

## ESTUDO COMPARATIVO DE CONSTITUINTES NUTRICIONAIS E DO TEOR DE MERCÚRIO TOTAL EM PEIXES COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE CANANÉIA, LITORAL DE SÃO PAULO

Soraia M. Nascimento<sup>1</sup>, Luciana A. Farias<sup>1</sup>, Michel R. M. Curcho<sup>1</sup>, Elisabete S. Braga<sup>2</sup>, Deborah I. T. Fávoro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP)  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo - SP  
[soraiamn@hotmail.com](mailto:soraiamn@hotmail.com)

<sup>2</sup>Instituto Oceanográfico (IO - USP) – LABNUT  
Praça do Oceanográfico, 191  
05508-900 São Paulo - SP  
[edsbraga@usp.br](mailto:edsbraga@usp.br)

### RESUMO

Os peixes representam uma alternativa saudável de alimentação, sendo uma importante fonte de proteínas, ácidos graxos essenciais e nutrientes. Porém, há uma grande preocupação em relação ao consumo deste alimento devido à possibilidade de acumulação de contaminantes em seus tecidos, pois os mares e oceanos estão cada vez mais sendo contaminados. Com o objetivo de determinar as concentrações de Hg total e elementos traço (As, Cr e Zn), foram analisadas quatro espécies de peixes disponíveis comercialmente e frequentemente consumidas por moradores de Cananéia. Avaliou-se, num total de 53 amostras, músculos das espécies Corvina (*Micropogonias furnieri*), Pescada (*Macrondon ancyloдон*), Robalo (*Centropomus undecimalis*) e Tainha (*Mugil platanus*), todas adquiridas em peixarias locais. As técnicas analíticas de absorção atômica (CV AAS) e análise por ativação neutrônica (AAN) foram utilizadas para determinar os níveis de Hg total e elementos traço, respectivamente. Os elementos traço apresentaram grande variação de concentração entre indivíduos da mesma espécie, assim como entre as espécies analisadas. A Corvina apresentou níveis de As acima do limite de 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  na maioria dos indivíduos analisados e o Robalo apresentou níveis de Cr excedendo o limite de 0,10  $\text{mg kg}^{-1}$  para alguns indivíduos. Os níveis de Zn ficaram abaixo do limite de 50  $\text{mg kg}^{-1}$  estabelecido pela legislação brasileira para todas as espécies. Os teores de Hg total entre todas as espécies ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela Legislação Brasileira (de 500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para espécies não predadoras e de 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para espécies predadoras).

*Palavras chave:* mercúrio, arsênio, cromo, zinco, contaminação, pescados, Cananéia

## 1. INTRODUÇÃO

O ambiente aquático está exposto a diversos processos de poluição, dada à quantidade de substâncias químicas que ingressam no mesmo. Centenas de substâncias ricas em metais entram nos oceanos através de diversas atividades antrópicas e muitas delas são poluentes efetivas, outras, poluentes potenciais [1]. Os efeitos desses poluentes podem ser letais ou subletais para todos os componentes da biota aquática [2].

Alguns dos elementos incorporados pelo homem possuem propriedades altamente tóxicas mesmo em quantidades extremamente pequenas, como é o caso do mercúrio. Esses elementos afetam acentuadamente o metabolismo de alguns constituintes essenciais, pois competem com esses elementos por ligantes do sistema biológico [3].

O arsênio (As) é tido como uma substância muito perigosa à saúde humana, sendo um elemento amplamente distribuído na biosfera e existindo na natureza numa grande variedade de formas químicas e orgânicas. A introdução do arsênio no meio ambiente, especialmente em sistemas aquáticos, tem fontes de origem natural e antrópica. No Brasil, as fontes naturais de contaminação estão relacionadas às rochas que contêm depósitos auríferos sulfetados, atividades de mineração e refino de minérios [4-7].

A contaminação da água por arsênio tem recebido enorme atenção, pois a principal forma de contaminação do homem é através da ingestão de água ou peixes contaminados por esse elemento. O As pode causar doenças ao homem, como a capacidade de inibir ação enzimática e bloquear a respiração celular, além de causar conjuntivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele, pulmão, fígado, bexiga, rins e cólon, além de gangrena nos membros [4], [6], [7].

O cromo (Cr) é o sétimo elemento mais abundante na Terra [8]. Participa ativamente do metabolismo de carboidratos, principalmente co-atuando com a insulina, melhorando a tolerância à glicose. Além disso, este mineral inibe a enzima hepática hidroximetilglutaril-CoA redutase, diminuindo a concentração plasmática de colesterol [9].

O cromo pode se tornar tóxico quando ingerido em dosagens extremamente elevadas. Os problemas relacionados à intoxicação incluem a ação carcinogênica, dermatoses, ulcerações e perfurações do septo nasal, rinite atrófica e lesões renais [8].

O zinco (Zn) participa como componente ativo ou cofator indispensável para o correto funcionamento de várias enzimas e, por isso, possui papel vital ao metabolismo de lipídeos, proteínas e carboidratos. É um elemento ativo na síntese e no metabolismo de ácidos nucleicos (RNA) e proteínas e desempenha papel importante na ação de hormônios, participa de muitas reações do metabolismo celular e processos fisiológicos. É, portanto, um elemento vital para o bom desenvolvimento e manutenção da saúde de todos os seres vivos [10], [11].

A falta de zinco pode causar uma série de alterações fisiológicas. Num caso de deficiência leve ocorre uma mobilização das reservas funcionais e, com a deficiência agravada, pode ocorrer anorexia, retardo e defeito no crescimento fetal, cicatrização lenta, intolerância à glicose, impotência sexual e atrofia testicular, atraso na maturação esquelética, disfunções imunológicas, entre outras doenças [12], [13].

Em seres humanos, a absorção excessiva do metal pode levar a um quadro de intoxicação, resultando em sintomas como vômitos, diarreia e cólicas, além de sérios problemas no esôfago e estômago. É também corrosivo à pele e a inalação de vapores produzidos nos processos de solda e fabricação de ligas de zinco causa grande irritabilidade e lesões ao sistema respiratório [11], [14].

O mercúrio é um elemento amplamente distribuído na natureza através de fontes poluentes de origem natural ou antrópica [1]. A preocupação com a contaminação por mercúrio em ecossistemas costeiros não é recente. Em 1989, por exemplo, a CETESB divulgou os dados de um estudo intitulado “Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do Rio Cubatão (SP)”. [15]

Nos ecossistemas aquáticos, a forma inorgânica do mercúrio pode ser convertida em metilmercúrio. Na forma de metilmercúrio, o mercúrio atravessa a membrana celular interna e se distribui rapidamente, via corrente sanguínea, para todos os órgãos internos e tecidos, exercendo muitos efeitos nocivos principalmente no sistema nervoso central [16].

As manifestações clínicas da intoxicação por mercúrio podem ser agudas ou crônicas. A aguda normalmente ocorre com pessoas que trabalham com mercúrio e produz um quadro que varia de leve a letal, com vômitos freqüentes, tremores, ataxia, parestesia, paralisia, perda de voz, cegueira, coma e morte. A intoxicação crônica afeta principalmente o SNC e pode ser causada por ingestão contínua de alimentos contaminados por metilmercúrio; provoca parestesia, ataxia, disartria, sensação generalizada de fraqueza, fadiga e incapacidade de concentração, perda de visão e audição, coma e morte [17]. Os efeitos clínicos, porém, não são imediatos e a ocorrência dos sintomas é dose-dependente, sendo condicionada ao teor do contaminante na carne, à quantidade ingerida e à freqüência de ingestão [18], [19].

O mercúrio é particularmente deletério para crianças em idade fetal, pois na forma de metilmercúrio ele ultrapassa facilmente a barreira placentária e oferece efeito tóxico ao feto, com alterações irreversíveis para o mesmo e sem o aparecimento de sintomas na mãe. Sendo assim, o feto é mais sensível a menores concentrações de mercúrio do que os adultos [18]. Os sintomas observados em neonatais e crianças devido à exposição pré-natal são a microcefalia, hiperreflexia, paralisia cerebral, distúrbios mentais, retardamento do desenvolvimento de várias funções psicomotoras, convulsões, cegueira e má-formação interna e externa dos ouvidos [17], [18].

O pescado é uma importante fonte de proteína animal, micronutrientes, ácidos graxos essenciais e vitaminas A e D, além de ser um alimento de fácil digestão. Em todo o mundo, o consumo de peixe tem se tornado um hábito, como alternativa saudável a outras carnes [19]. Contudo, como citado anteriormente, o peixe tem sido apontado também como a principal via de intoxicação do ser humano por mercúrio e outros elementos tóxicos. Consequentemente, o conhecimento da concentração, transporte e dinâmica dos elementos químicos em ecossistemas aquáticos, não somente do ponto de vista da relação consumo de peixe e bioacumulação em seres humanos, mas também com relação a um mesmo ecossistema, é muito importante. A partir dos resultados obtidos será possível avaliar tanto o impacto potencial em humanos quanto para a vida aquática.

O presente estudo teve por objetivo avaliar as concentrações de Hg total e dos elementos traço As, Cr e Zn, em quatro espécies de peixes freqüentemente consumidas por moradores de Cananéia. Os músculos das espécies Corvina (*Micropogonias furnieri*), Pescada (*Macrodon ancylodon*), Robalo (*Centropomus undecimalis*) e Tainha (*Mugil platanus*),

foram avaliados. Utilizaram-se as técnicas analíticas de absorção atômica (CV AAS) para a determinação de Hg total e de análise por ativação neutrônica (AAN), para os elementos traço.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. 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 km<sup>2</sup> [20]. A Figura 1 mostra a região estuarino-lagunar de Cananéia:

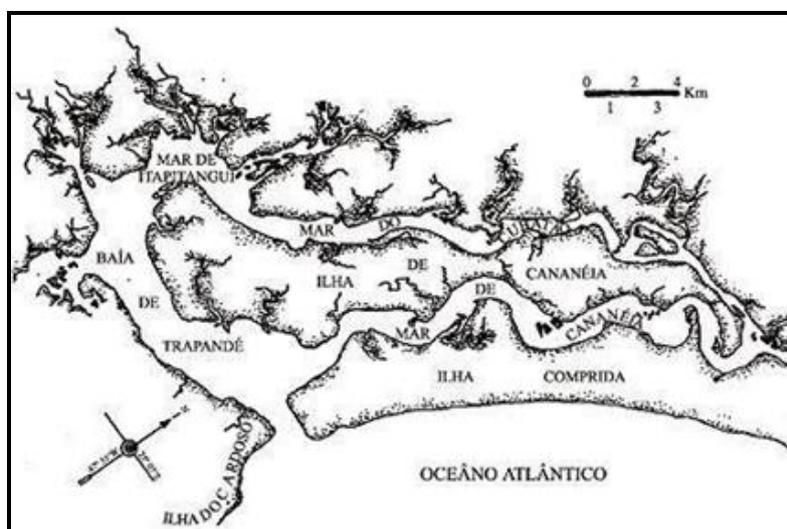


Figura 1 - Complexo estuarino-lagunar de Cananéia

Este sistema é composto por 4 corpos d'água lagunares e duas desembocaduras principais, sendo separado do oceano pela Ilha Comprida. Esses canais ocupam uma área de 115 km<sup>2</sup> de superfície [20].

O sistema Cananéia-Iguape recebe parte da drenagem do rio Ribeira de Iguape, maior rio paulista que flui diretamente para o Oceano Atlântico. Este rio representa o maior curso fluvial de todo o litoral paulista, drenando uma bacia hidrográfica de 23.350 km<sup>2</sup>. Desde meados do século XIX, com a construção do Canal do Valo Grande, cerca de 70% do seu fluxo principal foi desviado para o Mar Pequeno, descarregando grande parte de seu material nas águas lagunares. O rio Ribeira de Iguape tornou-se, desde então, o maior contribuinte de sedimentos e nutrientes para o sistema, principalmente em sua porção central e norte [20].

Em toda a área da cidade de Cananéia a distribuição de água é precária e sem tratamento e a rede de esgotos é insuficiente. O material é despejado *in natura* nos rios ou diretamente no mar. Contudo, a qualidade das águas dessa porção do litoral paulista ainda é considerada boa, mantida principalmente pela pequena população residente e pela incipiente atividade turística desenvolvida nos municípios. A atividade industrial não é significativa [21].

## 2.2. Amostragem e preparação das amostras

As espécies de peixes analisadas neste estudo foram adquiridas em peixarias locais da cidade de Cananéia e estão entre as mais consumidas pela população local. São elas: Corvina (*Micropogonias furnieri*), Pescada (*Macrodon ancylodon*), Robalo (*Centropomus undecimalis*) e Tainha (*Mugil platanus*).

As amostras de peixes foram devidamente armazenadas em caixas térmicas para que permanecessem conservadas até o momento da abertura. Os exemplares foram identificados e separados por espécie com base na chave de identificação de Menezes & Figueiredo (1980) [22], assessorado por biólogo especialista.

As amostras foram pesadas (peso total e peso corporal) e medidas para comprimento total e comprimento parcial. Os músculos foram retirados e submetidos à secagem em estufa a 45<sup>o</sup> 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.

## 2.3. Determinação de Hg total - (CV AAS)

Para a determinação da concentração de mercúrio foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS), que requer um prévio processo de digestão das amostras. Para isto, foram pesados cerca de 0,3 a 0,5 g de cada uma das amostras e de materiais de referência, que serviram para validar a metodologia em termos de precisão e exatidão. Essa pesagem foi feita diretamente em frascos de Teflon com capacidade de 50 mL. A cada amostra pesada foram adicionados 8 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado e 4 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado, ambos P.A. da Merck, que foram deixados em repouso para reagir com as amostras durante toda a noite.

No dia seguinte, os frascos foram colocados num bloco digestor em sistema fechado numa temperatura de 90°C durante três horas. Após esse processo, os frascos foram deixados esfriar a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 500 µL de solução de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 10% (m/v), para a estabilização do Hg. O volume do frasco foi completado até a marca de 50 mL com o uso de água deionizada Milli-Q.

A leitura das amostras foi feita no equipamento FIMS (Flow Injection Mercury System) da Perkin Elmer. Neste equipamento, os compostos de mercúrio são convertidos a íons Hg<sup>+2</sup> com a mistura fortemente ácida de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Posteriormente, o Hg<sup>+2</sup> é reduzido a Hg<sup>0</sup> através de uso de cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>). A redução é feita num sistema fechado, usando argônio como gás de arraste, que borbulha na solução. Os átomos de mercúrio são transportados para a cela de absorção, que é colocada no percurso óptico do espectrômetro de absorção atômica. A quantidade de energia absorvida é proporcional a quantidade do elemento de interesse na amostra. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica.

## 2.4. Determinação de elementos traço – (AAN)

Para a quantificação dos elementos traço (As, Cr e Zn) foi utilizada a técnica de análise por ativação neutrônica (AAN).

#### **2.4.1 Preparação dos padrões sintéticos**

A partir de soluções padrão de elementos adquiridas da *Spex Certiprep USA* foram preparadas soluções simples ou mistas. Pipetou-se 50µL de cada uma das soluções padrão codificadas (elementos) em tiras de papel-filtro *Whatman N°40* de dimensões 1,5 cm x 1,5 cm. Posteriormente estas tiras foram colocadas em invólucros de polietileno e selados. As massas utilizadas nos padrões pipetados foram as seguintes: As – 2,4 µg, Cr – 9,7 µg e Zn – 10 µg.

#### **2.4.2 Preparação e Irradiação das amostras**

Cerca de 200 mg de cada amostra (duplicata) e dos materiais de referência certificados pesados em invólucros de polietileno, foram irradiados juntamente com os padrões sintéticos dos elementos de interesse, no reator nuclear IEA-R1. Para a irradiação, cada uma das amostras, materiais de referência e padrões sintéticos colocados em invólucros de polietileno foram envoltos em folhas de alumínio. O conjunto contendo amostras, materiais de referência e padrões foram irradiados num dispositivo de alumínio chamado de “coelho”. O tempo de irradiação foi de 8 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de cerca de  $1 \text{ a } 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Após cerca de 7 dias de decaimento, as amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram separados e montados em suportes para a realização das contagens.

#### **2.4.3 Espectrometria gama**

As medidas das atividades gama dos radioisótopos formados foram feitas usando um detector semicondutor de Ge hiperpuro da marca EG&G ORTEC, ligado a um microcomputador e sistema eletrônico associado. Foram feitas duas séries de contagens: a primeira, 7 dias após a irradiação e a segunda contagem, após 20 dias. O tempo de contagem foi de 3000 segundos para amostras e materiais de referência na 1ª contagem. Na 2ª contagem, foram usados os tempos de 30000s para materiais de referência, de 50000 segundos para as amostras e de cerca de 1200 segundos para os padrões pipetados em ambas as séries de contagens. A identificação dos radioisótopos formados foi feita pela meia-vida e energia dos raios gama. Na primeira contagem foi quantificado o radioisótopo  $^{76}\text{As}$  e na segunda contagem, os radioisótopos  $^{51}\text{Cr}$  e  $^{65}\text{Zn}$ . As concentrações dos elementos foram calculadas utilizando-se o método de análise por ativação - método comparativo.

#### **2.4.4 Validação de metodologia de AAN**

A validação da metodologia de AAN, em termos de precisão e exatidão, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência Oyster Tissue (NIST, SRM 1566<sup>b</sup>), Dogfish Muscle (NRCC, Canadá) e Peach Leaves (NIST, SRM 1647).

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Análise dos materiais de referência**

A validação da metodologia de CV AAS foi feita pela análise dos materiais de referência Dogfish Muscle - NRCC (DORM-1) e Dogfish Liver (DOLT-1), que possuem valores

certificados para Hg total. A avaliação mostrou desvios padrões relativos de 1,1 e 3,4%, e erros relativos de 7,4 e 7,6%, comprovando-se a precisão e a exatidão, respectivamente. A partir desses dados concluiu-se que as condições de análise e o método foram adequados.

A exatidão e a precisão do método de análise por ativação neutrônica (AAN) foram verificadas por meio da análise dos materiais de referência Oyster Tissue - NIST SRM 1566<sup>b</sup> (OT), Dogfish Muscle - NRCC (DORM - 1) e Peach Leaves - NIST SRM 1647 (PL). Os resultados para o elemento As, apresentaram valores de desvios padrão relativos de 10,1 a 11,7% e erros relativos de 3,2 a 3,8%. Para o elemento Cr, os desvios variaram de 7,1 a 13,3 e erro relativo de 7,1%. Para o Zn, os desvios variaram de 6,3 a 12,3% e erros relativos de 3,3 a 5,5 %. Portanto, os resultados das análises dos materiais de referência mostraram valores de desvios padrões relativos e erros relativos baixos. Isso indica, respectivamente, uma boa precisão e exatidão do método de AAN para a determinação dos elementos traço.

### 3.2. Análise de mercúrio total

Os resultados obtidos na determinação de Hg total nas amostras podem ser observados na Tabela 1.

Peixes de regiões costeiras de áreas não poluídas (com nenhuma contaminação efetiva com Hg) normalmente apresentam níveis de Hg em torno de 0,15 mg kg<sup>-1</sup>. Em áreas contaminadas estes níveis podem alcançar teores de 2 mg kg<sup>-1</sup> ou mais e espécies bentônicas podem atingir valores em torno de 10 a 20 mg kg<sup>-1</sup>, os quais já são considerados letais para peixes [23]. No presente estudo foram obtidos níveis de Hg total que variaram de 6 a 2008 µg kg<sup>-1</sup> em peso seco e 2 a 456 µg kg<sup>-1</sup> em peso úmido.

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a espécie *Micropogonias furnieri* (Corvina) foi a que apresentou maiores concentrações de mercúrio (516 a 2008 µg kg<sup>-1</sup>, peso seco e 114 a 442 µg kg<sup>-1</sup>, peso úmido). Isso pode ser explicado pelo fato de que essa espécie costuma viver ao nível do substrato, justamente onde podemos encontrar maiores teores de mercúrio [24], e também pode se alimentar de pequenos peixes e crustáceos, fato que também contribui para uma maior exposição ao elemento [24].

Por outro lado, a espécie que apresentou menores concentrações de mercúrio foi a *Mugil platanus* (Tainha) (6 a 98 µg kg<sup>-1</sup>, peso seco e 1,5 a 24,5 µg kg<sup>-1</sup>, peso úmido). Fato que pode ser explicado pelo hábito alimentar onívoro, com preferência pelo consumo de algas, apresentado por esta espécie [24].

A Legislação Brasileira [25] estabelece uma tolerância máxima de 0,5 mg Kg<sup>-1</sup> (mg de mercúrio por Kg de peixe) para espécies não predadoras, e 1,0 mg Kg<sup>-1</sup> para espécies predadoras (peso úmido) [26]. Com base nesses dados, verificou-se que a maioria das amostras se encontra abaixo do limite da legislação, ou seja, dos 53 indivíduos analisados apenas quatro deles apresentaram resultados fora dos padrões estabelecidos pela Legislação Brasileira [25]. Estes resultados indicam que a população consumidora destes peixes em Cananéia não está exposta a níveis alarmantes do contaminante Hg, não sendo possível correlacionar possíveis contaminações por meio da dieta.

**Tabela 1: Resultados de mercúrio total ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) por CV AAS, peso seco e peso úmido, para as espécies de Cananéia**

<b>Hg total (<math>\mu\text{g kg}^{-1}</math>)</b>											
<b>Amostra</b>	<b>Peso úmido</b>	<b>Peso seco <math>\pm</math> dp</b>	<b>Amostra</b>	<b>Peso úmido</b>	<b>Peso seco <math>\pm</math> dp</b>	<b>Amostra</b>	<b>Peso úmido</b>	<b>Peso seco <math>\pm</math> dp</b>	<b>Amostra</b>	<b>Peso úmido</b>	<b>Peso seco <math>\pm</math> dp</b>
CC01	114	516 $\pm$ 37	PC01	43	194 $\pm$ 10	RC01	15	61 $\pm$ 0,9	TC01	5	21 $\pm$ 5
CC02	442	2008 $\pm$ 6	PC02	31	142 $\pm$ 0,1	RC02	34	134 $\pm$ 4	TC02	3	13 $\pm$ 2
CC03	316	1435 $\pm$ 4	PC03	56	255 $\pm$ 2	RC03	30	119 $\pm$ 2	TC03	8	32 $\pm$ 0,5
CC04	159	723 $\pm$ 7	PC04	36	163 $\pm$ 1	RC04	41	163 $\pm$ 0,9	TC04	2	6 $\pm$ 0,3
CC05	203	924 $\pm$ 1	PC05	53	243 $\pm$ 8	RC05	42	169 $\pm$ 6	TC05	8	32 $\pm$ 1
CC06	179	812 $\pm$ 2	PC06	36	165 $\pm$ 0,1	RC06	25	101 $\pm$ 4	TC06	8	32 $\pm$ 1
CC07	160	727 $\pm$ 1	PC07	72	325 $\pm$ 1	RC07	31	122 $\pm$ 1	TC07	8	32 $\pm$ 0,9
CC08	404	1836 $\pm$ 2	PC08	48	220 $\pm$ 2	RC08	29	116 $\pm$ 2	TC08	8	33 $\pm$ 1
CC09	175	796 $\pm$ 4	PC09	100	456 $\pm$ 2	RC09	51	202 $\pm$ 0,9	TC09	2	9 $\pm$ 0,6
CC10	293	1334 $\pm$ 2	PC10	22	101 $\pm$ 8	RC10	31	124 $\pm$ 7	TC10	11	45 $\pm$ 1
CC11	147	667 $\pm$ 22	PC11	16	74 $\pm$ 7	RC11	178	712 $\pm$ 3	TC11	8	30 $\pm$ 1
			PC12	12	56 $\pm$ 5	RC12	73	290 $\pm$ 1	TC12	8	31 $\pm$ 2
			PC13	65	294 $\pm$ 20				TC13	25	98 $\pm$ 0,4
			PC14	49	224 $\pm$ 16				TC14	12	49 $\pm$ 0,2
			PC15	16	74 $\pm$ 5						
			PC16	16	71 $\pm$ 5						
<b>Media</b>	<b>236</b>	<b>1071</b>		<b>42</b>	<b>191</b>		<b>48</b>	<b>193</b>		<b>8,3</b>	<b>33</b>
<b>Mediana</b>	<b>179</b>	<b>812</b>		<b>39</b>	<b>180</b>		<b>32</b>	<b>129</b>		<b>8,0</b>	<b>32</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>111</b>	<b>504</b>		<b>24</b>	<b>109</b>		<b>43</b>	<b>173</b>		<b>5,6</b>	<b>22,3</b>
<b>Mín.</b>	<b>114</b>	<b>516</b>		<b>12</b>	<b>56</b>		<b>15</b>	<b>61</b>		<b>1,5</b>	<b>6,0</b>
<b>Máx.</b>	<b>442</b>	<b>2008</b>		<b>100</b>	<b>456</b>		<b>178</b>	<b>712</b>		<b>24,5</b>	<b>98,0</b>

CC - Corvina Cananéia, PC - Pescada Cananéia, RC - Robalo Cananéia, TC - Tainha Cananéia; dp - desvio padrão

### 3.3. Resultados de As, Cr e Zn por AAN

Os resultados obtidos nas determinações de As, Cr e Zn nas amostras de peixes estão apresentados nas Tabelas 2, 3, 4 e 5.

Os resultados por AAN foram obtidos na base seca e posteriormente, transformados na base úmida para comparação com os dados da Legislação Brasileira [25]. Para tal, foram utilizados os dados de % de umidade determinados para todos os indivíduos, de cada uma das espécies analisadas, utilizando-se o valor médio para cada espécie, a saber: Corvina - 78  $\pm$  2 %, Pescada - 78  $\pm$  5 %, Robalo - 75  $\pm$  6% e Tainha - 75  $\pm$  3 %.

Com relação ao As, os resultados variaram bastante entre as espécies e também entre as amostras. Os resultados, em peso úmido, variaram para Corvina (362 a 6674  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), Pescada (536 a 2537  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), Robalo (28 a 764  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) e Tainha (280 a 1144  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). Os valores ficaram entre 28 e 6674  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Algumas amostras de Corvina e Pescada apresentaram níveis acima do limite estabelecido pela Legislação Brasileira (1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) [25]. Provavelmente, essas concentrações elevadas se devem ao fato de o estuário de Cananéia, assim como qualquer outro estuário, receber efluentes do continente que podem conter pesticidas, herbicidas, fertilizantes ou desfolhantes, produtos que contêm o arsênio em sua composição.

As concentrações de Cr se apresentaram similares entre as espécies, variando, em peso úmido, de 0,02 a 0,15  $\text{mg kg}^{-1}$  para a Corvina; 0,02 a 0,24  $\text{mg kg}^{-1}$  para a Pescada; 0,03 a 0,36  $\text{mg kg}^{-1}$  para o Robalo; e 0,03 e 0,23  $\text{mg kg}^{-1}$  para a Tainha. Do total de 53 amostras, 15 ficaram acima dos limites estabelecidos pela Legislação Brasileira (0,10  $\text{mg kg}^{-1}$ ) [25]. Possivelmente, isso aconteceu por causa da poluição lançada ao mar, pois a cidade de Cananéia não possui saneamento básico eficiente, e o lixo também pode ser uma fonte de contaminação por cromo.

O Zn apresentou valores de concentração similares entre todas as espécies, com valores abaixo do limite estabelecido pela Legislação Brasileira (50  $\text{mg kg}^{-1}$ ) [25]. Os valores de concentração ficaram entre 2,5 e 3,3  $\text{mg kg}^{-1}$  para Corvina; 2,4 e 3,6  $\text{mg kg}^{-1}$  para Pescada; 1,8 e 5,1  $\text{mg kg}^{-1}$  para Robalo e 2,6 e 3,8  $\text{mg kg}^{-1}$ , para a Tainha.

**Tabela 2: Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das análises da espécie Pescada de Cananéia (PC) por AAN, em peso seco e úmido**

	As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Cr		Zn	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido
PC01	4654	1024	0,40	0,09	14,0	3,1
PC02	7803	1717	0,24	0,05	15,9	3,5
PC03	3817	840	0,25	0,05	13,5	3,0
PC04	3355	738	0,12	0,03	13,9	3,1
PC05	3640	801	0,73	0,16	12,9	2,8
PC06	6897	1517	0,99	0,22	12,0	2,6
PC07	11533	2537	1,08	0,24	16,2	3,6
PC08	6404	1409	0,19	0,04	13,3	2,9
PC09	3823	841	0,28	0,06	16,6	3,6
PC10	3466	762	0,36	0,08	15,5	3,4
PC11	6335	1394	0,12	0,03	15,2	3,4
PC12	3786	833	0,13	0,03	15,3	3,4
PC13	3657	804	0,15	0,03	12,8	2,8
PC14	5760	1267	0,25	0,05	10,8	2,4
PC15	2437	536	0,09	0,02	13,1	2,9
PC16	2848	626	0,26	0,06	13,4	3,0
<b>Média</b>	<b>5013</b>	<b>1103</b>	<b>0,35</b>	<b>0,08</b>	<b>14,0</b>	<b>3,1</b>
Desv. pad.	2349	517	0,31	0,07	1,6	0,4
Mín.	2437	536	0,09	0,02	10,8	2,4
Máx.	11533	2537	1,08	0,24	16,6	3,6
<b>Limites (Legislação)</b>	1000		0,10		50	

**Tabela 3: Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das análises da espécie Corvina de Cananéia (CC) por AAN, em peso seco e úmido**

	As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Cr		Zn	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido
CC01	5033	1107	0,10	0,02	12,0	2,6
CC02	30336	6674	0,69	0,15	13,7	3,0
CC03	4240	933	0,27	0,06	15,2	3,3
CC04	13325	2931	0,19	0,04	12,6	2,8
CC05	8681	1910	0,14	0,03	12,3	2,7
CC06	11520	2534	0,08	0,02	15,0	3,3
CC07	3271	720	n.d.	-	12,0	2,6
CC08	4357	958	n.d.	-	12,8	2,8
CC09	2055	452	0,56	0,12	11,5	2,5
CC10	7989	1757	0,67	0,15	15,1	3,3
CC11	1644	362	0,46	0,10	12,3	2,7
<b>Média</b>	<b>8404</b>	<b>1849</b>	<b>0,35</b>	<b>0,08</b>	<b>13,1</b>	<b>2,9</b>
Desv. pad.	8201	1804	0,25	0,05	1,4	0,3
Mín.	1644	362	0,08	0,02	11,5	2,5
Máx.	30336	6674	0,69	0,15	15,2	3,3
<b>Limites (Legislação)</b>	1000		0,10		50	

n. d. - não determinado

**Tabela 4: Resultados (mg kg<sup>-1</sup>) das análises da espécie Robalo de Cananéia (RC) por AAN, em peso seco e úmido**

	As (µg kg <sup>-1</sup> )		Cr		Zn	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido
RC01	169	42	1,45	0,36	20,5	5,1
RC02	319	80	0,99	0,25	16,6	4,2
RC03	454	113	0,92	0,23	16,8	4,2
RC04	n.d.	-	0,96	0,24	16,3	4,1
RC05	394	98	0,27	0,07	16,1	4,0
RC06	236	59	0,24	-	17,7	4,4
RC07	457	114	n.d.	-	7,1	1,8
RC08	515	129	0,61	0,15	14,5	3,6
RC09	613	153	n.d.	-	14,8	3,7
RC10	112	28	n.d.	-	10,5	2,6
RC11	3058	764	0,13	0,03	16,2	4,0
RC12	2636	659	0,11	0,03	14,1	3,5
<b>Média</b>	<b>815</b>	<b>204</b>	<b>0,63</b>	<b>0,17</b>	<b>15,1</b>	<b>3,8</b>
<b>Desv. pad.</b>	1020	255	0,48	0,12	3,5	0,9
<b>Mín.</b>	112	28	0,11	0,03	7,1	1,8
<b>Máx.</b>	3058	764	1,45	0,36	20,5	5,1
<b>Limites (Legislação)</b>	1000		0,10		50	

n. d. - não determinado

**Tabela 5: Resultados (mg kg<sup>-1</sup>) das análises da espécie Tainha de Cananéia (TC) por AAN, em peso seco e úmido**

	As (µg kg <sup>-1</sup> )		Cr		Zn	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido
TC01	1265	316	0,10	0,03	11,6	2,9
TC02	1149	287	0,66	0,16	12,3	3,1
TC03	1275	319	0,27	0,07	10,9	2,7
TC04	1535	384	0,21	0,05	11,6	2,9
TC05	1118	280	0,51	0,13	10,6	2,6
TC06	1470	368	0,33	0,08	12,3	3,1
TC07	1308	327	0,16	0,04	13,6	3,4
TC08	1541	385	0,92	0,23	15,1	3,8
TC09	2914	728	0,61	0,15	12,6	3,2
TC10	2316	579	0,38	0,09	13,8	3,5
TC11	3343	836	0,15	0,04	14,1	3,5
TC12	4575	1144	0,16	0,04	14,1	3,5
TC13	3515	879	0,19	0,05	12,4	3,1
TC14	2886	722	0,16	0,04	11,9	3,0
<b>Média</b>	<b>2158</b>	<b>539</b>	<b>0,34</b>	<b>0,09</b>	<b>12,6</b>	<b>3,2</b>
<b>Desv. pad.</b>	1104	276	0,24	0,06	1,3	0,3
<b>Mín.</b>	1118	280	0,10	0,03	10,6	2,6
<b>Máx.</b>	4575	1144	0,92	0,23	15,1	3,8
<b>Limites (Legislação)</b>	1000		0,10		50	

#### 4. CONCLUSÃO

Após a análise dos resultados, é possível afirmar que as espécies de peixes avaliadas neste estudo não apresentam concentrações elevadas de mercúrio, não excedendo ambos os limites da legislação brasileira [25] para peixes carnívoros e não carnívoros. Sendo assim, não representam qualquer perigo de contaminação para a população consumidora. Também é possível afirmar que esse resultado indica que o estuário de Cananéia ainda se encontra livre de contaminação por mercúrio, possuindo boa qualidade de água.

Como já era esperado, as espécies carnívoras, *Micropogonias furnieri* (Corvina) e *Macrodon ancylodon* (Pescada), apresentaram concentrações de mercúrio total maiores em relação às espécies que possuem outros hábitos alimentares. Porém, a maioria dos resultados ficou dentro do limite estabelecido por Lei e o consumo destes peixes não representa risco de contaminação. Sendo assim, não é possível correlacionar casos de contaminação mercurial na região de Cananéia com o consumo das espécies estudadas.

O Robalo foi a espécie que apresentou níveis mais elevados de cromo e zinco e a Corvina, as concentrações mais elevadas de arsênio.

O único elemento analisado que merece maior atenção é o arsênio, que tem alto potencial de toxicidade e apresentou níveis bastante elevados (acima do limite) em 13 dos 27 indivíduos

analisados das espécies Corvina e Pescada. Como citado anteriormente, essa contaminação provavelmente ocorreu pelo fato de o estuário de Cananéia receber efluentes advindos do continente que podem conter pesticidas, herbicidas, fertilizantes ou desfolhantes, produtos que contêm o arsênio em sua composição.

Por fim, é possível concluir que os peixes comercializados na cidade possuem baixa concentração de mercúrio, representando uma alternativa saudável de alimentação para a população local.

## REFERÊNCIAS

1. Sellanes, A. G.; Mársico, E. T.; Santos, N. N.; São Clemente, S. C.; Oliveira, G. A. & Monteiro, A. B. S., “Mercúrio em peixes marinhos”, *Acta Scientiae Veterinariae*, **30**, pp. 107 - 112 (2002).
2. Silva, F. B. D., Avaliação de risco à saúde humana na ingestão de peixes contaminados com metais em Barra Mansa - RJ. *XIII Jornada de Iniciação Científica - CETEM*, Rio de Janeiro, 7p (2005).
3. Campos, M. S.; Sarkis, J. E. S.; Muller, R. C. S.; Brabo, E. S. & Santos, E. O., “Correlation between mercury and selenium concentrations in Indian hair from Rondônia State, Amazon region, Brazil”, *The Science of the Total Environment*, **287**, pp. 155 - 161 (2002).
4. Barra, C. M.; Santelli, R. E.; Abrão, J. J. & Guardia, M., “Especiação do arsênio - uma revisão”, *Química Nova*, **23**, pp. 58 - 70 (2000).
5. Campos, M. L.; Guilherme, L. R. G.; Visioli, E.; Antunes, A. S.; Curi, N.; Marques, J. J. & Silva, M. L. N., “Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros”, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **41**, pp. 457 - 460 (2006).
6. Guimarães, F. P.; Gomes, C. Q.; Magalhães, A. B. S.; Freitas, T. V.; Oliveira, J. A. & Aguiar, R., “Estudos laboratoriais de acúmulo e toxicidade de arsênio em *Eichhornia crassipes* e *Salvinia auriculata*”, *Revista Brasileira de Toxicologia*, **1**, pp. 109 - 113 (2006).
7. Pataca, L. C. M.; Bortoleto, G. G. & Bueno, M. I. M. S., “Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por energia dispersiva”, *Química Nova*, **28**, pp. 579 - 582 (2005).
8. Silva, C. S. & Pedrozo, M. F. M., *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos*, Centro de recursos ambientais - CRA, Salvador - Brasil, 100p (2001).
9. Gomes, M. R.; Rogero, M. M. & Tirapegui, J., “Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico”, *Revista Brasileira de Medicina do Esporte*, **11**, pp. 262 - 266 (2005).
10. Hisano, H.; Barros, M. M. & Pezzato, L. E., “Levedura e zinco como pró-nutrientes em rações para Tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticu*): aspectos hematológicos”, *Boletim do Instituto de Pesca*, **33**, pp. 35 - 42 (2007).
11. Jesus, S. C., “Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaïsse”, *Tese para obtenção do título “Magister Scientiae” na área de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa - UFV*, Minas Gerais, 90p (2004).

12. Fávaro, R. M. D. & Vannucchi, H., “Níveis plasmáticos de zinco e antropometria de crianças da periferia de centro urbano no Brasil”, *Revista de Saúde Pública*, **24**, pp. 5 - 10 (1990).
13. Mafra, D. & Cozzolino, S. M. F., “Importância do zinco na nutrição humana”. *Revista de Nutrição*, **17**, pp. 79 - 87 (2004).
14. Duarte, R. P. S. & Pasqual, A., “Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos”, *Energia na agricultura*, **15**, pp. 46 - 58 (2000).
15. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico Ambiental, “*Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do Rio Cubatão (SP)*”, São Paulo, 28p (1989).
16. Boening, D. W., “Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review”, *Chemosphere*, **40**, pp. 1335 - 1351 (2000).
17. Yallouz, A. V.; Campos, R. C. & Louzada, A., “Níveis de mercúrio em atum sólido enlatado comercializado na cidade do Rio de Janeiro”. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **21**, pp. 1 - 4 (2001).
18. Boischio, A. A. P. & Barbosa, A., “Exposição ao mercúrio orgânico em populações ribeirinhas do Alto Madeira, Rondônia, 1991: resultados preliminares”, *Cadernos de Saúde Pública*, **9**, pp. 155 - 160 (1993).
19. Morgano, M. A.; Perez, A. C. A.; Milani, R. F.; Mantovani, M. B.; Neiva, C. R. P.; Furlan, E. F.; Tomita, R. Y.; Lopes, R. G. & Netos, M. J. L., “Mercúrio total em pescados da cadeia produtiva da baixada santista, São Paulo, Brasil”, *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, **66**, pp. 164 - 171 (2007).
20. Freitas, R. C.; Barcellos, R. L.; Pisetta, M.; Rodrigues, M. & Furtado, V. V., O canal do Valo Grande e o assoreamento no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, *III Simpósio Brasileiro de Oceanografia*, São Paulo, 14p (2006).
21. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico Ambiental, “*Programa de controle de poluição e programa de assistência técnica do sistema estuarino de Santos e São Vicente*”, São Paulo, 141p (2001).
22. 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, 90p (1980).
23. Malm, O.; Branches, F. J. P.; Akagi, H.; Castro, M.; Pfeiffer, W. C.; Harada, M.; Bastos, W. R. & Kato, H., “Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil”, *Science of the Total Environment*, **175**, pp. 141 - 150 (1995).
24. Kasper, D.; Botaro, D.; Palermo, E. F. & Malm, O., “Mercúrio em peixes - fontes e contaminação”, *Oecologia Brasiliensis*, **11**, pp. 228 - 239 (2007).
25. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Legislação Brasileira, Portaria nº 685 (1998).
26. Morgano, M. A.; Gomes, P. C.; Mantovani, D. M. B.; Perrone, A. A. M. & Santos, T. F., “Níveis de mercúrio total em peixes de água doce de pisciculturas paulistas”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **25**, pp. 250 - 253 (2005).