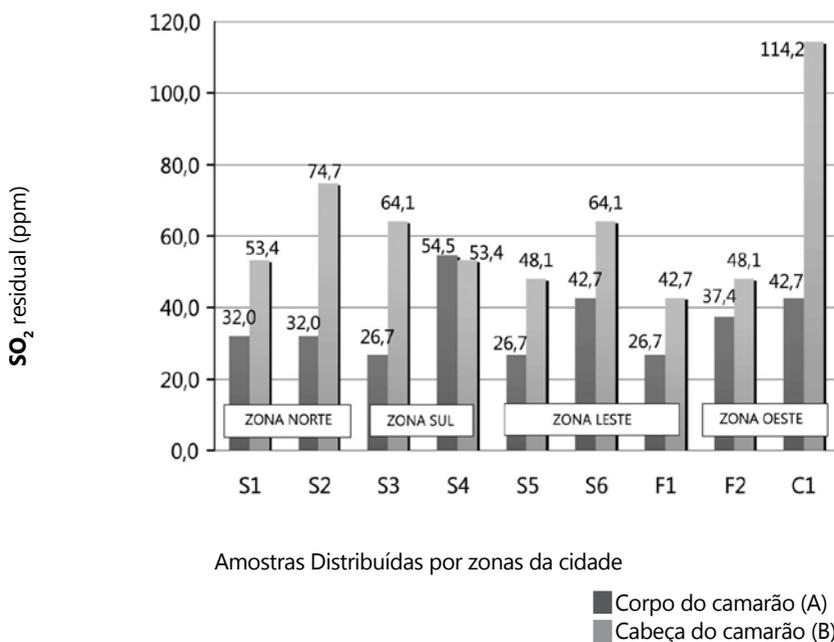
co concentrado. O balão de destilação estava conectado a um bulbo de destilação Kjeldahl tipo bola adaptado a um condensador de refluxo. O sistema foi aquecido em manta aquecedora. O destilado com resíduos do  $\text{SO}_2$  foi recebido em erlenmeyer contendo peróxido de hidrogênio e gotas de vermelho de metila (indicador ácido-base). A mistura do erlenmeyer foi titulada com solução de hidróxido de sódio a 0,1 N. A concentração de dióxido de enxofre é relacionada diretamente à quantidade de ácido sulfúrico gerada pela reação do  $\text{SO}_2$  com peróxido de hidrogênio. O ácido formado é titulado pela base. Esse método quantifica sulfitos totais no alimento, que correspondem aos sulfitos livres mais uma fração do mesmo ligado. Os ensaios foram realizados em duplicatas. Os teores de resíduos  $\text{SO}_2$  foram calculados em ppm (mg/L) usando como referência o limite máximo de 100 ppm para o teor de  $\text{SO}_2$  segundo a Legislação Brasileira e órgãos internacionais de exportação.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os níveis de contaminação de metabissulfito foram medidos em ppm de resíduos de  $\text{SO}_2$  para cada amostra, nas quatro zonas investigadas na cidade do Natal-RN. O gráfico da Figura 1 apresenta um estudo comparativo dos teores de  $\text{SO}_2$ , encontrados na carne do corpo do camarão (**A**) e na cabeça do camarão (**B**), em cada amostra distribuída por zonas da cidade. Os resultados mostram uma grande variação nos teores de  $\text{SO}_2$ , apresentando uma faixa de 26,7 ppm a 114,2 ppm. Quando se analisa os teores encontrados em **A**, separadamente, observa-se a ausência de uma padronização nas quantidades residuais de metabissulfito no corpo do camarão, pois os teores de  $\text{SO}_2$  variam entre 26,7 ppm e 54,5 ppm. Observa-se, também, essa elevada variação em **B**, de 42,7 ppm a 114,2 ppm, porém com um registro de teor de  $\text{SO}_2$  acima do limite máximo (100 ppm permitido pela Legislação Brasileira) para a amostra C1 (Figura 1).

É esperado que o teor de  $\text{SO}_2$  seja o menor possível no corpo do camarão (**A**), chegando a traços, visto que a maior concentração de metabissulfito deva ficar no hepatopâncreas do crustáceo, localizado na cabeça do camarão, **B** (parte do camarão que é geralmente eliminado pelo consumidor), entretanto isto não se verifica no presente estudo. A Tabela

1 apresenta os resultados percentuais da capacidade do hepatopâncreas do camarão (parte **B**) em absorver parte do metabissulfito (medido em %  $\text{SO}_2$ ) ao qual o camarão inteiro (parte **A** + parte **B**) ficou exposto durante a despesca. Na amostra  $S_{4r}$ , por exemplo, o valor do percentual absorvido em **B** ficou em 49,5% de  $\text{SO}_2$ , abaixo da metade, indicando que a maior parte do resíduo se encontra no corpo do camarão (**A**). Esse estudo comparativo revelou uma notável variação, de 49,5% a 72,8%, de resíduo de  $\text{SO}_2$  que o camarão naturalmente absorveria pelo seu hepatopâncreas. Estes resultados indicam que uma exposição do camarão a níveis maiores desse aditivo pode comprometer a carne do corpo do camarão (**A**), pois o hepatopâncreas não absorveria a maior parte do resíduo de metabissulfito.



**Figura 1.** Resíduos de  $\text{SO}_2$  (em ppm) encontrados na carne do corpo do camarão (A) e na cabeça do camarão (B) em cada amostra analisada.

**Tabela 1:** Valores percentuais de SO<sub>2</sub> encontrados na cabeça do camarão.

ZONAS	Amostras	ppm de SO <sub>2</sub> residual encontrado em:		% SO <sub>2</sub> absorvido pela cabeça de camarão (B)
		A	B	
Norte	S1	32,0	53,4	62,5
	S2	32,00	<b>74,7</b>	70,0
Sul	S3	26,7	<b>64,1</b>	70,6
	<b>S4</b>	<b>54,5</b>	53,4	<b>49,5</b>
Leste	S5	26,7	48,1	64,3
	<b>S6</b>	<b>42,7</b>	<b>64,1</b>	60,0
	F1	26,7	42,7	61,5
Oeste	F2	37,4	48,1	56,3
	C1	<b>42,7</b>	<b>114,2</b>	72,8

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados no presente estudo revelam grandes variações nas quantidades remanescentes de resíduos de metabissulfito no camarão exposto a venda, em vários pontos da cidade do Natal-RN. Esses resultados comprovam que não existe uma padronização quanto ao uso de metabissulfito durante a despesca do camarão. Verifica-se então a necessidade de um maior controle do referido aditivo químico nos criadouros de camarão da região. O referido estudo mostra, ainda, o risco quanto ao uso de cabeças de camarão, pois em uma das amostras o limite máximo foi ultrapassado, chegando a 114 ppm.

#### 5 ORGÃOS FINANCIADORES

FARN

CNPq

#### REFERÊNCIAS

AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis**. 14.ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1984.

ATKINSON, D. A.; SIM, C. T.; GRANT, J. A. Sodium metabisulfite and SO<sub>2</sub> release: an underrecognized hazard among shrimp fishermen. **Annals of Allergy**, Palatine: American College of Allergy and Immunology, v. 71, n. 6 p. 563-566, nov, 1993.

CINTRA, I. H. A.; OGAWA, N. B. P.; SOUZA, M. R.; DINIZ, F. M.; OGAWA, M. Decomposition of trimethylamine oxide related to the use of sulfites in shrimp. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 314-317, set. - dez. 1999.

FAZIO, T.; WARNER, C. R. A review of sulphites in foods: analytical methodology and reported findings. **Food Additives and Contaminants**, London: Taylor & Francis, v. 7, n. 4, p. 433-454, out. - dez., 1990.

HARDISSON, A.; RUBIO C.; FRIAS, I.; RODRIGUEZ, I.; REGUERA, J. I. Content of sulphite in frozen prawns and shrimps. **Food Control**, Oxford: Elsevier, v. 13, n. 4, p. 275-279, jun., 2002.

LÜCK, E.; JAGER, M. Sulfur Dioxide. **Antimicrobial food additives: characteristics, uses, effects**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 260 p, Chapter 12.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F. B. J. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technol.**, Campinas: Scientific Editor, v. 9, n. 4, p. 265-275, dez., 2006.

MAIA, G. A.; MONTEIRO, J. C. S.; GUIMARÃES, A. C. L. Estudo da estabilidade físico-química e química do suco de caju com alto teor de polpa. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 1, jan. - abr. 2001.

MORAIS, C. Efeito do ácido cítrico e metabissulfito de sódio na qualidade do camarão mantido em gelo de refrigeração. 1995. In: MODA, E. M.; SPOTO, M. H. F.; HORII, J.; ZOCCHI, S. S. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25 n. 2, Campinas, abr. - jun., 2005. 1995.

MORAIS, C. Efeito do ácido cítrico e metabissulfito de sódio na qualidade do camarão mantido em gelo de refrigeração. 1995. In: MODA, E. M.; SPOTO, M. H. F.; HORII, J.; ZOCCHI, S. S. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25 n. 2, Campinas, abr. - jun., 2005. 1995.

OGAWA, M.; PERDIGÃO, N. B.; SANTIAGO, M. E.; KOZIMA, T. T. On physiological aspects of black spot appearance in shrimp. 1984. In: OGAWA, N. B. P. et al. **Boletim Técnico e Científico do CEPNOR Ibama**, Belém, v. 3, n. 1, p. 191-196, 2003.

OGAWA, N. B. P. et al. Teor residual de SO<sub>2</sub> em camarões congelados Exportados pelo estado do ceará. **Boletim Técnico e Científico do CEPNOR Ibama**, Belém, v. 3, n. 1, p. 191-196, 2003.

WARNER, C. R.; DIACHENKO, G. W.; BAILY, C. J. Sulfites: an important food safety issue. **Food Testing & Analysis**, 2000. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/fs-sulfite.html>>. Acesso em: maio 2008.

