

(A-11) AVALIAÇÃO DOS METAIS Cd, Hg E Pb EM PEIXES COMERCIALIZADOS EM CANANÉIA, ESTADO DE SÃO PAULO

Fávaro, Deborah I.T.¹, Farias, Luciana A.², Braga, Elizabete S³

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN /CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, São Paulo, 05508-000, defavaro@ipen.br

2 – Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Rua Botucatu, 740, CEP 04023-900, São Paulo, lufarias@yahoo.com.br

3 - Instituto Oceanográfico (LABNUT) – IOUSP, Praça do Oceanográfico, 191 05508-900 São Paulo – SP, edsbraga@usp.br

Palavras-chave: peixes, elementos tóxicos, Cananeia, AAS

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ambiente aquático por metais tóxicos pode ser considerada crítica, devido aos efeitos deletérios, dentro da cadeia alimentar, provocada por alguns desses metais. A tendência dos metais tóxicos em se acumular em tecidos de peixes e sua alta afinidade e interação com um grande número de ligantes e macromoléculas [1], faz destes elementos um dos grupos mais potentes de agentes neurotóxicos. Para JOBLING [2], a toxicidade desses metais decresce na seguinte ordem Hg, Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Al e Co. No entanto, esta seqüência esta sujeita a modificações dependendo das condições físico-químicas do ambiente, que afetam diretamente a especiação química destes elementos, como temperatura, pH e dureza da água [2].

Os metais tóxicos estão entre os contaminantes mais intensamente estudados em ambientes dulcícolas, estuarinos e marinhos estão [3]. Devido à sua toxicidade para os sistemas biológicos e sua persistência no ambiente, os metais são considerados potencialmente perigosos [4,5]. Por possuir um alto teor protéico, além de vários micronutrientes essenciais para a saúde humana, o peixe é um alimento de grande valor nutricional. Porém, ao mesmo tempo em que o pescado é um valioso aliado na nutrição humana, pode ser também um produto de alto risco para a saúde, se estiver contaminado por compostos inorgânicos danosos [6]. O grande risco ocorre quando o pescado é contaminado por algum composto bioacumulável na cadeia alimentar. Contaminantes inorgânicos como metais tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg e Pb) quando em quantidade superior ao limite de ingestão máxima preconizada por órgãos de saúde

pública, são considerados tóxicos ao homem, pois podem causar problemas neurológicos sérios, distúrbios gástricos e muitos outros problemas e sintomas.

2 OBJETIVO

Avaliar os teores dos metais tóxicos (Cd, Hg e Pb) nas espécies de peixes mais consumidas de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo, por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS). As espécies analisadas foram selecionadas por meio de inquérito alimentar e foram elas: Corvina (*Micropogonias furnieri*), Pescada (*Macrodon ancylodon*), Robalo (*Centropomus undecimalis*) e Tainha (*Mugil platanus*).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área do sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape é uma região situada entre as latitudes de 24°40'S e 25°05'S e as longitudes de 47°25'W e 48°10'W. Este local consiste no principal complexo estuarino-lagunar da costa paulista que, somada ao baixo vale do Rio Ribeira de Iguape, forma a maior planície costeira do estado de São Paulo, denominada Planície Costeira de Cananéia-Iguape, perfazendo uma área de cerca de 2500 km².

3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As informações relativas às espécies mais consumidas pela população local foram obtidas em escolas públicas de Cananéia, a partir de um questionário de inquérito alimentar respondido pelos pais de crianças que participaram do projeto “Bioacumulação de Hg em cabelos de crianças” desenvolvido nessa cidade.

As espécies de peixes analisadas foram adquiridas em peixarias locais da cidade de Cananéia e foram elas: Corvina, Pescada, Robalo e Tainha. As amostras foram avaliadas inicialmente, quanto aos indicadores de qualidade e caracteres organolépticos externos (olhos, guelras e escamas). Os exemplares foram identificados e separados por espécie com base na chave de identificação de Menezes & Figueiredo [7].

As amostras de peixes foram pesadas (peso corporal) e medidas para comprimento total e padrão. Os músculos foram retirados e submetidos à secagem em estufa a 45^o até peso constante e, posteriormente, triturados em liquidificador adaptado com

lâminas de titânio para evitar possíveis contaminações. Finalmente as amostras foram homogeneizadas e mantidas em geladeira até a análise química. [8]

3.3 DETERMINAÇÃO DE Hg TOTAL POR CV AAS

Detalhes da metodologia já foram descritos em Curcho et al [9].

3.4 DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb POR ETAAS

Cerca de 400 mg de amostras de pescados e materiais de referência foram pesados diretamente em frascos de TEFLON da SAVILLEX, com capacidade de 25,3 mL. Em seguida, adicionaram-se 4 mL de HNO₃ conc. e 1 mL de H₂O₂ às amostras, e deixados reagir durante toda à noite. No dia seguinte, os frascos foram colocados em bloco digestor da TECNAL e as amostras digeridas, em temperatura de 90°C, por 3 horas (sistema fechado). Após a digestão, os frascos foram resfriados e completou-se o volume com água Milli-Q (25,3 mL). A quantificação do Cd e Pb foi feita no equipamento AAnalyst 800, Perkin Elmer. Todas as condições analíticas utilizadas no presente trabalho (otimização do programa de aquecimento do forno de grafite: temperaturas de atomização e pirólise, patamar, temperaturas de secagens, etc; e otimização do volume de injeção, da amostra e solução estoque dos elementos) foram as mesmas utilizadas no trabalho de Semmler [10].

A avaliação da metodologia, em termos de precisão e exatidão, foi feita por meio da análise de materiais de referência com valores certificados para Cd e Pb. Foram usados os materiais de referência Fish Homogenate (IAEA 407) (Cd-189±4; Pb-120±20 µg kg⁻¹) e Mussel Tissue (SRM 2976,NIST,USA) (Cd-820±120; Pb-1190±180 µg kg⁻¹).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia estabelecida para Cd no presente estudo apresentou uma boa precisão (desvio padrão relativo (DPR) de 2,0 e 3,4%) e exatidão (erro relativo (ER) de 20,1 e 9,1%), respectivamente para os materiais de referência Fish Homogenate e Mussel Tissue. Para o Pb, os valores de DPR foram de 11,7 e 2,1% e ER de 14,2 e 6,1%, respectivamente. A precisão e a exatidão para Hg total estão apresentadas em Curcho et al (2009).

A Tabela 1 apresenta os dados biométricos dos pescados e os resultados obtidos (média, desvio padrão e intervalo de concentração) para Cd, Hg e Pb, nas espécies de

peixes analisados. Os dados biométricos apresentaram variação entre os indivíduos de uma mesma espécie e entre as espécies analisadas. A espécie Corvina (zoobentomórfora) foi a que apresentou as maiores concentrações para os metais Cd e Hg. A espécie Pescada (carnívora) apresentou os maiores valores para Pb e a Tainha (planctívora), as menores concentrações para os 3 elementos. Porém, comparando-se esses resultados com os limites da ANVISA [11], verificou-se que nenhuma das espécies analisadas ultrapassou os limites para os 3 metais.

5 CONCLUSÕES

As metodologias analíticas utilizadas no presente estudo se mostraram adequadas para a determinação de Cd, Hg e Pb em pescados, em baixas concentrações, com boa precisão, exatidão e baixos limites de quantificação. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que as espécies de pescados mais consumidas na cidade de Cananéia, se encontram próprias para consumo com relação a esses metais tóxicos não oferecendo risco para a população. Nenhuma das espécies analisadas ultrapassou os limites da ANVISA para esses metais.

Tabela 1 – Dados biométricos e Resultados (media \pm desvio, intervalo, mediana) em peso úmido ($\mu\text{g kg}^{-1}$), para Cd e Pb por ET AAS e Hg total por CV AAS [9], para todas as espécies analisadas

Espécies	CT \pm dp (mm)	CP \pm dp (mm)	PC \pm dp (g)	Cd	Hg	Pb
Corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>) (n=11)	461 \pm 25 (414-507)	381 \pm 19 (355-422)	1067 \pm 187 (786-1260)	3,6 \pm 2,5 (1,6 – 9,2)	236 \pm 111 (114 – 442)	48 – 57 (2 – 175)
Pescada (<i>Macrodon ancylodon</i>) (n=16)	283 \pm 113 (281-340)	250 \pm 31 (206-275)	291 \pm 85 (204 – 544)	2,0 \pm 1,2 (0,5 -3,9)	42,0 \pm 24,1 (12,3 – 100,3)	94 \pm 121 (13 – 472)
Robalo (<i>Centropomus undecimalis</i>) (n=12)	388 \pm 32 (318-424)	313 \pm 32 (242 – 345)	388 \pm 136 (292 – 505)	1,2 \pm 0,4 (0,8 – 2,1)	48,2 \pm 43,4 (15,4 – 178,0)	19,3 \pm 9,1 (2,3 – 33,9)
Tainha (<i>Mugil platanus</i>) (n=14)	544 \pm 51 (432 – 600)	438 \pm 55 (340 – 481)	1311 \pm 311 (740 – 1705)	1,7 \pm 1,2 (0,4 – 3,9)	9,4 \pm 5,3 (3,3 – 24,6)	15,4 \pm 15,3 (2,0 – 57,0)
Limites (Brasil, 1998)[11]				1000	500 (não carnívoras) 1000 (carnívoras)	2000
Limite Quantificação (peso úmido)				0,2	2,0	1,0

n = número de indivíduos analisados para cada espécie; CT – comprimento total; CP - comprimento padrão, PC – peso corpóreo

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Clarkson, T. W. Effects-general principles underlying the toxic action of metals. In: **Handbook on the Toxicology of Metals** (FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; VOUK, V. B.), 1986.
- [2] Jobling, M. **Environmental biology of fishes** (Fish and. Fisheries Series). London: Chapman & Hall, 1995, 455p.

- [3] Palenzuela, B.; Manganiello, L.; Rios, A. & Valcarcel, M. Monitoring inorganic mercury and methylmercury species with liquid chromatography piezoelectric detection. **Environmental Research Section**, v.511, p.289-94, 2004.
- [4] Kehrig, H.A.; Costa, M.; Moreira, I. & Malm, O. Total and methylmercury in a Brazilian estuary, Rio de Janeiro. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 1018-23, 2002.
- [5] Counter, S.A. & Buchanan, L.H. Mercury exposure in children: a review. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 198, p. 209-30, 2004.
- [6] Mantovani, D. M. B. **Contaminantes inorgânicos na cadeia produtiva do pescado**. IN: I SIMPÓSIO DE CONTROLE DO PESCADO: QUALIDADE E SUSTENTABILIDADE, 2005
- [7] Menezes, N. A. & Figueiredo, J. L., *Manual de peixes marinhos do Sudeste do Brasil*, Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo - Brasil, 1980, 90p.
- [8] Curcho, M.R.S.M. **Avaliação de micro e macroelementos, elementos tóxicos (Cd, Hg e Pb) e ácidos graxos, em peixes disponíveis comercialmente para consumo em Cananéia e Cubatão, estado de São Paulo. 2009**, 204p. Tese (Dissertação de mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
- [9] Curcho, M.R.S.M, Farias, L.A., Baggio, S.R., Fonseca, B.C., Nascimento, S.M., Bortoli, M.C., Braga, E.S., Fávaro, D.I.T., Mercury and methylmercury content, fatty acids profile, and proximate composition of consumed fish in Cananéia, São Paulo, Brazil. **Rev. Inst Adolfo Lutz**, v.68, n.3, p.442-50, 2009.
- [10] Semmler, M.G.C. **Biomonitoração de Hg, Pb e Cd e outros elementos em áreas costeiras do Estado de São Paulo por meio de uso de mexilhão transplantado Perna perna**. São Paulo, 2007, p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.
- [11] Brasil. Portaria nº 695 de 1998 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 mar.1998. Seção 1, nº 60-E, p.5-6.