

ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE ARSÊNIO EM ARROZ E PESCADO



Inês Coelho¹, Sandra Gueifão¹

¹Departamento de Alimentação e Nutrição. Instituto Nacional Doutor Ricardo Jorge (INSA), Av. Padre Cruz, 1649-016 Lisboa – Portugal

Introdução

A importância da especiação química em alimentos prende-se com o facto de ser hoje sobejamente reconhecido que, quer a toxicidade quer a biodisponibilidade de um elemento, são dependentes da forma química em que este se apresenta (1). No caso particular do arsénio, as espécies inorgânicas são mais tóxicas que as orgânicas e, dentro destas, nem todas apresentam o mesmo nível de toxicidade. Algumas espécies orgânicas são inclusive consideradas não tóxicas como é o caso da arsenobetaina (AsB) e arsenocolina (AsC). Pretende-se mostrar o trabalho experimental que tem sido desenvolvido no âmbito da especiação de arsénio, recorrendo à técnica hifenada de HPLC-ICP-MS.



Material e Métodos



No presente trabalho foram utilizadas duas matrizes distintas, arroz e pescado. Para cada uma delas desenvolveram-se diferentes metodologias de preparação de amostra. No caso do arroz, a extracção foi feita por microondas usando H_3PO_4 . Para o pescado, a extracção foi feita com uma solução de metanol/água. Nas tabelas 1 e 2 estão diferenciadas as duas metodologias de preparação da amostra para o arroz e o pescado, respectivamente.

Por forma a garantir que não ocorria interconversão entre espécies durante o processo de extracção, foram feitos spikes individuais de arsenobetaina (AsB), dimetilarsénico (DMA), arsenito (As III) e arseniato (As V), tanto no arroz como no pescado. Para estudar a exactidão dos resultados foi analisado o material de referência BCR-627 TUNA FISH, com valores certificados de AsB e DMA (tabela 6).

Tabela 3 – Condições do HPLC (Finnigan Surveyor)

Coluna	HAMILTON PRP-X100
Fase móvel	10-50 mM $(NH_4)_2CO_3$ em 3% MeOH
Volume de injeção	25 μ L – pescado 100 μ L – arroz
Fluxo	1 mL/min

Tabela 1 – Método de Extracção – Arroz

Toma de amostra	0,3 g
H_3PO_4	10 mL
Extracção por microondas	
Passo	Time (min) Temperatura (°C)
1	20 0-80
2	20 80
Centrifugação	3500 rpm 30 min
Filtração	0,2 μ m

Tabela 2 – Método de Extracção – Pescado

Toma de amostra	0,25 g
MeOH/H ₂ O (1:1 v/v)	10 mL
Banho de Ultra-sons	60 min
Centrifugação	3500 rpm 30 min
Filtração	0,2 μ m

Tabela 4 – Condições ICP-MS (Thermo X series II)

Forward Power (W)	1400
Cool gas flow rate (L min ⁻¹)	13.0
Nebulizer flow rate (L min ⁻¹)	0.87
Auxiliary gas flow rate (L min ⁻¹)	0.90
Pole Bias	-0.1
Hexapole Bias	-0.3

Resultados e Discussão

Figura 1 – Cromatograma das espécies de arsénio (AsB, As^{III}, DMA e As^V) – Padrão 10ppb

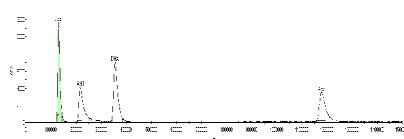


Tabela 6 – Resultados arsénio total e especiação – Arroz

As total: 277 μ g/kg		% de As total
Especiação de As	As (III) 84 μ g/kg	30 %
	DMA 164 μ g/kg	59 %

Figura 2 – Cromatograma das espécies de arsénio encontradas no arroz

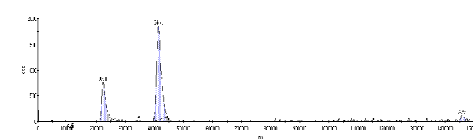


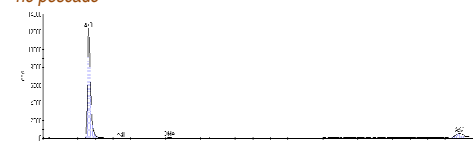
Tabela 5 – BCR 627 Tuna Fish

	Valor determinado (mg/kg)	Valor de referência (mg/kg)
AB	3,5	3,9 0,22
DMA	0,17	0,15 0,02

Tabela 7 – Resultados arsénio total e especiação – Pescado

As total: 786 μ g/kg		% de As total
Especiação de As	AsB 597 μ g/kg	76 %
	DMA <LQ	-
	As (V) 5 μ g/kg	-

Figura 3 – Cromatograma das espécies de arsénio encontradas no pescado



Conclusões

A determinação da concentração de arsénio total não fornece informação suficiente quer sobre a sua biodisponibilidade quer sobre o risco associado à ingestão (nível de toxicidade) de alimentos contendo este elemento. A técnica hifenada de HPLC-ICP-MS colmata esta deficiência, sendo por isso uma excelente ferramenta para a determinação de espécies químicas de arsénio. Nos alimentos em estudo foram identificadas várias espécies de arsénio. Na amostra de arroz foi detectado e quantificado DMA, como sendo a principal espécie presente e As (III) em menor quantidade. Por sua vez, no pescado, e apesar da concentração de arsénio nesta matriz ser muito superior à do arroz, a AsB, forma não tóxica, representa quase 80% do arsénio total presente.

Referências

- [1] Cubadda, F. (2004) Inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of elements and elemental species in food: A review. *Journal of AOAC International*. 87(1):173-204.
[2] Nash, M., McSheehy, S. Speciation of arsenic in fish tissues using HPLC coupled with XSeriesII ICP-MS. Application Note: 40741. Thermo Electron Corporation.