

TENDÊNCIAS NO PREPARO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM ALIMENTOS

ANA CLAUDIA BEDUHN LUCKOW¹; MAIARA HELENA DE MELO
MALINOWSKI²; PALOMA KONGZEN MACIEL³; JEAN LUCAS DE OLIVEIRA
ARIAS⁴; ELIÉZER QUADRO ORESTE⁵; BRUNO MEIRA SOARES⁶

¹Universidade Federal do Rio Grande – anaclaudialuckow@yahoo.com.br

²Universidade Federal do Rio Grande – majara.mmalinowski@gmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande – palomakonzgen@hotmail.com

⁴Universidade Federal do Rio Grande – jeanarias@furg.br

⁵Universidade Federal do Rio Grande – eliezerquadro@gmail.com

⁶Universidade Federal do Rio Grande – bm_soares@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os alimentos, em geral, passam por diversas etapas de preparação até chegarem ao consumidor final. Os processos envolvidos na produção dos alimentos podem ser uma fonte de elementos potencialmente tóxicos à saúde humana e se consumidos em excesso podem acarretar diversas doenças. A maioria dos estudos publicados na literatura visa à determinação da concentração total dos elementos que podem estar presentes nas amostras, mas esta pode ser uma informação limitada do ponto de vista da toxicidade. Assim, tem se observado um aumento no número de estudos visando a análise de especiação dos elementos (MAGNIN, 2018; REZENDO, 2014).

A especiação química de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) consiste na distribuição das diferentes espécies de um dado elemento químico em uma amostra. Diversas aplicações têm sido reportadas para elementos como Arsênio (As), Cromo (Cr), Estanho (Sn), Mercúrio (Hg), entre outros. Na literatura, diversas revisões abordam a importância da determinação de diferentes espécies químicas. Um dos elementos frequentemente avaliados nos estudos de especiação é o As, pois trata-se de um elemento potencialmente tóxico dependendo da forma em que se encontra presente na amostra. A forma mais tóxica de As é o gás arsina. Os compostos inorgânicos arsenito (As(III)) e arsenato (As(V)) também são consideradas espécies altamente tóxicas. As formas orgânicas como o ácido monometilarsônico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA), arsenobetaína (AsB) e arsenocolina (AsC) são consideradas cem vezes menos tóxicas que as espécies inorgânicas. Alguns trabalhos têm investigado as espécies de arsenoaçúcares, as quais estão presentes, geralmente, em baixas concentrações e ainda não existem estudos conclusivos sobre sua toxicidade à saúde humana (WANG, 2015; LIU, 2017).

Para possibilitar a quantificação dessas espécies se faz necessário o emprego de uma técnica de separação e outra de quantificação. Para a detecção, as técnicas de espectrometria atômica são as mais empregadas, sendo as técnicas a base de plasma consideradas as de maior sensibilidade como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A separação normalmente é feita através de técnicas cromatográficas, sendo a mais empregada a cromatografia líquida (LC/HPLC). A combinação de LC-ICP-MS é a mais empregada nos estudos de especiação de As por apresentar excelente seletividade e sensibilidade (MARCINKOWSKA, 2016; YU, 2019).

Entre os métodos de extração tradicionalmente empregados destacam-se a extração assistida por micro-ondas (MAE), sendo esta a mais aplicada, extração assistida por ultrassom (UAE), assistido por vórtex e por diferentes formas de aquecimento. Nesses métodos muitas vezes são utilizados ácidos concentrados como o ácido nítrico (HNO_3), ácido clorídrico (HCl), ácido trifluoroacético (TFA), entre outros, além do emprego de solventes tóxicos como o metanol (CH_3OH), clorofórmio, entre outros. Diante disso, observa-se uma tendência na utilização de ácidos mais diluídos e solventes não tóxicos. Alguns estudos têm realizado a extração somente com água e aquecimento brando, a fim de gerar resíduos de mais fácil tratamento, oferecer menor risco ao analista e contribuir com os princípios da Química Verde (GALUSKA, 2013; YU, 2019; REIS, 2018). Portanto, o objetivo desse trabalho de revisão foi avaliar as tendências no preparo de amostras para a extração de espécies de As em amostras de alimentos, sendo considerados artigos científicos publicados nos últimos 15 anos e objetivando a elaboração de um artigo de revisão.

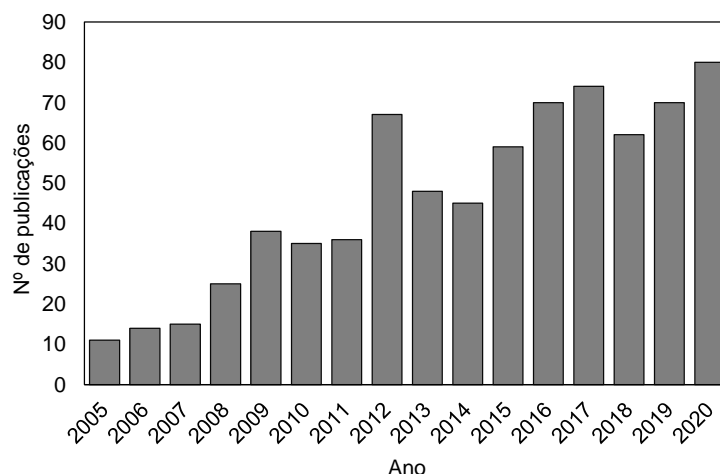
2. METODOLOGIA

Para iniciar a revisão dos artigos científicos existentes na literatura sobre especiação de As em amostras de alimentos, foram utilizadas as bases de dados vinculadas ao Portal de Periódicos da CAPES, as plataformas *Web of Science* e *Scopus*. A seleção dos trabalhos foi realizada com a pesquisa das palavras-chave “*speciation*”, “*arsenic*” e “*foods*”. Foram coletados os trabalhos publicados nos últimos quinze anos (2005-2020) e estes foram organizados em uma tabela criada com auxílio do *software* Microsoft Excel coletando as informações mais relevantes para a redação do artigo de revisão, como o tipo de amostra, espécies de As, método de extração e os limites de detecção obtidos pelos autores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos últimos anos tem se observado um aumento no número de publicações realizando a determinação de espécies de As em amostras de alimentos. Na Figura 1, estão mostrados os trabalhos publicados nos últimos 15 anos.

Figura 1 – Evolução das publicações nos últimos 15 anos.



Base de dados: Web of Science. Palavras-chave: “*arsenic*” e “*speciation*” e “*foods*”. Busca realizada em 09/08/2021.

Os objetivos dos trabalhos desenvolvidos para a determinação de espécies de As em amostras de alimentos são, principalmente, desenvolver um método eficiente de extração e realizar a quantificação com exatidão e precisão. Nesse sentido, os primeiros trabalhos publicados empregaram a MAE para obter as espécies em solução, por se tratar de um método bastante consolidado no preparo de amostras em sistema fechado, evitando perdas dos analitos durante o processo de extração e fornecendo resultados satisfatórios. Outros autores propuseram a extração aplicando a UAE, a qual é considerada uma forma rápida, eficiente e mais barata para realizar a extração. Este método também é bastante utilizado como um método comparativo para os resultados obtidos através do método em estudo. Diversos artigos também têm reportado a extração utilizando a agitação por vortéx, em chapas de aquecimento, bloco digestor ou em banho-maria, utilizando o modo “*overnight*” e também realizando a dispersão da amostra em fase sólida (MSPD) (MOREDA-PIÑEIRO, 2012; CAREY, 2012; SCHMIDT, 2018; REIS, 2018; XUE, 2020).

Pode-se observar que os primeiros trabalhos publicados com esses métodos empregam na extração grandes volumes, em torno de 10 mL. Entre as soluções extratoras empregadas destacam-se o TFA, HNO_3 , NaOH e HCl concentrados, CH_3OH , hexano, entre outros. Além disso, algumas extrações levavam bastante tempo para serem concluídas e também necessitavam de bastante aquecimento. Os trabalhos publicados mais recentemente já realizam o estudo do emprego de uma mistura de metanol e água, água ou ácidos diluídos. Observa-se uma tendência na substituição do uso de solventes orgânicos considerados tóxicos. Essas mudanças são fundamentais para garantir um preparo de amostra mais seguro aos analistas, em alguns casos possibilitou a diminuição do número de etapas de extração, como por exemplo, o CH_3OH que precisa ser evaporado antes da análise pela técnica de ICP-MS e também resulta em resíduos de fácil tratamento, assim contribuindo com os princípios da Química Verde (CAREY, 2012; OKSUZ, 2019; XUE, 2020).

Nos trabalhos envolvidos no artigo desenvolvido, são analisados diversos tipos de amostras alimentares como, por exemplo, arroz, algas marinhas, frutos do mar, peixes em geral, diferentes tipos de verduras e legumes, variedades de carnes, ovos, entre outros. Nestes trabalhos, têm sido investigadas as espécies, em quase a maioria dos trabalhos, As(III), As(V), DMA, MMA, AsB e AsC. Alguns trabalhos também apresentam a determinação de arsenoaçúcares. A técnica de separação e quantificação empregada em praticamente todos os artigos LC-ICP-MS, a qual fornece limites de detecção adequados para as concentrações das espécies de As. Na legislação vigente no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) não traz informações sobre os limites máximos permitidos das espécies orgânicas e inorgânicas de As nos alimentos, porém a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) divulgou dados sobre concentração máxima de As total permitida no solo (2 a 20 mg kg^{-1}) e na água potável ($2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). O Ministério da Saúde (MS) estabelece um limite máximo de As total de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para águas de abastecimento (FIT, 2017; XUE, 2020; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021).

4. CONCLUSÕES

A partir dos trabalhos envolvidos nesta revisão, foi possível analisar o direcionamento dos estudos realizados nos últimos quinze anos, visando a extração das espécies de As em diferentes amostras de alimentos. Assim pôde-

se observar as principais tendências dos estudos como a avaliação de formas alternativas de extração a MAE, também buscando empregar solventes mais verdes, ácidos diluídos, extração somente com água, aquecimento brando e também o desenvolvimento de métodos que empregam instrumentação mais simples e barata, sendo assim mais acessível a um maior número de laboratórios.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAREY, A. M., LOMBI, E., DONNER, E., JONGE, M. D. de, PUNSHON, T., JACKSON, B. P., GUERINOT, M. L., PRICE, A. H., MEHARG, A. A.; A review of recent developments in the speciation and location of arsenic and selenium in rice grain. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, p. 3275–3286, 2012.
- FIT- Ficha De Informação Toxicológica. Arsênio. **CETESB**. Atualizado em 2017. Disponível em < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Arsenio.pdf>>. Acessado em: 09/08/2021.
- GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIESNIK, J.; The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices 2013. **Trends in Analytical chemistry**. p. 78-84, 2013.
- LIU, Q.; LU, X.; PENG, H.; POPOWICH, A.; TAO, J.; UPPAL, J. S.; YAN, X.; BOE, D.; LE, X. C.; Speciation of arsenic - A review of phenylarsenicals and related arsenic metabolites. **Trends in Analytical Chemistry**, p.1-12, 2017.
- MAGNIN, R. G.; BRÜSCHWEILER, B. J.; HALDIMANN, R. A. M.; Arsenic species in rice and rice-based products consumed by toddlers in Switzerland. **Food Additives & Contaminants**. p. 1164-1178, 2018.
- MARCINKOWSKA, M.; BARAŁKIEWICZ, D.; Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique – HPLC/ICP-MS: A review. **Talanta**, 2016.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 de maio de 2021.
- MOREDA-PIÑEIRO, J.; ALONSO-RODRÍGUEZ, E.; ROMARÍS-HORTAS, V.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D.; BERMEJO-BARRERA, P.; Assessment of the bioavailability of toxic and non-toxic arsenic species in seafood samples. **Food Chemistry**. p. 552-560, 2012.
- ÖKSÜZ, N.; SAÇMAC, S.; SAÇMAC, M.; ÜLGEN, A.; A new fluorescence reagent: Synthesis, characterization and application for speciation of arsenic (III)/(VI) species in tea samples. **Food Chemistry**. p. 579-584, 2019.
- REIS, V. A. T.; DUARTE, A. C.; Analytical methodologies for arsenic speciation in macroalgae: a critical review. **Trends in Analytical Chemistry**, p. 1-41, 2018.
- REZENDE, H. C.; ALMEIDA, I. L. S.; COELHO, L. M.; COELHO M. M. N.; MARQUES, T. L.; Non-chromatographic methods focused on speciation of arsenic and selenium in food and environmental samples. **De Gruyter Open**. p. 31-48, 2014.
- SCHMIDT, L.; LANDERO, J. A.; NOVO, D. L. R.; DUARTE, F. A.; MESKO, M. F.; CARUSO, J. A.; FLORES, E. M. M.; A feasible method for As speciation in several types of seafood by LC-ICP MS/MS. **Food Chemistry**. p. 340-347, 2018.
- WANG, Y.; WANG, S.; XU, P.; LIU, C.; LIU, M.; WANG, Y.; WANG, C.; ZHANG, C.; GE, Y.; Review of arsenic speciation, toxicity and metabolism in microalgae. **Rev Environ Sci Biotechnol**, 14, 427–451, 2015.
- XUE, L.; ZHAO, Z.; ZHANG, Y.; LIAO, J.; WU, M.; WANG, M.; SUN, J.; GONG, H.; GUO, M.; LI, S.; ZHENG, Y.; Dietary exposure to arsenic and human health risks in western Tibet. **Science of the Total Environment**. p. 138-148, 2020.
- YU, H., LI, C., TIAN, Y., JIANG, X.; Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic **spectrometry**. **Microch. Journal**, 2019.