

Uso do dióxido de enxofre na despesca e beneficiamento de camarão

Luciana Trigueiro de Andrade ^[1], Maria de Fátima Alves Figueiredo de Lacerda ^[2], Ana Paula Moraes Ventura ^[3]

[1] luciana.andrade@ifpb.edu.br. [2] maria.lacerda@ifpb.edu.br. IFPB Campus Cabedelo. [3] ventura.anapaula@gmail.com. Universidade Federal da Paraíba

RESUMO

O dióxido de enxofre (SO_2) é amplamente empregado após a despesca do camarão para a prevenção do escurecimento que ocorre naturalmente durante seu armazenamento, a melanose. Ele age diretamente no processo de oxidação, inibindo a atividade do complexo enzimático que catalisa a reação de escurecimento. O objetivo do presente artigo foi analisar a importância e variação do uso do SO_2 na despesca e beneficiamento do camarão, assim como as consequências da ingestão deste aditivo, além de fornecer dados, a partir da revisão de literatura realizada, sobre os fatores que exercem influência na absorção do SO_2 pelo músculo do camarão. Dessa forma, foi possível inferir que, na prática, não existe uma padronização quanto a concentração final de SO_2 no músculo do camarão, resultando, muitas vezes, em teores acima do recomendado pela legislação brasileira ($0,1 \text{ g Kg}^{-1}$), podendo causar danos tanto à saúde do consumidor quanto do manipulador deste aditivo, além de, dependendo da forma como o mesmo for descartado, impactar o meio ambiente.

Palavras-chave: Sulfito. Melanose. Metabissulfito de sódio. Absorção. Ingestão.

ABSTRACT

The sulfur dioxide (SO_2) is widely employed after is harvesting the shrimp to prevent browning which occurs naturally during storage, melanosis. It acts directly on the process of oxidation, inhibiting the activity of the enzyme complex which catalyzes the darkening reaction. The aim of this study was to analyze the importance and variation in the use of SO_2 at harvesting and shrimp processing, as well as the consequences of ingestion of this additive, in addition to providing data from the literature review conducted on the factors that influence the absorption of SO_2 by shrimp muscle. Thus, it was possible to infer that, in practice, there isn't no standardization as the final SO_2 concentration in shrimp muscle, resulting often at levels higher than recommended by the Brazilian legislation (0.1 g kg^{-1}) and may cause as much damage to consumer health as the handler of this additive, and, depending on how it is disposed, impact the environment.

Keywords: Sulfite. Melanosis. Sodium metabisulfite. Absorption. Ingestion.

1 Introdução

A aquicultura mundial continua com sua produção crescente, chegando a contribuir, em 2012, com 42,2% da produção pesqueira total, bem superior aos 25,7% alcançados em 2000 (FAO, 2014). Entre os pescados cultivados, destaca-se o camarão, cuja produção cresceu 105,5% entre 2003 e 2012, em especial o *Litopenaeus vanamei*, que representa 73,4% do camarão cultivado (FAO, 2014).

Esse crescimento na produção de camarão resultou em uma maior preocupação, por parte dos produtores, quanto às perdas de frescor que ocorrem durante o armazenamento deste produto, como a melanose, um processo bioquímico *post-mortem* natural do camarão causado por polifenoloxidase (PFO). A PFO induz a oxidação de substratos fenólicos para quinonas, que sofrem auto-oxidação e polimerização para formar pigmentos escuros de alta massa molecular, a melanina (KIM; MARSHALL; WEI, 2000).

Atualmente, a forma de combate à melanose mais empregada é o uso de aditivos à base de sulfito (HARDISSON *et al.*, 2002), funcionando o dióxido de enxofre (SO₂) como um potente agente inibidor do oxigênio molecular (O₂), prevenindo o escurecimento pela redução das *o*-quinonas para *o*-difenóis; ou pela complexação com produtos da reação enzimática, com formação de compostos claros e estáveis; ou ainda pela inativação irreversível da PFO (LOZANO-DE-GONZALEZ *et al.*, 1993). O uso deste aditivo em concentrações abaixo do recomendado pode contribuir para o surgimento da melanose, porém, caso essas concentrações ultrapassem os limites estabelecidos pelas legislações, que é de 0,10 g/kg e de 0,15 a 0,30 g SO₂/kg no músculo para o Brasil e Europa, respectivamente (BRASIL, 1988; EUROPEAN UNION DIRECTIVE, 2008), pode provocar a rejeição pelo comprador/importador, além de poder ocasionar diversas consequências negativas para o consumidor e para os manipuladores deste produto.

Nesse sentido, pesquisas relacionadas ao uso do SO₂ no camarão são muito importantes, porém ainda escassas, necessitando-se, de trabalhos que forneçam informações sobre formas aplicáveis de se obter teores de SO₂ dentro dos padrões exigidos pelas legislações, além de se avaliar as consequências do uso do SO₂ em concentrações acima do permitido pelas legislações para o consumidor, manipulador e para o meio ambiente.

2 Metodologia

O presente trabalho consiste em uma revisão bibliográfica, realizada a partir de publicações relevantes da área, incluídas nas bases de dados SciELO. ORG, AGRICOLA: NAL Catalog, AGRIS: International Information System for the Agricultural Sciences and Technology (FAO), DOAB: Directory of Open Access Books, i-Publish e LILACS, de forma a relatar a importância do uso de sulfitos em camarão, assim como as consequências do emprego inadequado deste aditivo e que fatores podem influenciar no teor residual de SO₂ no músculo do camarão.

3 Melanose em camarão

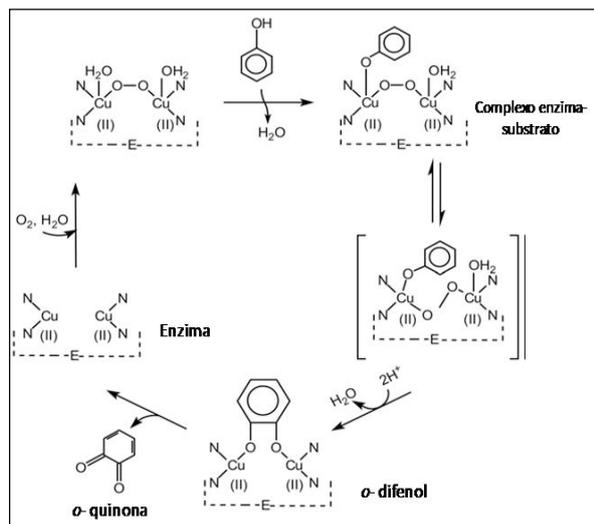
O camarão é considerado um produto bastante perecível, uma vez que, após sua morte, ocorrem reações bioquímicas e químicas de origem autolítica que degradam componentes do músculo, quebrando as macromoléculas de proteínas e lipídeos em compostos de menor peso molecular. Essa quebra das macromoléculas também facilita a ação dos microrganismos, que contribuem significativamente neste processo, com a produção de compostos com odores indesejáveis, próprios da putrefação (GONCALVES *et al.*, 2003).

Um dos fatores mais relacionado à deterioração do camarão é o escurecimento que pode ocorrer durante o armazenamento, denominado melanose. Este fenômeno ocorre quando a tirosina, oriunda do desdobramento de proteínas por ação de bactérias, pode ser oxidada, na presença de oxigênio molecular, por enzimas do grupo das polifenoloxidases - PFO, transformando-se em melaninas, por meio de uma sequência de reações bioquímicas. O mecanismo de ação detalhado da PFO foi descrito por Belitz e Grosch (1997) e está indicado na Figura 1.

A consequência da ação das PFO sobre o camarão é a produção de manchas negras em sua carapaça e, em graus mais avançados, no músculo do camarão (ZAMORANO *et al.*, 2009). A retirada do cefalotórax minimiza os problemas relacionados com o enegrecimento, uma vez que a maior concentração da enzima está presente nesta porção, porém, a maior parte do camarão cultivado, após a despesca, é comercializado inteiro, devido aos custos envolvidos com a implantação de uma unidade de beneficiamento, além da preferência do atravessador/comerciante por este tipo de produto. Segundo Ogawa e Maia (1999), outra forma de minimizar o

surgimento da melanose é controlar três fatores que podem interagir entre si acelerando o processo de sua formação: estresse, tempo e temperatura. Dessa forma, recomenda-se, durante o procedimento de despesca do camarão, a utilização do choque térmico com bastante gelo e a proteção contra o sol e calor.

Figura 1 – Mecanismo geral de reação da polifenoloxidase



Fonte: adaptação de Belitz e Grosch (1997)

O surgimento das primeiras manchas em decorrência da ação das PFO em camarão e em outros crustáceos é considerado um processo rápido, uma vez que ocorre no período de 1 a 4 dias após a captura, mesmo sob estocagem refrigerada (MARTINEZ-ALVAREZ *et al.*, 2005). Entretanto, o produto permanece inócuo à saúde humana, sem qualquer alteração no sabor e no aroma, caracterizando a melanose apenas como uma alteração na aparência do produto, alteração esta suficiente para que os consumidores rejeitem estes produtos por considerarem o escurecimento resultado de deterioração microbiana, associado à putrefação, causando, com isso, grandes perdas econômicas (MARCOS; MAQUEDA, 2003).

4 Uso do sulfito na prevenção da melanose

Para evitar a melanose, atualmente, o inibidor mais empregado após a despesca do camarão é o metabisulfito de sódio, que apresenta um rendimento de SO₂ de 67,4%, o maior entre os compostos a base de sulfito normalmente empregados. Segundo Favero, Ribeiro e Aquino (2011), o uso de compostos

redutores, como os sulfitos, é efetivo no controle do escurecimento enzimático, prevenindo o escurecimento através da redução das o-quinonas para o-difenóis, que são compostos menos escuros; ou pela complexação com produtos da reação enzimática, formando compostos de coloração mais clara e estável ou, ainda, pela inativação irreversível da PFO.

Os aditivos à base de sulfito estão entre os mais importantes na indústria de alimentos, com destaque para o sulfito de sódio anidro (Na₂SO₃ · 7H₂O), o metabisulfito de sódio (Na₂S₂O₅ · H₂O), o bissulfito de sódio (NaHSO₃) e o dióxido de enxofre (SO₂) (GÓES *et al.*, 2006). Porém, tanto o sulfito quanto o bissulfito de sódio não são utilizados no tratamento do camarão, por causa da facilidade de oxidação que o primeiro apresenta e da instabilidade ao ar, com liberação de gás sulfuroso, apresentado pelo segundo. Dessa forma, o metabisulfito de sódio, além das vantagens citadas anteriormente, apresenta ainda, maior estabilidade.

Laurila, Kervinen e Ahvenainen (1998) destacaram os sulfitos como agentes multifuncionais, com capacidade de prevenir, em alimentos, o escurecimento enzimático e não enzimático, controlar o desenvolvimento microbiano, atuar como agente branqueador, antioxidante ou redutor, entre outras aplicações. Desse modo, o emprego desse aditivo na prevenção da melanose em camarão, traria a vantagem adicional de controlar o desenvolvimento microbiano após a despesca e durante o armazenamento deste produto, fato este comprovado por Mendes *et al.* (2003), que demonstraram que as bactérias *Pseudomonas aeruginosa*, *Aeromonas hydrophila*, *Salmonella albanys*, *Vibrio parahaemolyticus*, *V. harvey*, *V. cholerae*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*, apresentaram sensibilidade a este conservante nas concentrações de 0,01 a 0,1 g Kg⁻¹, na presença ou ausência de matéria orgânica (10% de camarão triturado estéril). Entretanto, os mesmos autores relataram que as bactérias *Salmonella entérica infantis*, *Citrobacter freundii*, *Shigella flexneri*, *Klebsiella pneumoniae* e *Escherichia coli* (EPEC 025, EPEC 019 e EIEC) foram resistentes a este conservante.

O emprego do dióxido de enxofre ou de seus sais como branqueador e conservador de alimentos é permitido pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 1988). Seu resíduo, o dióxido de enxofre, não se constitui fator prejudicial à saúde dos consumidores, desde que sua concentração encontre-se em uma faixa de 40 a 100 ppm (0,04 a 0,1 g Kg⁻¹), segundo a Organização Mun-

dial de Saúde (ROCHA; MAIA, 1998). Na Europa, a quantidade de sulfito permitida no músculo de crustáceos frescos da família *Penaideae* é de 150 a 300 ppm (0,15 a 0,30 g Kg⁻¹) de SO₂, dependendo do tamanho do camarão, sendo que as doses de tratamento não são especificadas (EUROPEAN UNION DIRECTIVE, 2008). No Brasil é permitido o uso de metabissulfito de sódio e bissulfito de sódio no camarão, desde que o nível residual de SO₂ não ultrapasse 100 ppm (0,1 g Kg⁻¹) no músculo (BRASIL, 1988).

Na produção do camarão marinho em cativeiro, a adição do metabissulfito de sódio é realizada no momento da despesca. Nessa fase, o camarão é submetido ao choque térmico e, imediatamente após ou concomitantemente, são expostos a uma mistura de água, gelo e conservante. Montero, Martínéz-Alvaréz, e Gómez-Guillén (2004) relataram que, na prática, são empregadas altas concentrações de metabissulfito de sódio, requeridas para a prevenção efetiva da melanose, o que resulta em altos níveis residuais deste aditivo, ultrapassando os limites estabelecidos pelas autoridades regularizadoras do seu uso. Segundo Cintra *et al.* (1999), o procedimento usual para inibir a formação de melanose no camarão cultivado no Brasil consiste imergi-lo em soluções contendo de 60 a 120 g Kg⁻¹ de metabissulfito de sódio por um tempo aproximado de 10 a 15 minutos. Essa concentração é bem superior à encontrada nas literaturas técnicas que normalmente sugerem 12,5 g Kg⁻¹ por 10 minutos.

Essa realidade ameaça a viabilidade da atividade em relação às perdas econômicas, além do comprometimento da qualidade do produto. O excesso de conservante empregado, segundo Góes *et al.* (2006), de 4 a 5 vezes além da real necessidade, acarreta, muitas vezes, em desperdício do conservante, rejeição do lote por parte do comprador/importador, necessidade de lavagens subsequentes do produto nas unidades de beneficiamento, além de prejuízos ao meio ambiente, devido ao descarte inadequado das soluções de metabissulfito de sódio empregadas.

Analisando amostra de camarão da espécie *Xiphopenaeus kroyeri*, coletada na baixada Santista - SP, Munuera *et al.* (2004) verificaram que 50% das amostras provenientes do varejo e 100% das amostras provenientes de barcos pesqueiros, apresentaram valores de SO₂ acima de 0,1 g Kg⁻¹. Apesar dos autores realizarem procedimentos de lavagem e retirada da cutícula e cefalotórax, como forma de

reduzir os níveis de SO₂, os mesmos continuaram elevados.

Altas concentrações de sulfito em camarão ou sua imersão por longos períodos favorecem a degradação do óxido de trimetilamina - OTMA, amina naturalmente presente em pescado marinho, em dimetilamina - DMA e formaldeído (CINTRA *et al.*, 1999). Sob o ponto de vista tecnológico, a consequência da produção destes compostos inclui a perda da capacidade de retenção de água, com o endurecimento do músculo após o cozimento, diminuindo a aceitabilidade.

Alguns pesquisadores trabalharam avaliando a concentração de solução de metabissulfito de sódio que seria mais efetiva para a prevenção da melanose, assim como o tempo de imersão do camarão nesta solução. Entretanto, os valores recomendados apresentam grande variação. Lucien (2003) relata que, após a despesca, o camarão deve ser imediatamente submetido ao resfriamento em temperatura inferior a 5°C (choque térmico) e posteriormente transferido para caixas contendo metabissulfito de sódio, em uma concentração de 70 a 80 g Kg⁻¹, durante sete a oito minutos. Já Barbieri Jr. e Ostrensky (2001) sugeriram valores de 10 kg de metabissulfito de sódio para cada 500 litros de água (20 g Kg⁻¹) por 10 a 20 minutos como suficientes. Diferentemente, Ogawa *et al.* (2003) sugeriram soluções com cerca de 60 g Kg⁻¹ do conservante (24 kg do produto em 400 L de água) e o tempo de imersão de 15 a 20 minutos com reposições subsequentes de 3 Kg de conservante a cada reutilização da solução. Araújo e Araújo (2004) relataram o uso de concentrações entre 70 e 90 g Kg⁻¹ por 12 a 15 minutos. Boyd (2002) cita a concentração de 50 g Kg⁻¹ por dois a cinco minutos e McEvily, Iyengar e Otwell (1991) relataram a concentração 12,5 g Kg⁻¹ por um minuto como suficiente. Pesquisa realizada por Valença e Mendes (2004), relata que as quantidades normalmente utilizadas variam entre 25 kg e 50 Kg de metabissulfito para 500 L de água (50 – 100g Kg⁻¹), com o tempo de imersão variando de 2 a 20 min. Andrade *et al.* (2015), a partir de experimento realizado em camarão cultivado *Litopenaeus vannamei*, sugerem uma imersão do camarão inteiro em solução a 30 g Kg⁻¹ de metabissulfito de sódio, a 7°C, por um tempo de 13 minutos, para a obtenção do padrão de 0,1 g Kg⁻¹ em seu músculo. Dessa forma, verifica-se a grande variabilidade de concentrações recomendadas e empregadas no tratamento do camarão, acarretando, conseqüentemente, em

grande dispersão dos valores de SO_2 encontrados no músculo do camarão, podendo, inclusive, estarem acima do recomendado pela legislação.

5 Consequências da ingestão de SO_2

Para que a ingestão de alimentos contendo sulfitos não prejudique os consumidores, a Ingestão Diária Aceitável (IDA) para os sulfitos, incluindo o dióxido de enxofre (SO_2) e seus sais de sódio, potássio e cálcio, é de 0,7 mg/kg peso corpóreo, devendo haver uma monitorização dos alimentos compostos pelos mesmos, de forma que seu uso não ultrapasse esse limite (FAVERO; RIBEIRO; AQUINO, 2011).

No Brasil, a Resolução CNS/MS nº 04, de 24 de novembro de 1988, regula o uso de aditivos intencionais, permitindo o emprego dos sulfitos em alimentos e estabelecendo que o nível residual de SO_2 não ultrapasse 100 ppm ($0,1 \text{ g Kg}^{-1}$) no músculo do camarão (BRASIL, 1988). Behre (1986) relata que não foram demonstradas reações adversas em um grupo de consumidores após ingestão de porções grandes (227-341 g) de camarão que apresentavam uma concentração de 100 mg SO_2 total/kg.

É importante ressaltar que o dióxido de enxofre, dentro das quantidades permitidas nos alimentos, não causa efeitos adversos na maioria das pessoas. No entanto, alguns grupos populacionais, particularmente os asmáticos, podem ser bastante sensíveis, ocorrendo a reação aos sulfitos de 10 a 20 minutos após sua ingestão (BEHRE, 1986; RIBERA *et al.*, 2001; TAYLOR; BUSH, 1987; TAYLOR; BUSH, 1986). Mesmo assim, apenas pequena parcela da população de asmáticos (4,6 - 8,4%) é sensível aos sulfitos, sendo essa sensibilidade variável de indivíduo para indivíduo (TAYLOR; HEFLE, 2001).

Dessa forma, o uso dos sulfitos como inibidor da melanose, apesar de ser frequente, é um assunto considerado delicado, uma vez que o consumo de camarão tratado com metabissulfito de sódio por pessoas asmáticas pode trazer complicações respiratórias, motivo pelo qual as embalagens de produtos que contenham um residual de SO_2 superior a $0,01 \text{ g Kg}^{-1}$ devem conter a expressão "Tratado com Metabissulfito de Sódio". Contudo, a ingestão de alimentos contendo sulfitos tem sido considerada como uma das principais causas de broncoespasmos em indivíduos asmáticos, muito embora indivíduos sensíveis a sulfitos sem histórico de reações asmáticas também possam apresentar reações adversas após ingestão de alimentos sulfitados (VALLY; THOMPSON, 2001).

O metabolismo dos sulfitos consiste, essencialmente, na sua oxidação em sulfato, via enzima sulfito oxidase (SOD). Essa enzima tem ampla atividade no fígado, no coração e no rim, atuando no metabolismo e detoxificação dos sulfitos ingeridos e do SO_2 inalado pelos pulmões, além de atuar na etapa final da conversão de sulfitos ligados a aminoácidos (cisteína e metionina), convertendo-os em sulfato, que pode ser facilmente excretado pela urina. Normalmente, um adulto excreta, aproximadamente, 2,5 g de sulfato por dia na urina. Os sulfitos exógenos ingeridos representam uma pequena fração dessa excreção de sulfato (TAYLOR; BUSH, 1987; TAYLOR; BUSH, 1986). A alta capacidade da SOD resulta em um rápido metabolismo dos sulfitos exógenos. Taylor e Bush (1987) relatam que sulfitos administrados em macacos por via intravenosa têm meia vida biológica de, apenas, 10 minutos. Em todas as espécies testadas, a maior parte dos sulfitos é rapidamente excretada na forma de sulfato. Pequenas quantidades de sulfitos não oxidadas em sulfato podem se converter em tiosulfato, sendo também excretado na urina, ou em tiosulfatos ligados a proteínas, que, nessa forma, permanecem maior tempo no organismo (QUATTRUCCI; MASCI, 1992; TAYLOR; BUSH, 1986).

Pesquisa solicitada pelo FDA à *Federation of American Societies for Experimental Biology* (FASEB) em 1984, concluiu que os sulfitos não são teratogênicos, mutagênicos ou carcinogênicos em animais de experimentação (RENEWICK, 1995), chegando a exercer um efeito positivo sobre o ácido ascórbico, uma vez que age sobre a ascorbato oxidase e sobre a PFO, que, por meio de mecanismos diferentes, podem induzir a oxidação do ácido ascórbico para formas biologicamente inativas (SAPERS, 1993). Ao inibir o envolvimento dessa vitamina nas reações de escurecimento, previnem sua oxidação.

O SO_2 age sobre a tiamina quebrando sua molécula e, dependendo do tempo e das condições de armazenamento, pode acarretar em perda nutricional significativa, levando a uma deficiência nos níveis desse nutriente (BEHRE, 1986). Segundo Mideo e Martins (2000), a adição de sulfitos aos alimentos destrói a tiamina, restringindo seu uso.

A cobalamina (vitamina B12) também tem seus níveis reduzidos em presença de altas concentrações de sulfitos nos alimentos, havendo, inclusive, uma correlação entre o surgimento de anemia severa em ratos e a administração de dietas com alta concentração de sulfitos (POPOLIM; PENTEADO, 2005).

Quanto à vitamina B6 (piridoxina), o SO_2 reage com o grupo aldeído e forma um composto hidroxissulfurado. A presença de altas concentrações de sulfito nos alimentos ainda pode ocasionar a destruição do β -caroteno, uma vez que, na presença de Mn^{2+} , O_2 e glicina, e no pH normalmente encontrado nos sistemas alimentares, o SO_2 age como catalisador dessa perda, podendo a mesma ser prevenida pela adição de sequestrantes de radicais livres, como o α -tocoferol e o BHT (QUATTRUCCI; MASCI, 1992).

Outro efeito da adição de sulfitos a alimentos que apresentam ácidos graxos poliinsaturados, como é o caso da maioria dos pescados, é o favorecimento da oxidação das duplas ligações desses componentes. Em pesquisa realizado por Quattrucci e Masci (1992), baixas concentrações de bissulfito induziram a oxidação em óleo de milho. Til e Feron (1992) sugerem que alimentos ricos em sulfitos, durante o armazenamento, podem reagir com as gorduras insaturadas, formando polímeros de ácidos graxos insaturados e/ou outras substâncias tóxicas.

Em 1976, ocorreu o primeiro caso registrado de sensibilidade aos sulfitos em um indivíduo não asmático que apresentou urticária e angioedema após o consumo de uma refeição a base de crustáceos em um restaurante (PERONI; BONER, 1995). No período de 1982 a 1987, mais de 1400 reclamações de reações relacionadas aos sulfitos foram recebidas pelo FDA, que em 1985 criou um sistema, o *Adverse Reaction Monitoring System*, para investigar e avaliar tais reclamações. Até o final de 1987, o FDA determinou que 51% poderiam ser classificadas como advindas de reações sérias, incluindo 17 mortes relacionadas ao consumo de vários alimentos e medicamentos contendo sulfitos (LECOS, 1988).

6 Consequências da manipulação inadequada de sulfitos

O emprego do metabissulfito de sódio em alimentos acarreta, como produto da reação desse aditivo em meio ácido, a liberação de SO_2 , um gás incolor, não inflamável, de odor sufocante, que pode ocasionar crises de asma em indivíduos sensíveis, podendo provocar, ainda, quando em altas concentração, reações cutâneas (urticárias), sensação de desconforto crescente na garganta, congestionamento no peito, tosse e, às vezes, dores respiratórias, broncoespasmos, perda de consciência, hipotensão, angioedema, anafilaxia em asmáticos e dermatite de contato, além de sintomas como diarreias, dores

de cabeça, dores abdominais, náuseas e tonturas. A magnitude da reação depende do tipo de alimento, da sua acidez, dos níveis de SO_2 empregados e da sensibilidade do indivíduo (BEHRE, 1986; PIZZOFRERATO; DI LULLO; QUATTRUCCI, 1990; TAYLOR; BUSH, 1987; TAYLOR; BUSH, 1986). Ziqiang *et al.* (2003), em pesquisa realizada com ratos, relataram que a administração do SO_2 por inalação foi relacionada à queda da pressão arterial e dano funcional do sistema cardiovascular, concluindo que o SO_2 é um agente tóxico não só para o sistema respiratório, mas para outros órgãos.

De acordo com Mideo e Martins (2000), o SO_2 , por se tratar de um gás incolor, não inflamável, de odor sufocante, quando presente na atmosfera ou no ambiente de trabalho, pode ser bastante danoso para os indivíduos expostos. Por esse motivo, para a manipulação do metabissulfito de sódio são recomendados o controle do preparo da solução, a ventilação dos locais, além da utilização de equipamentos de proteção individual (EPI) tais como luvas de PVC cano longo, botas e máscaras com filtro de ar. Segundo Araújo e Araújo (2004), o grau de insalubridade do metabissulfito de sódio é máximo (NR 15) com limite de tolerância de 4 ppm em 10 mg/m^3 , todavia não é considerado carcinogênico.

Araújo e Araújo (2004) relataram que, de acordo com os dados da Guarda Costeira Americana, 21 pescadores morreram por asfixia entre 1970 e 1978, sendo que seis dessas mortes ocorreram com pescadores de camarão, demonstrando o risco ocupacional da atividade. Atkinson, Sim e Grant (1993) avaliaram a morte por asfixia de dois trabalhadores que atuavam em um barco comercial de pesca de camarão no Golfo do México em 1988, ocorrendo essas mortes quando os homens estavam preparando a solução de metabissulfito de sódio para imersão do camarão. Exames *post-mortem* demonstraram congestão visceral e edema pulmonar difuso, resultando em óbito por asfixia, devido à metabissulfito de sódio. O mesmo pesquisador reviu os casos de asfixia ocorridos de 1972 a 1991 a bordo dos barcos para pesca de camarão, encontrando 17 casos de asfixia, dos quais 14 resultaram em morte, sendo que o dióxido de enxofre causou seis mortes, das quais quatro estavam relacionadas ao uso inapropriado do metabissulfito de sódio.

Em janeiro de 2003, um trabalhador de uma fazenda de camarão do estado do Ceará morreu vítima de falência múltipla dos órgãos ao preparar uma

solução de metabissulfito de sódio na concentração de 9%. Segundo os médicos, o operário apresentava insuficiência respiratória aguda como consequência de uma pneumonia química, possivelmente, ocasionada pela exposição ao aditivo mencionado. Outro trabalhador da mesma fazenda foi internado apresentando quadro de hipertensão arterial pulmonar, havendo necessidade de transplante de pulmão. Neste período, foram realizadas auditorias pela Delegacia Regional do Trabalho (DRT) do Estado, sendo constatado que várias empresas da região não disponibilizavam equipamentos de segurança aos trabalhadores, que não recebiam treinamento, além de não apresentarem noção do perigo a que estavam expostos ao manipular o conservante (ARAÚJO; ARAÚJO, 2004).

É importante ressaltar que a exposição prolongada a concentrações elevadas de SO_2 pode provocar nasofaringite, com sensação de ardência, dor e secreção sanguinolenta nasal, dor na garganta, tosse seca ou produtiva, eritema e edema da mucosa nasal, das amídalas, da faringe e laringe. Em estágios mais avançados, pode ocorrer atrofia dessas mucosas com ulceração do septo nasal que leva a sangramentos profundos, podendo haver, ainda, a perda do olfato. Nas vias aéreas inferiores, o dióxido de enxofre pode ocasionar bronquite crônica, enfisema pulmonar e infecções respiratórias frequentes (ARAÚJO; ARAÚJO, 2011).

7 Consequências ao meio ambiente do uso de SO_2 em camarão

Além dos aspectos toxicológicos, o uso de sulfitos na etapa de despesca do camarão pode causar sérios impactos ambientais. É nessa etapa que são imersos na solução de metabissulfito e, ao final do processo, essa solução é descartada, na maioria das vezes, sem nenhum tratamento, causando grande impacto nos mananciais hídricos (LIMA, 2008). Com isso, o referido aditivo consome o oxigênio dissolvido, diminui a alcalinidade total com queda do pH da água, podendo resultar em morte de várias espécies de seres vivos presentes no ambiente aquático onde foi efetuado o descarte. A solução de metabissulfito de sódio reage com o oxigênio dissolvido na água formando sulfato ácido de sódio, que, por sua vez, dissocia-se em sódio, íons sulfito e íons hidrogênio. Os íons hidrogênio vão causar o abaixamento do pH e da alcalinidade total das águas receptoras pela neutralização dos bicarbonatos. Cada miligrama de

metabissulfito de sódio pode consumir 0,15 mg de oxigênio dissolvido e também pode resultar em íons hidrogênio suficientes para reduzir a alcalinidade total em torno de 0,48 mg (VALENÇA; MENDES, 2004).

A legislação ambiental do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 20 – art. 21 de 18/06/1986, determina que o teor de sulfito contido em efluentes lançados nos corpos d'água poderá ser de até 1,0 ppm. No entanto, a solução de sulfito utilizada durante a despesca contém, em média, 50.000 ppm (LIMA, 2008). É importante ressaltar que os efluentes das soluções de metabissulfito podem ser dispostos no solo com um menor impacto sobre a microbiota, quando adequadamente tratados por medidas como a aeração da solução e correção do pH antes da mesma ser lançada ao meio ambiente pelo uso de 0,4 kg de hidróxido de cálcio ou de sódio por kg de metabissulfito originalmente presente na solução (FIGUEIREDO *et al.*, 2006). Segundo Boyd (2002), outra forma segura e econômica de descarte desses resíduos seria seu uso na esterilização dos viveiros, substituindo o cloro e podendo ser usado com segurança sem prejuízo do futuro cultivo, já que se trata de um produto degradável que será diluído no volume total do viveiro após sua inundação, encontrando-se totalmente neutralizado no ato do povoamento. No entanto, para que os tratamentos anteriormente mencionados possam ser realizados de forma viável, é necessário um controle sobre as quantidades de metabissulfito de sódio atualmente empregadas na etapa de despesca do camarão, de maneira que a utilização de soluções de metabissulfito de sódio, visando a obtenção dos limites estabelecidos para o músculo do camarão pela legislação, poderia ser uma forma de reduzir as concentrações hoje empregadas objetivando a obtenção de um produto de "qualidade".

8 Parâmetros influentes na absorção e liberação de SO_2 no camarão

A absorção é um fenômeno interfacial que permite a transferência de compostos da fase líquida para uma superfície sólida, ficando nela retida. Ocorre quando esses compostos se acumulam no interior dos poros do material, ao passo que no processo de adsorção, esse acúmulo ocorre apenas na superfície do material adsorvente (SINGH, 1998). Dessa forma, no caso do camarão imerso em solução de metabissulfito de sódio, parte dos sulfitos adicionados pode ligar-se reversível ou irreversivelmente a outras moléculas presentes na matriz, como aldeídos, cetonas,

açúcares, taninos e proteínas, originando diferentes formas combinadas de sulfitos, caracterizando uma absorção.

A ligação reversível do íon bissulfito a componentes de alimentos é definida em termos da natureza lábil dos adutos hidroxissulfonados formados pela reação de grupos carbonilas com o íon HSO_3^- , sob determinadas condições de pH e temperatura (WEDZICHA, 1992). Essa reversibilidade ocorrerá quando o pH do alimento é elevado para valores acima de 10, ou quando soluções acidificadas são aquecidas até ebulição, podendo ocorrer uma dissociação com formação de sulfito livre (LECLERCQ *et al.*, 2000). Já os adutos ligados irreversivelmente formam-se pela reação dos sulfitos com alcanos ou compostos aromáticos, formando ácidos sulfônicos, não sendo recuperados quando o alimento sulfitado é submetido às condições descritas anteriormente para a ligação reversível (WEDZICHA, 1992). Em geral, as ligações irreversíveis ocorrem a partir da contribuição de intermediários da reação de escurecimento não enzimático e das ligações de dissulfeto de proteínas (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006).

O sulfito pode, ainda, ser encontrado em alimentos em sua forma livre, sendo esta caracterizada quando a fração de sulfitos não se encontra ligada a outros compostos do alimento, constituindo uma mistura de SO_2 , íons bissulfito e íons sulfito em equilíbrio químico dinâmico, sendo essa fração convertida rapidamente em dióxido de enxofre molecular, bastando o alimento ser acidificado (WEDZICHA, 1992). Em face da rápida reação do sulfito com os componentes do alimento, espera-se encontrar muito pouco sulfito livre no produto no momento do consumo (ARAÚJO; ARAÚJO, 2011).

O processo de absorção, quando em meio líquido, é influenciado, fundamentalmente, por sua concentração e sua temperatura (MAFART, 1994). Sendo assim, de maneira geral, a difusividade de uma molécula aumenta com sua concentração. Porém, as membranas celulares de tecidos biológicos constituem sérios obstáculos a difusão e, junto a esses obstáculos, as interações moleculares existentes entre os componentes da solução e do alimento também podem frear parcialmente a difusão. De maneira geral, qualquer fator que tenda a reduzir a temperatura e a concentração da solução tende a reduzir a difusividade relativa (SING; HELDMAN, 1998).

Vários autores relatam a influência de parâmetros no processo de absorção dos sulfitos que, por sua

vez, vão incidir no nível de SO_2 residual encontrado no camarão após imersão. Quattrucci e Masci (1992) relataram que alguns fatores afetam a utilização do dióxido de enxofre em frutas e hortaliças, tais como a concentração e a temperatura da solução de imersão, o tempo de imersão, a forma e as condições das amostras (por exemplo, descascada ou não, inteira ou fatiada), além da agitação da solução. Góes *et al.* (2006) ressaltaram a necessidade de levar em consideração o tamanho do camarão a ser processado e o seu estado de muda para determinar a concentração da solução. No entanto, Gómez-Guillén *et al.* (2005) relataram que os níveis residuais de sulfito dependem não só da dimensão, mas também das condições empregadas na despesca, no próprio manuseio e no processamento dos produtos. Nesse sentido, os autores expõem que existem escassas informações sobre os níveis residuais de SO_2 gerados como consequência do tratamento com metabissulfito de sódio para as diversas espécies de camarão. Dessa forma, a concentração da solução, sua temperatura e o tempo de imersão parecem ser as principais variáveis neste fenômeno, uma vez que o tamanho do camarão, assim como seu estado de muda podem ser padronizados, de acordo com a demanda do produto pelo mercado consumidor.

Durante a dissolução do metabissulfito de sódio em água, para o preparo da solução onde o camarão será imerso, ocorre a liberação do gás SO_2 pela reação do reagente com a água, com formação, ainda, de ácido sulfuroso (H_2SO_3) e íon bisulfito (HSO_3^-), sendo esta reação dependente do pH e da temperatura (ATKINSON; SIM; GRANT, 1993). Segundo Tinoco Jr., Sauer e Wang (1995), baixas temperaturas influenciam na velocidade das moléculas de uma substância, reduzindo-a, o que resulta em menor frequência de colisão e menor quantidade de energia. Assim, quanto mais baixas as temperaturas, maior o grau de retenção das moléculas na fase líquida e menor sua concentração na fase de vapor.

Os sulfitos apresentam alta reatividade quando em alimentos, sendo esta característica atribuída à elevada nucleofilicidade do íon bissulfito (WEDZICHA, 1992). São compostos facilmente oxidados pelo ar e, uma vez estando na presença de oxigênio, parte do dióxido de enxofre pode ser oxidada, de forma irreversível, a sulfato. Dessa forma, os sulfitos são, em geral, empregados, como conservadores temporários, sendo adicionados, primariamente, aos produtos crus ou semi-prontos e removidos durante o proces-

samento pela ação do calor ou vácuo (LÜCK; JAGER, 1997). Entretanto, Munuera *et al.* (2004) realizaram procedimentos de lavagem e retirada da cutícula e cefalotórax, como forma de reduzir os níveis de SO₂, porém os mesmos continuaram altos. Já Marshall, Otwell e Martin (1986), ao avaliar a influência da lavagem e de diferentes métodos de cocção (cozimento, fritura, grelhado e sauté) em camarão, observaram uma redução nos níveis de SO₂, porém relataram que este percentual de redução foi limitado, tanto para camarões pequenos (51/60) quanto grandes (26/30), contrariando o estabelecido pelo Codex Alimentarius Commission (CAC), que relata uma redução de cerca de 70% do resíduo do metabissulfito ocasionada pelo cozimento dos alimentos. Essa redução dos níveis de SO₂ abaixo do esperado é justificada pela combinação dos sulfitos com os constituintes do produto, impossibilitando sua liberação, exceto em pH ácido (MARSHALL; OTWELL; MARTIN, 1986).

Góes *et al.* (2006) relataram, ainda, que o excedente de sulfito no camarão não pode ser eliminado em sua totalidade do produto por meio de lavagens, procedimentos comuns na maioria das empresas de beneficiamento, e métodos tradicionais de cocção, evidenciando-se a necessidade de precisão durante o emprego do produto. Essa precisão também é necessária para que se consiga atingir as exigências diferenciadas quanto à concentração de SO₂ residual dos países importadores do camarão brasileiro fresco e congelado, uma vez que, por exemplo, o procedimento preconizado pelo FDA é rejeitar todo o lote quando apenas uma das amostras analisadas apresentar valores de SO₂ residual superiores a 100 ppm (SILVA, 1988).

Outro ponto de extrema importância quanto aos parâmetros influentes na liberação do SO₂ são as variações que ocorrem durante o armazenamento do camarão. Parâmetros como a natureza química do alimento, o processo de adição, o tipo e duração do tratamento, as condições e o tempo de armazenamento, as características das embalagens utilizadas e o método de preparação podem influenciar nos níveis finais de sulfito no produto, uma vez que reagem com seus constituintes, podendo ser oxidado em sulfato e volatilizado (ARMENTIA-ALVAREZ; PEÑA-EGIDO; GARCÍA-MORENO, 1997; SILVA, 1988).

Em pesquisa realizada por Martínez-Alvarez *et al.* (2007) foi observado que o sulfito inibe eficientemente a atividade da PFO no início do armazenamento refrigerado de camarão, porém, ao longo deste ar-

mazenamento, ocorre o aumento da atividade desta enzima. Segundo os autores, isso ocorre devido ao consumo gradual do sulfito, e quinonas acumulam-se dando forma a polímeros de melanose, implicando que toda a PFO não é inibida completamente por este conservante. Em estudo realizado por Gomez-Guillen *et al.* (2005), foi relatado que não houve redução significativa das concentrações de SO₂ residual no camarão após 30 dias de armazenamento sob congelamento lento. Lucien (2003) relata, ainda, que o resultado do processamento com o metabissulfito de sódio não é final, pois quando sua concentração nos tecidos decai com o tempo, os mecanismos *post-mortem* se reiniciam.

Dessa forma, torna-se necessária uma precisão na aplicação deste conservante, a fim de se obter um efeito suficientemente durável durante todo o período de armazenamento, conhecendo-se como ocorre a variação da concentração com o tempo nas várias formas de conservação pela qual o camarão é submetido, não excedendo, todavia, os limites autorizados pelos órgãos legisladores.

9 Considerações finais

O dióxido de enxofre é um aditivo com notáveis qualidades sanitizantes, antioxidantes, antimicrobianas e inibidoras do escurecimento, sendo, o seu emprego, a forma mais utilizada atualmente de conservação do camarão, tanto devido à sua ação sobre as enzimas responsáveis pelas perdas de frescor que o mesmo sofre em seu *post-mortem* quanto devido ao seu baixo custo e fácil acesso. Entretanto, seu uso requer um rígido controle quanto aos níveis de SO₂ residual no músculo do camarão, de forma que não ultrapassem os valores limites estabelecidos pela legislação vigente e, dessa forma, evite-se uma série de consequências negativas tanto para o consumidor quanto para os manipuladores e para meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, L. T. *et al.* Standardization of sodium metabisulfite solution concentrations and immersion time for farmed shrimp *Litopenaeus vannamei*. *Ciência Rural*. n. 45, p. 499-504. 2015.
- ARAÚJO, F. R.; ARAÚJO, Y. M. G. Metabissulfito de sódio e SO₂: Perigo químico oculto para os trabalhadores que realizam a despesca do camarão

- em cativeiro. **Relatório técnico**, Delegacia Regional do Trabalho DRT/CE, 2004, 10p.
- ARAÚJO, F. R.; ARAÚJO, Y. M. G. Prática inadequada: substâncias liberadas na despesca do camarão podem provocar a morte. **Revista Proteção**, p. 114 – 120, setembro, 2011.
- ARMENTIA-ALVAREZ, A.; PEÑA-EGIDO, M. J.; GARCÍA-MORENO, C. S-Sulfonate Determination in Shrimp. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 45, p. 791-796, 1997.
- ATKINSON, D. A.; SIM, T. C.; GRANT, J. A. Sodium metabisulfite and SO₂ release: an under recognized hazard among shrimp fishermen. **Annals of Allergy**, v. 71, p. 563-566, 1993.
- BARBIERI Jr., R. C.; OSTRENSKY, A. N. **Camarões marinhos**: engorda. Viçosa, MG: Aprenda Fácil, 2001. 372p.
- BEHRE, L. M. Sulfite food additives: to ban or not ban? **Dairy, Food and Environmental Sanitation**, Ames, v. 6, n. 9, p. 386-390, 1986.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 1997. p. 119-120.
- BOYD, Claude E. **A Qualidade da Água para Aquicultura de Viveiros**. Recife: ABCC, 2002.
- BRASIL. **Ministério da Saúde**. Conselho Nacional de Saúde. Resolução CNS/MS N.º 04, DE 24 de novembro de 1988. Aditivos intencionais. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/04_cns.pdf>. Acesso em: 22 set. 2013.
- CINTRA, I. H. A. *et al.* Decomposition of trimethylamine oxide related to the use of sulfites in shrimp. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, p. 314-317, 1999.
- EUROPEAN UNION DIRECTIVE. **Regulation (EC) no 1333/2008 of the European Parliament and of the Council**. OJ L 354, 31.12. 2008, p. 16. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:354:0016:0033:en:PDF>>. Acesso em: 23 mar. 2013.
- FAO **Global Aquaculture Production Volume and Value Statistics Database Updated to 2012**, FAO Fisheries and Aquaculture Department, 2014. Disponível em: <<ftp://ftp.fao.org/fi/stat/Overviews/AquacultureStatistics2012.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2014.
- FAVERO, D. M. F.; RIBEIRO, C. S. G.; AQUINO, A. D. Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 18(1), p. 11-20, 2011.
- FIGUEIREDO, M. C. B. *et al.* Impactos ambientais da carcinicultura de águas interiores. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 231-240, 2006.
- GÓES, L. M. N. B. *et al.* Uso do metabissulfito de sódio no controle de microorganismos em camarões marinhos *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931). **Acta Scientiarum Biological Sciences**, v. 28, n. 2, p. 153-157, 2006.
- GOMEZ-GUILLEN, M. C. *et al.* Melanosis inhibition and SO₂ residual levels in shrimps (*Parapanaeus longirostris*) after different sulfite based treatments. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. London, v. 85, p. 1143-1148, 2005.
- GONCALVES, A. *et al.* Quality changes of deepwater pink shrimp (*Parapanaeus longirostris*) packed in modified atmospheres. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 2586–2590, 2003.
- HARDISSON, A. *et al.* Content of sulphite in frozen prawns and shrimps. **Food Control**, Guildford, v. 13, p. 275-279, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713502000221#>>. Acesso em: 15 maio 2014.
- KIM, J.; MARSHALL, M. R.; WEI, C. Polyphenoloxidase. In: N. F. Haard & B. K. Simpsons (Eds.), **Seafood enzymes**. Utilization and influence on post harvest seafood quality. New York: Marcel Decker Inc., p. 271–315, 2000.
- LAURILA, E.; KERVINEN, R.; AHVENAINEN, R. The inhibition of enzymatic browning in minimally processed vegetables and fruits. **Agbiotech News and Information**, Oxon, v. 9, n. 4, p. 53-66, 1998.
- LECLERQ, C *et al.* Dietary intake exposure to sulphites in Italy – analytical determination of sulphite-containing foods and their combination into standard meals for adults and children. **Food Additives and Contaminants**, v. 17, p. 979–989, 2000.
- LECOS, C. W. An order of fries – hold the sulfites. **Dairy Food Sanit.**, Ames, v. 8, n. 10, p. 528 – 531, 1988.
- LIMA, I. M. *et al.* Aplicação do gerenciamento ambiental em um cultivo de camarões com a abordagem nas ferramentas de produção mais limpa. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 55-68, 2008.

LOZANO-DE-GONZALEZ, P. G. *et al.* Enzymatic browning inhibited in fresh and dried apple rings by pineapple juice. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 399-404, 1993.

LUCIEN, H. Processo de despesca do camarão "hoso" (Head on Shell on). **Revista Associação Brasileira de Criadores de Camarão**, Recife, ano 5, n. 1, p. 90-96, mar. 2003.

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

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 265-275, 2006.

MAFART, P. **Ingeniería industrial alimentaria**. v. 2, Rio de Janeiro: Varela, 1994. 292p.

MARCOS, L.; MAQUEDA, N. Guía de Buenas Practicas para La conservación de los crustáceos. Madrid: **Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación**, 2003, 318p.

MARSHALL, M.; OTWELL W. S.; MARTIN, R. E. Influence of washing and cooking on sulfite residuals on treated shrimp. In: Annual tropical and subtropical fisheries technological conference of the americas, 11., 1986, Gainesville. **Proceedings...** Gainesville: [s.n.], 1986. p.15-22.

MARTINEZ-ALVAREZ, O. *et al.* Controlled atmosphere as coadjuvant to chilled storage for prevention of melanosis in shrimps (*Parapenaeus longirostris*). **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 220, n. 2, p. 125-130, 2005.

MARTÍNEZ-ALVAREZ, O. *et al.* Spraying of 4-hexylresorcinol based formulations to prevent enzymatic browning in Norway lobsters (*Nephrops norvegicus*) during chilled storage. **Food Chemistry, Barking**, v. 100, p. 147–155, 2007.

McEVILY, A. J.; IYENGAR, R.; OTWELL, S. Sulfites Alternatives Prevents Shrimp Melanosis. **Food Technology**, Florida, p. 81–86, Sep. 1991.

MENDES, E. S. *et al.* Efeito do metabissulfito de sódio em algumas bactérias de origem marinha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PESCA - CONBEP, 13., 2003, Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro: [s.n.], 2003.

MIDEO, A. F.; MARTINS, D. I. **Toxicologia de alimentos**. São Paulo: Varela, 2000. p.146-147.

MONTERO, M. P; MARTINÉZ-ALVARÉZ, O; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Effectiveness of Onboard Application of 4-Hexylresorcinol in Inhibiting Melanosis in Shrimp (*Parapenaeus longirostris*). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 8, p. 643-647, 2004.

MUNUERA, J. C. *et al.* Análise quantitativa de bissulfito de sódio residual em amostras de camarão colhidas na Baixada Santista, estado de São Paulo, Brasil. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 18, p.116-117, 2004.

OGAWA, M.; MAIA, E. L. **Manual de pesca: ciência e tecnologia do pescado**. São Paulo: Varela, 1999. 423 p.

OGAWA, N.B.P. *et al.* Teor residual de SO₂ em camarões congelados exportados pelo estado do Ceará. **Boletim Técnico e Científico/IBAMA**, v. 3, p. 191-196, 2003.

PERONI, D. G.; BONER, A. L. Sulfite sensitivity. **Clinical and Experimental Allergy**, v. 25, p. 680-681, 1995.

PIZZOFERRATO, L.; QUATRUCCI, E.; DI LULLO, G. Evaluation of an HPLC method for the determination of sulphiting agents in foods. **Food Additives and Contaminants**, v. 7, n. 2, p. 189-95, 1990.

POPOLIM, W. D. ; PENTEADO, M. V. C. . Estimate of dietary exposure to sulphites using Brazilian students as a sample population. **Food Additives and Contaminants**, Basingstoke, v. 22, n.11, p. 1106-1112, 2005.

QUATRUCCI, E.; MASCI, V. Nutritional aspects of food preservatives. **Food Additives and Contaminants**, Basingstoke, v. 9, n. 5, p. 515-525, 1992.

RENWICK, A. G. The use of additional safety or uncertainty factor for nature of toxicity in the estimation of acceptable daily intake and tolerable daily intake values. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Orlando, v. 22, n. 3, p. 250-261, 1995.

RIBERA *et al.* Absence of adverse effects of sodium metabisulphite in manufactured biscuits: results of subacute (28-days) and subchronic (85-days) feeding studies in rats. **Food Additives and Contaminants**, Basingstoke, v. 18, n.2, p. 103-114, 2001.

ROCHA, I. P.; MAIA, E. P. Desenvolvimento tecnológico e perspectivas de crescimento da carcinicultura marinha brasileira. **Aquacultura Brasil**, 1998, v.1, p.213-235, 1998.

SAPERS, G. M. Browning of foods – control by sulfites, antioxidants, and other means. **Food Technology**, v. 47, n. 10, p. 75–84, 1993.

SILVA, R. R. da. Considerações sobre o uso e o mal uso de sais de sulfito em crustáceos. In: SEMINÁRIO SOBRE CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA DE PESCADO, 1988, Santos. **Anais...** Santos: Loyola, 1988. p. 244-259.

SINGH, R. P. ; HELDMAN, D. R. **Introducción a la ingeniería de los alimentos**. Missouri: AVI, 1998. 544p.

TAYLOR, S. L.; BUSH, R. K. Sulfites as food ingredients. **Food Technology**, Chicago, v. 40, n. 6, p. 47-52, 1986.

TAYLOR, S. L.; BUSH, R. K. Sulfites as food ingredients. **Food Technology**, Chicago, v. 39, n. 11, p. 532-536, 1987.

TAYLOR, S. L; HEFLE, S. L. Food allergies and other food sensitivities. **Food Technology**, Chicago, v. 55, n. 9, p. 68-83, 2001.

TIL, H. P.; FERON, V. J. Toxicology of sulphiting agents: animal studies. **Food Additives and Contaminants**, Basingstoke, v. 9, n. 5, p. 587-595, 1992.

TINOCO Jr., I., SAUER K., WANG J.C. **Physical Chemistry: principles and applications in biological sciences**. 3. ed. Prentice-Hall., Inc. 770 p. 1995.

VALENÇA, A. R.; MENDES, G. N. O. Metabissulfito de sódio e seu uso na carcinicultura. **Panorama da Aquicultura**, v. 14, n. 85, p. 57-59. 2004.

VALENÇA, A. R.; MENDES, G. N. O. Metabissulfito de sódio e seu uso na carcinicultura. **Panorama da Aquicultura**, v. 14, n. 85, p. 57-59. 2004.

VALLY, H; THOMPSON, P. J. Role of sulfite additives in wine induced asthma: single dose and cumulative dose studies. **Thorax**, v. 56, n. 10, p. 763-769, 2001.

WEDZICHA, B. L. Chemistry of sulphiting agents in food. **Food Additives and Contaminants**, v. 9, n. 5, p. 449-459, 1992.

ZAMORANO, J. P. *et al.* Characterisation and tissue distribution of polyphenol oxidase of deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*). **Food Chemistry**, v. 112, p. 104-111, 2009.

ZIQIANG *et al.* Blood pressure of rats lowred by súlfur dioxide and its derivatives. **Inhalation Toxicology**, New York, v. 15, n. 9, p. 951-959, 2003.