INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**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**

MICHEL RODRIGUES DA SILVA MORALES CURCHO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro

São Paulo

2009

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**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**

MICHEL RODRIGUES DA SILVA MORALES CURCHO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro

São Paulo

2009

OFEREÇO

*Aos meus pais Mário e Elza e minhas irmãs Michelle e Monique, tudo que eu tenho na
minha vida.*

À minha canária madrinha Rosana, mulher de muita força.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, meu Pai que não me abandona, me dá forças para prosseguir nesta aventura, que é a Vida.

À Profa. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro, minha orientadora, pelos ensinamentos, amizade, carinho, paciência, compreensão em momentos de imaturidade e fraqueza.

À Dra. Luciana Aparecida Farias, por estar sempre presente em todas as etapas do trabalho, colaborando de forma decisiva para concretização do mesmo e as alunas de IC, Bárbara C. Fonseca e Soraia M. Nascimento, pelo auxílio nas análises por AAN.

À Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo pela parceria neste projeto, fornecendo material e pessoal para a pesquisa.

À Dra. Juliana de Souza Azevedo, pelo auxílio na identificação das espécies e biometria das mesmas, e também na discussão dos resultados finais obtidos, também pela amizade e convívio em momentos bons e difíceis desta trajetória, uma pessoa que me ajudou com seus conselhos, te admiro pela profissional que você é e pelo amor à pesquisa fazendo ciência apolítica e funcional.

Aos amigos do IOUSP, aluno Leonardo Shintio Kuniyosh e o técnico de laboratório Vitor Gonzalez Chionizzi, que me ajudaram na coleta e identificação das espécies.

À Profa. Dra. Silvia Maria Cozzolino, do Laboratório de Alimentos e Nutrição Experimental da FCF-USP, e seu técnico de laboratório Alexandre, que realizou a análise de composição centesimal das amostras.

À Ms. Maritsa Carla de Bortoli, pelo auxílio na discussão dos resultados de composição centesimal.

À Dra Sueli Regina Baggio do Instituto de Tecnologia de Alimentos (Campinas), pela análise de ácidos graxos no Laboratório do Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos.

À Dra. Vera Akiko Maihara, pela amizade, carinho e pelas sugestões e esclarecimentos para a realização deste trabalho.

Ao Ms. Edson Gonçalves Moreira, pela amizade e apoio nas análises preliminares no ETAAS.

À Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, que durante suas aulas mostrava sua paixão pelo trabalho, relatando suas experiências e vivências na Radioquímica, foi maravilhoso compartilhar deste momento.

À Dra. Mitiko Saiki, sempre dedicada ao trabalho, um exemplo de amor à ciência, pelo seu auxílio e apoio que contribuíram para a realização deste trabalho, e aos demais integrantes do LAN do IPEN, Doutores, Ana, Maria José (Tata), Casimiro pelo apoio e incentivo.

Aos colegas e amigos, Andreza, Edson Alves, Guilherme Zahn, Irene, Kelly, Maria Cristina, Marília, Paola, Regina, Renato, Rita de Cássia, Roseane, Rosimeiri, Selma pela amizade e convívio.

Ao IPEN/CNEN-SP, pela oportunidade de realizar deste trabalho, nos laboratórios de Ativação Neutrônica.

Ao Instituto Oceanográfico da USP e às peixarias das cidades de Cananéia e Cubatão, nas quais as espécies foram adquiridas para o trabalho.

Renda-se, como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece como eu mergulhei. Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento.

Clarice Lispector

Simão respondeu: ‘Mestre, tentamos a noite inteira, e não pescamos nada. Mas, em atenção à tua palavra, vou lançar as redes’.

Lucas 5:1-11

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

MICHEL RODRIGUES DA SILVA MORALES CURCHO

RESUMO

Os peixes além de suas qualidades nutricionais podem também ser considerados como um dos mais significantes indicadores em sistemas aquáticos para a estimativa de níveis de poluição por metais tóxicos, porque eles bioacumulam esses metais, ocupam diferentes níveis tróficos e são de tamanhos e idades diferentes. Esse estudo pretendeu contribuir com dados importantes para o conhecimento dos constituintes nutricionais e tóxicos em músculos de pescados mais consumidos em duas regiões costeiras, Cananéia e Cubatão. De Cananéia, as espécies mais consumidas foram *Micropogonias furnieri* (Corvina), *Macrodon ancylodon* (Pescada), *Centropomus undecimalis* (Robalo Peba) e *Mugil platanus* (Tainha). De Cubatão, *Micropogonias furnieri* (Corvina), *Macrodon ancylodon* (Pescada), *Menticirrhus americanus* (Perna de moça), *Sardella braziliensis* (Sardinha) e *Mugil liza* (Tainha).

Para a realização desse estudo foram desenvolvidas e validadas quanto à precisão e exatidão, metodologias analíticas por meio da análise de materiais de referências certificados. A determinação dos micronutrientes (Ca, Fe, K, Na, Se e Zn) e alguns elementos traço (As, Br, Co, Cr, Rb, etc) em pescados, foi feita por meio da técnica de Ativação Neutrônica (AAN). Utilizou-se a Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS) para a determinação de Hg e com atomização eletrotérmica (ETAAS), para os elementos Cd e Pb.

Para essas amostras ainda foram realizadas Análise de Composição Centesimal de acordo com metodologias preconizadas pela AOAC e de Ácidos Graxos, por cromatografia gasosa. Com relação aos ácidos graxos da família ω -6, a Tainha apresentou os maiores

teores (8,9%) e a Pescada, os menores teores (4,4%), das espécies de Cananéia. Analisando-se os resultados para o pool das espécies de Cananéia e Cubatão, verificou-se que a sardinha apresentou a maior percentagem de ácidos graxos ômega 3 (31,8%).

Quanto aos teores de micronutrientes, houveram grandes variações de concentrações entre indivíduos da mesma espécie e entre as espécies. Aos resultados obtidos foi aplicada a análise discriminante, buscando identificar grupos de amostras de composição química similares, para os elementos determinados e os seus respectivos hábitos alimentares.

A partir dos resultados obtidos, com relação ao risco populacional à exposição a elementos tóxicos, nesse caso As e Hg, as espécies Corvina e Pescada comercialmente disponíveis em Cananéia e, Corvina, Sardinha e Tainha comercialmente disponíveis em Cubatão, apresentaram os maiores valores para As, excedendo os limites propostos pela legislação brasileira para esse contaminante. Para Hg, todas as espécies analisadas não ultrapassaram os limites da legislação tanto para as espécies predadoras quanto para as não predadoras.

Os resultados obtidos sugerem que a Corvina, é a mais indicada entre as espécies estudadas e pode ser usada como bioindicador de poluição por metais traço (As, Cd, Cr, Hg, Pb e Zn) em estuários, uma vez que bioacumula metais e permanece no estuário até alcançar a idade adulta sendo então, um bom indicador das condições da região costeira onde vive.

**ASSESSMENT OF MICRO, MACRO, TOXIC ELEMENTS (Cd, Hg, Pb) AND
FATTY ACIDS PROFILE IN CONSUMED FISH COMMERCIALY AVAILABLE
IN CANANÉIA AND CUBATÃO, SÃO PAULO STATE**

MICHEL RODRIGUES DA SILVA MORALES CURCHO

Abstract

Aside from their nutritional importance, fish are considered one of the most important bioindicators in aquatic systems for the estimation of pollution levels by toxic metals. This is so, since fish can bioaccumulate these elements and they occupy different trophic levels and present different sizes and age. The purpose of the present study was to contribute with important data for the knowledge of nutritional and toxic constituents in muscles of the most consumed fish species from two coastal regions, Cananéia and Cubatão. Cananéia fish species analyzed were: *Micropogonias furnieri* (Corvina), *Macrodon ancylodon* (Pescada), *Centropomus undecimalis* (Robalo Peba) and *Mugil platanus* (Tainha). From Cubatão, *Micropogonias furnieri* (Corvina), *Macrodon ancylodon* (Pescada), *Menticirrhus americanus* (Perna de moça), *Sardella braziliensis* (Sardinha) and *Mugil liza* (Tainha).

For this study, analytical methodologies were developed and validated, regarding precision and accuracy, by means of certified reference materials. Micronutrients (Ca, Fe, K, Na, Se e Zn) and some trace elements (As, Br, Co, Cr, Rb) in fish muscle were determined by means of neutron activation analysis (NAA). Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CV AAS) was used for total Hg determination and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ET AAS) for Cd and Pb determinations.

Proximate Composition determinations according to AOAC methodologies and fatty acids profiles by gas chromatography were done in these muscle fish samples. Regarding fatty acids profile from the ω -6 family, Tainha species pool presented the

highest values (8.9%) and Pescada species pool the lowest ones (4.4%) for Cananéia species. Fatty acids from the ω -3 family, Sardinha pool species presented the highest values (31.8%) for all species analyzed.

Regarding micronutrients content great concentration variations between individual of the same species and between different species were observed. Discriminate analysis was used for the values for micronutrient content for all fish species analyzed in order to identify samples of similar chemical composition and respective food habits.

Concerning populational risk to toxic elements exposure, in this case As and Hg, it was possible to conclude that Corvina and Pescada from Cananeia and Corvina, Sardinha and Tainha from Cubatão presented the highest values for As exceeding the Brazilian legislation limits for this contaminant. For Hg, all the species analyzed did not exceed the Brazilian legislation limits for predatory and non predatory species.

Results from this study also suggest that Corvina species can be used as a bioindicator since this species bioaccumulate metals and remains in the estuary until it reaches adulthood. Thus, Corvina can be considered as a good indicator of the conditions of the coastal region where it inhabits.

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 O peixe e o seu consumo: dados gerais.....	1
1.2 Minerais em peixes (micronutrientes).....	4
1.3 Composição centesimal (macronutrientes).....	6
1.4 Ácidos graxos no pescado.....	7
1.5 Metais com potencial tóxico.....	9
1.5.1 Arsênio(semi-metal).....	12
1.5.2 Cádmio.....	14
1.5.3 Chumbo.....	15
1.5.4 Cromo.....	17
1.5.5 Mercúrio.....	18
1.6 Peixes como indicadores biológicos de poluição por metais traço... ..	23
1.6.1 Contaminação mercurial em peixes.....	27
1.6.2 Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos no Brasil...29	
1.7 Revisão da Literatura.....	31
1.7.1 Trabalhos desenvolvidos no Brasil.....	31
1.7.2 Trabalhos realizados em outros países.....	34
1.8 OBJETIVOS.....	37
1.8.1 Objetivo Geral.....	37
1.8.2 Objetivos Específicos.....	37
1.9 Área de Estudo.....	38
1.9.1 Cubatão.....	40
1.9.2 Cananéia.....	42

CAPÍTULO 2

2. Características gerais do peixe.....	45
---	----

2.1 Composição química - valor nutricional	46
2.1.1 Proteínas.....	46
2.1.2 Gordura.....	47
2.1.3 Compostos nitrogenados não-proteicos.....	48
2.1.4 Minerais e vitaminas.....	49
2.2 Dieta ou regime alimentar dos peixes.....	49
2.2.1 Planctívoros ou planctófagos.....	50
2.2.2 Herbívoros.....	50
2.2.3 Carnívoros.....	50
2.2.4 Onívoros.....	50
2.2.5 Detritívoros.....	51
2.2.6 Iliófagos.....	51
2.3 Descrição das espécies estudadas.....	51
2.4 Análise Biométrica.....	58

CAPÍTULO 3

3. Técnicas Analíticas.....	60
3.1 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN).....	60
3.1.1 Método de AAN.....	60
3.1.2 Princípio da metodologia.....	61
3.1.3 Análise por Ativação Instrumental (AANI).....	64
3.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).....	64
3.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica, com atomização por chama (FAAS), eletrotérmica (ETAAS) e Geração de Vapor Frio (CVAAS)...66	
3.2.1.1 FAAS.....	66
3.2.1.2 ETAAS – Determinação de Cd e Pb.....	67
3.2.1.3 CVAAS – Determinação de Hg total.....	68

CAPÍTULO 4

4. Materiais e Métodos.....	73
4.1 Amostragem dos pescados.....	73

4.2 Hábitos alimentares de cada espécie de peixe analisado.....	74
4.3 Obtenção de dados biométricos das amostras de pescados.....	75
4.4 Preparação das amostras de pescados para análise.....	76
4.5 Determinação da porcentagem de umidade nas amostras de peixes.....	78
4.6 Procedimento para a Análise por Ativação com Nêutrons – Determinação de micronutrientes e elementos traço.....	78
4.6.1 Preparação dos padrões sintéticos.....	78
4.6.2 Preparação e irradiação das amostras.....	79
4.6.3 Espectrometria Gama.....	80
4.6.4 Validação da metodologia de AAN.....	81
4.6.5 Cálculo do limite de detecção da técnica de AAN.....	82
4.7 Determinação de Hg total por CVAAS.....	83
4.7.1 Digestão das amostras de pescados.....	83
4.7.2 Validação da metodologia de CVAAS.....	84
4.7.3 Cálculo do limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da técnica de CVAAS – determinação de Hg total.....	84
4.8 Determinação de Cd e Pb em pescados por ETAAS.....	86
4.8.1 Digestão das amostras de peixe e determinação de Cd e Pb por ETAAS.....	86
4.8.2 Validação da metodologia para a determinação de Cd e Pb.....	87
4.9 Determinação da Composição de Ácidos Graxos Essenciais.....	87
4.9.1 Preparação do pool de amostras de pescados para análise de ácidos graxos.....	87
4.9.2 Extração de lipídios segundo metodologia de Bligh & Dyer (1959)....	88
4.9.3 Determinação dos ácidos graxos.....	88
4.10 Determinação da Composição Centesimal (AOAC, 1995).....	89
4.10.1 Determinação de umidade(AOAC, 1997).....	90
4.10.2 Determinação de Cinzas (AOAC, 1997).....	90
4.10.3 Determinação de Proteínas (AOAC, 1997).....	90

CAPÍTULO 5

5. Resultados e Discussão.....	92
5.1 Dados biométricos das amostras de pescados.....	92
5.2 Resultados da determinação da percentagem de umidade (%) nas amostras de pescados.....	93
5.3 Determinação de micronutrientes por AAN.....	95
5.3.1. Validação de metodologia de AAN – resultados das análises dos MR.....	95
5.3.2 Determinação de micronutrientes e alguns elementos traço por AAN – Resultados obtidos.....	96
5.4 Resultados de mercúrio total por CV AAS, para as espécies de Cananéia e Cubatão	116
5.4.1. Validação de metodologia de CV AAS – resultados das análises dos MR.....	116
5.4.2 - Resultados de mercúrio total por CV AAS, para as espécies de Cananéia e Cubatão.....	116
5.5. Comparação dos resultados de concentração, para cada elemento analisado, por AAN e por CV AAS (Hg), para as diferentes espécies de Cananéia e Cubatão.....	120
5.6. Análise Discriminante.....	138
5.7 – Resultados de concentração parciais para os elementos Cd e Pb, obtidos pela técnica ETAAS.....	141
5.7.1 Validação da metodologia para a determinação de Cd e Pb em amostras de pescados – resultados das análises dos MR.....	141
5.7.2 Resultados de concentração parciais para os elementos Cd e Pb, ETAAS.....	141
5.8 Correlação entre comprimento padrão (CP) e peso total para as espécies de Cananéia e Cubatão.....	143
5.9 Estudos da correlação comprimento padrão e teores de micronutrientes, elementos traço e elementos tóxicos nas espécies estudadas.....	145

5.9.1 Cananéia.....	145
5.9.2 Cubatão.....	147
5.9.3 Correlação comprimento padrão (CP) e concentração de Hg, para as espécies de Cananéia e Cubatão.....	148
5.10 Resultados de Ácidos Graxos Essenciais (AGE).....	149
5.11 Determinação da composição centesimal (cinzas, umidade, proteínas e lipídeos).....	153

CAPÍTULO 6

6. Conclusões.....	158
--------------------	-----

CAPÍTULO 7

7. Referências Bibliográficas.....	161
8. ANEXOS.....	177

LISTA DE TABELAS

	<i>Página</i>
Tabela 1.1 Maiores produtores de pescado em 2001.....	2
Tabela 1.2 Limites máximos de tolerância (mg kg^{-1}) estabelecidos para contaminantes inorgânicos (peso úmido) (Brasil, 1998 ^a ; CETESB, 2001 ^b).....	28
Tabela 2.1 Tabela com dados de calorias, gordura e proteína para diferentes espécies de pescado.....	44
Tabela 4.1 Massas utilizadas para cada elemento analisado em seus respectivos padrões sintéticos	74
Tabela 4.2 Características nucleares dos radioisótopos ($T_{1/2}$ e energia dos raios gama) utilizados no trabalho.....	76
Tabela 4.3 Valores de limites de detecção (LD) para os elementos analisados por Análise por Ativação Neutrônica (AAN) (mg kg^{-1}).....	78
Tabela 5.1 Dados biométricos médios das espécies analisadas em Cananéia e Cubatão.....	87
Tabela 5.2. Resultados de % de umidade das amostras de peixes de Cananéia.....	88
Tabela 5.3. Resultados de % de umidade das amostras de peixes de Cubatão.....	89
Tabela 5.4. Resultados de concentração (mg kg^{-1}) para os elementos analisados por AAN, nos materiais de referências ($n = 6$).....	91
Tabela 5.5 Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Corvina (Cananéia) por AAN, em peso seco e úmido.....	96

Tabela 5.6. Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Pescada (Cananéia) por AAN, em peso seco e úmido.....	97
Tabela 5. 7. Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Robalo (Cananéia) por AAN, em peso seco e úmido.....	98
Tabela 5.8. Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Tainha (Cananéia) por AAN, em peso seco e úmido.....	99
Tabela 5.9. Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Corvina (Cubatão) por AAN, em peso seco e úmido.....	104
Tabela 5.10. Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Perna de Moça (Cubatão) por AAN, em peso seco e úmido.....	105
Tabela 5.11. Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Pescada (Cubatão) por AAN, em peso seco e úmido.....	106
Tabela 5.12 Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Sardinha (Cubatão) por AAN, em peso seco e úmido.....	107
Tabela 5.13. Resultados (mg kg^{-1}) das análises da espécie Tainha (Cubatão) por AAN, em peso seco e úmido.....	108
Tabela 5.14. Resultados obtidos para Hg total nos materiais de referência, por CVAAS.....	109
Tabela 5.15 Resultados de mercúrio total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) por CV AAS, peso seco e úmido, para as espécies de Cananéia.....	112
Tabela 5.16. - Resultados de mercúrio total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) por CV AAS, peso seco e úmido, para as espécies de Cubatão.....	113

Tabela 5.17 Resultados obtidos para Cd e Pb nos materiais de referência, por ETAAS (n=3).....	135
Tabela 5.18 Resultados preliminares ($\mu\text{g kg}^{-1}$) para Cd e Pb, para todas as espécies analisadas, por ETAAS (n = 1).....	136
Tabela 5. 19 Resultados parciais ($\mu\text{g kg}^{-1}$): média, desvio padrão, valores mínimos e máximos para Cd e Pb, para as espécies Corvina e Pescada, Cananéia....	.. 137
Tabela 5.20 Resultados das determinações de ácidos graxos nas amostras (pool) de Cananéia e Cubatão.....	143
Tabela 5.21 Resultados de Composição Centesimal para o pool de amostras de pescados de Cananéia e Cubatão.....	147
Tabela 5.22 Comparação entre os valores nutricionais encontrados para a espécie Corvina nos dois municípios e os dados obtidos da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO2).....	148
Tabela 5.23 Comparação entre os valores e nutricionais encontrados para a espécie Pescada nos dois municípios e os dados obtidos da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO2).....	148
Tabela 5.24 Comparação entre os valores e nutricionais encontrados para a espécie pescada nos dois municípios e os dados obtidos da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO2).....	149

LISTA DE FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 1.1 Ciclo simplificado do mercúrio no ambiente.....	20
Figura 1.2 Mapa aéreo da região de Cubatão.....	38
Figura 1.3 Mapa aéreo da região de Cananéia.....	40
Figura 2.1 Anatomia e fisiologia do peixe.....	41
Figura 2.2 Diagrama do corpo do peixe e as medidas utilizadas.....	54
Figura 3.1 Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo(AAN).....	59
Figura 3.2 Intervalo de concentração de mercúrio total e seus compostos em algumas amostras biológicas e ambientais.....	65
Figura 3.3 Métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção.....	66
Figura 4.1: Pesagem das amostras de pescados.....	70
Figura 4.2: Medida do comprimento das espécies de pescados.....	70
Figura 4.3: Extração dos músculos das espécies de pescados do estudo.....	71
Figura 4.4: Amostra extraída de músculo para secagem.....	72
Figura 4.5: Amostra de pescado (músculo) após secagem, trituração e homogeneização.....	72
Figura 4.6: Espectrômetro de raios gama, CANBERRA, utilizado para as medidas das atividades (taxas de contagem).....	76

Figura 4.7: FIMS da Perkin Elmer (Flow Injection Mercury System).....	79
Figura 5.1. Box plot da variação do teor de As, Br, Ca, Co, Fe, Na, K, Se, Zn e Hg no músculo nas amostras de peixe, em função de cada espécie, Cananéia.....	...112 a 119
Figura 5.2. Box plot da variação do teor de As, Br, Ca, Co, 20é, Na, K, Se, Zn e Hg no músculo nas amostras de peixe, em função de cada espécie, Cubatão.....	122 a 127
Figura 5.3. Representação da composição química elementar das amostras de peixe em função da espécie, no espaço das funções discriminantes (as elipses representam nível de confiança de 95%) (Cananéia).....	132
Figura 5.4. Representação da composição química elementar das amostras de peixe em função da espécie, no espaço das funções discriminantes (as elipses representam nível de confiança de 95%), (Cubatão).....	134
Figura 5.5 Correlação entre comprimento padrão e peso total, Cananéia.....	138
Figura 5.6 Correlação entre comprimento padrão e peso total, Cubatão.....	138
Figura 5.7 Correlação entre os valores de concentração para os elementos analisados versus comprimento padrão para as espécies analisadas de Cananéia.....	139
Figura 5.8 Correlação entre os valores de concentração para os elementos analisados versus comprimento padrão para as espécies analisadas de Cubatão.....	141
Figura 5.9 Correlação entre os valores de concentração para Hg versus comprimento padrão (CP), em Cananéia e Cubatão.....	142

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 O peixe e o seu consumo: dados gerais

O consumo de peixes está muito presente nas dietas de várias regiões do mundo, hábito de consumo desenvolvido pela alternativa saudável que o alimento representa a outras carnes, com destaque a presença de ácidos graxos poliinsaturados, pela disponibilidade de minerais, proteínas e vitaminas. Contudo, o consumo de peixes em más condições de conservação pode causar doenças devidas tanto às infecções, quanto a intoxicações (GERMANO et al, 1993) e, além disso, o pescado pode estar contaminado por diferentes contaminantes inorgânicos que não são detectáveis pelas variações sensoriais, utilizadas pelo consumidor no momento da compra. Eles são considerados como a principal fonte de mercúrio ingerido pelo homem (SELLANES et al, 2002; MORALES et al, 1999). A oferta do peixe fresco é cada vez maior e, no intuito de estimular o consumo, hoje existem novas formas de apresentação desse alimento perecível, que antes era oferecido apenas enlatado ou em conserva (GERMANO & GERMANO, 2003).

Dados da Food and Agriculture Organization (FAO) mostraram que a produção de pesca de captura se manteve estável e que o aumento de 20 milhões de toneladas em 1999, foi devido, sobretudo ao crescimento da aquicultura, sendo este o sistema de produção de alimentos que mais cresce no mundo, com uma taxa de 2% ao ano (FAO, 2000).

O estímulo neste setor reflete uma tendência crescente na população, que tem aumentado o consumo de pescado em busca de uma alimentação mais balanceada e saudável. Os produtos marinhos além de possuírem proteínas com elevado valor nutritivo, se constituem na maior fonte de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa da série $\omega 3$, os quais têm sido extensivamente estudados graças a seu envolvimento na prevenção de doenças cardiovasculares, hipertensão, arritmias, desordens auto-imunes e câncer (CANDELA et al, 1997). Ao se preconizar dietas com altas concentrações de ácidos graxos $\omega 3$ tem-se motivado o consumo de produtos marinhos.

A carne de animais aquáticos em geral, sobretudo a dos peixes, possui aproximadamente mesmo teor de protéico que a dos mamíferos e aves, porém seu teor de proteína possui maior digestibilidade (GUSMÁN, 1994). Quanto ao conteúdo lipídico, os animais aquáticos fornecem comumente ácidos graxos de importante valor nutritivo, destacando-se os ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 (AGPI ω -3), alfa-linolênico (LNA, 18:3 ω -3), eicosapentaenóico (EPA, 20:5 ω -3) e docosahexaenóico (DHA, 22:6 ω -3) (KEYS et al., 1965; KIMURA et al., 2001), que produzem no homem compostos denominados eicosanóides, envolvidos em vários processos metabólicos de grande importância, principalmente os vasculares, com ações antitrombóticas e antiinflamatórias (HAGLUND et al., 1998; von SCHACKY, 2000).

A produção mundial de pescado em 2001 atingiu cerca de 92,4 milhões de toneladas métricas, segundo a FAO (2004). A China é o principal país produtor, seguido pelo Peru, com 16,5 e 8,0 milhões de toneladas métricas, respectivamente. A produção brasileira colocou o país em 25º lugar, com menos de 1 milhão de toneladas métricas, e uma participação de 0,83% na produção mundial (Tabela 1).

Tabela 1.1. Maiores produtores mundiais de pescado em 2001 (FAO,2004)

Posição	país	Produção (a)
1º	China	16.529.389
2º	Peru	7.986.103
3º	EUA	4.944.406
4º	Japão	4.719.152
5º	Indonésia	4.203.830
25º	Brasil	770.000
Total		92.356.034
mundial		

(a) – toneladas métricas

Há muito tempo que a pesca comercial e a de subsistência têm desempenhado um papel fundamental na economia de muitas regiões. Contudo, as estatísticas oficiais não apresentam dados que revelem a capacidade real do setor pesqueiro, o que faz com

que sua importância não seja reconhecida pelo governo e pela sociedade. Essa falta de dados ocorre, provavelmente, devido à falta de organização e filiação dos pescadores na região de várzea e também devido ao fato de eles desenvolverem outras atividades, como agricultura e criação animal, e possivelmente serem registrados em outras atividades que não a da pesca (ALMEIDA & McGRATH, 2006).

A comercialização e o transporte são etapas de destaque para o sucesso da piscicultura, uma vez que o pescado é altamente perecível e, imediatamente após a morte, sofre uma série de reações autolíticas no músculo, que influenciam suas características organolépticas originais. Os primeiros processos autolíticos no tecido muscular envolvem mudanças dos nucleotídeos e carboidratos (BERAQUET & LINDO, 1985).

Nos centros urbanos, o pescado tem dois destinos: as feiras livres e os frigoríficos, e a distribuição do desembarque entre esses mercados varia dependendo da cidade. Em algumas cidades a quantidade de pescado que vai para os frigoríficos pode chegar a até três quartos do total desembarcado, enquanto em outras a relação é inversa (ALMEIDA & McGRATH, 2006). A parte restante é desembarcada no mercado principal para, ser distribuída para outros mercados locais.

No Brasil, por exemplo, somente no Estado do Amazonas, estima-se que atualmente a produção de peixes oscila em torno de 125 mil toneladas/ano, sendo o maior produtor de pescado de água doce do País, representando cerca de 30% do total produzido (SUFRAMA, 2000). Do total da produção, cerca de 60% são desembarcados em Manaus e destes 50% destina-se ao consumo interno e o restante é exportado para os mercados nacionais e internacionais. Porém com relação ao consumo, o Brasil está entre os países que apresentam um dos mais baixos índices de consumo de peixes. Um dos fatores que justificam este índice é a falta de conhecimento da importância do pescado na alimentação, pois é uma importante fonte de proteína animal, além de ser um alimento de fácil digestão e fonte de minerais, principalmente cálcio e fósforo, vitaminas lipossolúveis A, D e hidrossolúveis do complexo B. Há poucas informações em relação aos constituintes nutricionais e químicos das espécies de peixes de regiões litorâneas e menos ainda, estudos que avaliem os níveis de outros metais.

A região Norte possui a maior diversidade de peixes de água doce com mais de 1500 espécies já descritas (JUNK et al., 1997). Nesta região, a pesca é baseada na atividade extrativista, o que tem contribuído para colocar em perigo de extinção

algumas espécies capturadas na região, fator determinante que levou o Governo Federal a adotar medidas regulamentares de proteção às espécies de peixes na Amazônia (MMA, 1997).

A análise de dietas alimentares de peixes tem constituído um importante acervo para o incremento do conhecimento dos processos que regulam os ecossistemas aquáticos tropicais. Esse tipo de análise reflete, ainda, não apenas a oferta de alimento disponível no ambiente, mas também a escolha do alimento mais apropriado às necessidades nutricionais dos peixes (ZAVALA- CAMIN, 1996).

Descreve-se a seguir, a importância de alguns constituintes nutricionais (micro e macronutrientes) e toxicológicos para os peixes.

1.2 Minerais em peixes (micronutrientes)

O pescado e seus produtos são reconhecidamente importantes alternativas alimentares para a população humana, pois representam fontes de proteínas de alta qualidade e boa digestibilidade, lipídios, minerais e vitaminas lipossolúveis. Podem ainda constituir-se como boas fontes de ácidos graxos polinsaturados, especificamente os da série ômega-3, que são importantes para a promoção e manutenção da saúde.

Entre os produtos de origem animal, o peixe é o mais susceptível ao processo de deterioração devido, entre outros fatores, ao pH próximo à neutralidade, à riqueza em lipídios polinsaturados e à ação proteolítica de enzimas naturalmente presentes no pescado. As reações autolíticas que influenciam as características sensoriais ocorrem no músculo do pescado imediatamente após a sua morte.

O congelamento é um processo largamente utilizado para preservação dos peixes, tanto no ambiente doméstico, quanto no comercial, entretanto, o mesmo não impede mudanças físicoquímicas e biológicas na estrutura muscular do pescado, as quais podem comprometer a qualidade sensorial e funcional. Alterações como desnaturação protéica, diminuição da água livre, formação de cristais de gelo, oxidação e hidrólise de lipídios, interações lipídio-proteínas e proteína-carboidrato e formação de ácidos graxos livres podem ocorrer em pescados congelados.

Apesar da diversidade da ictiofauna e do potencial comercial de muitas espécies nativas, o Brasil ainda é muito carente de dados de composição química e do efeito da

estocagem sob congelamento sobre a constituição da carne de peixe. Dessa forma, pesquisas nessa área revestem-se de grande importância, pois fornecem informações imprescindíveis para o manejo nutricional desse alimento, para a indústria de processamento de pescado e para a piscicultura intensiva.

Os minerais são necessários para os processos de vida normais, e todos os animais, incluindo peixes, necessitam desses elementos inorgânicos. Os peixes podem retirar esses minerais da dieta e também do ambiente aquático. Os minerais são responsáveis pela formação do esqueleto, manutenção de sistemas coloidais, regulação do equilíbrio ácido-base e para compostos biologicamente importantes, tais como hormônios e enzimas. Deficiências de minerais podem causar patologias bioquímicas, estruturais e funcionais que dependem de vários fatores, incluindo a duração e o grau da deficiência deles (WATANABE et al., 1997).

Por causa de suas proporções e quantidades no tecido do corpo de animais superiores serem variáveis, elementos inorgânicos são classificados em macroelementos (elementos que o corpo precisa em grandes quantidades) e microelementos (elementos requeridos em menores quantidades). Vinte e cinco elementos da tabela periódica podem ser classificados em essenciais. No entanto, em termos práticos, os macroelementos considerados essenciais são o cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na), cloro (Cl) e enxofre (S), enquanto os microelementos essenciais são o ferro (Fe), iodo (I), selênio (Se), cobalto (Co), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu) (HILTON, 1989; WATANABE et al, 1997).

Temos a presença de importantes minerais nos peixes, como por exemplo, o Fe que tem parte de atividade reações de oxidação/redução e transporte de elétrons associado com respiração celular, e é encontrado em complexos juntos com proteínas. O teor de Fe presente em peixes é bem menor do que em mamíferos.

O Cu atua em atividades enzimáticas como oxidação citocrômica, dismutação superoxidase, entre outros, e em excesso pode causar danos para as brânquias e necrose do fígado e rim.

Zinco, um importante elemento traço está envolvido em vários processos metabólicos, sendo parte integral de cerca de 20 metaloenzimas como fosfatase alcalina, desidrogenase álcoolica e anidro carbônica. Ele está envolvido no metabolismo de certas proteínas, carboidratos e lipídios e, além disso, este elemento está associado à

divisão celular, ao crescimento, ao processo de reprodução, estabilizador e protetor de membranas, no sistema imunológico e a algumas funções do fígado. Sua deficiência causa baixo grau de crescimento e também diminui a digestão de proteínas e carboidratos, provavelmente devido à redução de atividade carboxipeptidase, entre outros danos.

Selênio é um mineral essencial para animais, incluindo peixes e é encontrado como parte integrante da glutathione peroxidase. Sua deficiência implica geralmente em baixo crescimento, distrofia muscular e degeneração do miocárdio, a manifestação de doenças como anemia e hemorragia. Altos níveis de Se na dieta podem causar efeitos tóxicos, resultando em redução de crescimento, eficiência alimentar e aumento de mortalidade.

O Co é componente da vitamina B₁₂ e o Cr é importante para o metabolismo da insulina. A carência desses elementos traço nas proteínas pode causar a perda da sua capacidade funcional.

E por fim temos o Mn, mineral presente em grande quantidade na mitocôndria, e em pequenas quantidades em outros sistemas como citoplasma e outras organelas. É necessário para funcionamento normal do cérebro, para metabolismo de lipídios e ainda de carboidratos.

Observações de várias espécies de peixes marinhos e de água doce indicam que os teores dos constituintes químicos sejam eles nutrientes ou metais tóxicos, variam entre diferentes espécies e, mesmo, entre indivíduos da mesma espécie, em função da época, local de captura, habitat, sexo, idade, entre outros fatores (WHO, 1989; MAIA, 1999). É oportuno salientar que metais tóxicos podem interagir dentro do organismo destes peixes, afetando acentuadamente o metabolismo de alguns constituintes essenciais, tais como Cu, Zn e Se.

1.3 Composição Centesimal (macronutrientes)

Além dos minerais, um importante grupo de interesse nutricional são os macronutrientes. Entrando na composição centesimal (proteínas, carboidratos, lipídios, fibra alimentar, umidade e cinzas), há um destaque para o grupo das proteínas, que são moléculas orgânicas formadas a partir de ligações peptídicas entre dois aminoácidos, sendo uma estrutura constituída de diferentes combinações entre apenas 20

aminoácidos, resultando em moléculas com ampla diversidade funcional. Elas podem ser classificadas sob diferentes critérios, como, por exemplo, de acordo com sua função, estrutura e composição. O conteúdo protéico do pescado é ao redor de 20% (SILVA & CHAMUL, 2000), quantidade que ocorre também com outros alimentos de origem animal.

Temos também os carboidratos, classe de compostos orgânicos, com importância secular na alimentação animal, sobretudo para a sobrevivência da espécie humana, sobrevivência essa garantida tanto pela indispensável fonte de calorias contida em suas moléculas.

Encontra-se também nesse grupo, a classe dos lipídios, que são compostos químicos que têm como característica comum o fato de serem insolúveis em água e por causa da diversidade de compostos com esta característica, é difícil uma classificação geral que englobe os diferentes lipídios. Uma maneira de classificar esses compostos é segundo suas características estruturais e é importante ressaltar que dentro dessa classe encontramos os ácidos graxos, discutidos mais detalhadamente a diante.

A respeito das fibras alimentares (FA), podemos citar que se trata de compostos de origem vegetal constituídos, sobretudo de polissacarídios e substâncias associadas que, quando ingeridos, não sofrem hidrólise, digestão e absorção no intestino delgado humano. No Brasil, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (Resolução RDC n. 40 de 21/03/2001), a FA é definida como “[...] qualquer material comestível que não seja hidrolisado pelas enzimas endógenas de trato digestivo de humanos e determinado segundo os métodos publicados pela AOAC, em sua edição mais atual” (COZZOLINO, 2005).

Os peixes são largamente consumidos em muitas partes do mundo devido ao seu alto conteúdo protéico, baixo nível de gordura saturada e também contém ácidos graxos ômega conhecidos por proporcionar uma boa saúde (IKEM & EGIEBOR, 2005).

1.4 Ácidos Graxos

Ácidos graxos são ácidos alifáticos de cadeias longas encontrados em gorduras e óleos naturais (LEHNINGER, 1986). Podem ter de 4 a 30 átomos de carbono e constituem a parte principal dos triglicerídios (KRAUSE & MAHAN, 1985). Ocorrem na forma de ácidos graxos saturados e insaturados. Três ácidos graxos poliinsaturados

denominados ácidos linoléico, linolênico e araquidônico têm atividade de ácidos graxos essenciais. Todavia, apenas dois - linoléico e araquidônico - foram designados ácidos graxos essenciais para o homem. Eles têm papéis importantes no transporte de gorduras e na manutenção da função e integridade das membranas celulares. Também são partes dos ácidos graxos dos ésteres de colesterol e dos fosfolipídios nas lipoproteínas mitocondriais. Foi demonstrada uma diminuição do colesterol sérico pelos AGE (ácidos graxos essenciais), mas o mecanismo não é inteiramente claro. Os ácidos graxos com atividade de AGE são também precursores de um grupo de componentes semelhantes a hormônios, as prostaglandinas, que participam da regulação da pressão sanguínea, dos batimentos cardíacos, da lipólise e do sistema nervoso central (KRAUSE & MAHAN, 1985).

As concentrações de ácidos graxos AGPI ω -3 na carne de peixes, como se sabe, variam de acordo com a espécie e dependem especialmente da dieta consumida pelo peixe. Pesquisas realizadas no Brasil demonstraram que a carne de peixes de cativeiro alimentados exclusivamente com rações comerciais com baixos níveis dessa substância em comparação a espécies obtidas por extrativismo, alimentadas com produtos do meio aquático (MOREIRA et al., 2001; MAIA, 1992). Segundo Visentainer (2003), peixes alimentados com rações contendo níveis elevados de ômega-3 fornecem carnes com maiores teores de AGPI ω -3.

O ômega 3 é um ácido graxo essencial para o ser humano. Como não é produzido pelo organismo, deve ser assimilado através dos alimentos. Entre outros benefícios, inibe a depressão e a agressividade, impede a proliferação de células cancerígenas e diminui reações alérgicas, como a trombose. Os ômega-3 podem ser encontrados nos alimentos, principalmente nos peixes marinhos de águas frias (salmão, atum, arenque, bacalhau, sardinha) e em menores concentrações em peixes de água doce, sendo também encontrado nos óleos de soja, de canola e de linhaça. Sua deficiência no organismo está associada a doenças do Sistema Nervoso Central, como a depressão, a esquizofrenia, o déficit de atenção, a hiper-atividade e a agressividade. Os óleos de muitas espécies de peixes marinhos são ricos em ácido graxo eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA), que são as formas longas e insaturadas ativas da série ômega3, e que podem ser absorvidas diretamente pelos ciclos metabólicos dos seres humanos. Estes ácidos graxos são produzidos pelas algas

marinhas, e depois transferidos de forma bastante eficiente, através da cadeia alimentar, para os peixes (KROMHOUT et al, 1985).

É importante ressaltar que, segundo as recomendações da OMS (Organização Mundial da Saúde), a ingestão total de gordura deve ser de 20 a 30% do total de calorias ingeridas. Assim, se um indivíduo consome 2000 kcal por dia, ele deve consumir no máximo 600 kcal provenientes de gordura. O ômega 3 deve estar contido nessas calorias, de 600 Kcal proveniente de gordura - em torno de 3% deve ser de ômega 3, ou seja, 18 Kcal (2 gramas de ômega 3 por dia). (www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/maio2003/ju211pg06.htm, data de acesso 07/10/06)

1.5 Metais com potencial tóxico

Entre os contaminantes mais intensamente estudados em ambientes dulcícolas, estuarinos e marinhos estão os metais tóxicos (PALENZUELA *et al.*, 2004). Devido a sua toxicidade para os sistemas biológicos e sua persistência no ambiente, os metais são considerados potencialmente perigosos (KEHRIG *et al.*, 2002; COUNTER & BUCHANAN, 2004).

Os metais apresentam uma longa e bem conhecida intimidade com a história da humanidade, seja pela beleza ou por características imediatamente úteis em cada período. Foram fundamentais na construção de ferramentas que permitiram grandes saltos tecnológicos, no entanto estiveram também presentes em processos de magia, nas artes e na ciência. Os metais tóxicos são, portanto, indubitavelmente, parceiros do homem em suas grandes conquistas.

Mas apesar de tanta e tão extensa convivência, nem todos os registros são positivos. Esses fatos negativos não derivaram de malignidades inerentes aos metais, porém de usos inadequados que, por várias vezes, deles foram feitos.

Todos os tipos de metais são considerados potencialmente tóxicos, capazes, portanto de provocar efeitos biológicos adversos quando presentes em concentrações elevadas (DALLINGER & RAIMBOW, 1993). A presença de altas concentrações de metais tóxicos no ambiente constitui hoje um problema global devido à dimensão dos lançamentos de origem antropogênica e o seu contínuo aumento nos diferentes ecossistemas, atribuído em grande parte à industrialização e ao desenvolvimento urbano.

Para LELAND & KUWABARA (1985), quando falamos em metais, a expressão "metais traço" é freqüentemente utilizada, isso se refere ao fato de que muitos metais são requeridos para funções fisiológicas em organismos vivos. Dentre os metais considerados como nutrientes essenciais para o organismo estão: o Na, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Ca, etc. Outros como o As, Cd, Pb e Hg, não têm função conhecida no metabolismo animal ou vegetal, prejudicando os organismos quando ocorrem em teores acima dos normais (BEVERIDGE *et al.*, 1997; MANAHAN, 2000).

A contaminação do ambiente aquático por metais tóxicos pode ser considerada crítica, devido aos potentes efeitos deletérios dentro da cadeia alimentar provocada por alguns deles. Além disso, temos os problemas de saúde pública, associados à contaminação da água ingerida e através da ingestão de alimentos provenientes destas regiões (WALKER *et al.*, 1989; WARREN & HAACK, 2001). Os altos índices de toxicidade de alguns metais para os organismos, mesmo em baixas concentrações, associados à sua relativa facilidade de entrar e permanecer na cadeia trófica por longos períodos reforça a importância dos estudos que determinem suas concentrações máximas permissíveis em ambientes aquáticos (AZCUE, 1987).

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 (VALLEE & ULMER, 1972; CLARKSON, 1986), faz destes elementos um dos grupos mais potentes de agentes neurotóxicos (SUTTERLIN, 1974; HARA *et al.*, 1983). Para JOBLING, (1995) a toxicidade desses metais decresce na seguinte ordem Hg, Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Al e Co. No entanto, esta seqüência está 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 (SUNDA *et al.*, 1990; JOBLING, 1995). A eliminação desses metais por organismos aquáticos também depende de diferentes fatores ambientais e biológicos.

Na água, nem todos os metais são igualmente tóxicos ou biodisponíveis. Além disso, as associações de metais são dinâmicas e irreversíveis, refletindo mudanças nas condições físico-químicas do meio (WARREN & HAACK, 2001). O mercúrio é um dos metais que podem sofrer metilação nos ambientes naturais principalmente nos sedimentos (CAMPBELL *et al.*, 1988; NIENEHESKI *et al.*, 2001; ANDERSON *et al.*, 2004). A metilação de metais nos sedimentos através de reações abióticas ocorre pela transferência de grupos metil para os metais pesados. No entanto, esta reação é mais

importante quando é biologicamente mediada, uma vez que é mais eficiente, aumentando significativamente a disponibilidade dos metais para a cadeia alimentar.

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. Por esse motivo, é de grande importância do ponto de vista higiênico-sanitário, que seja feito um monitoramento de toda a cadeia produtiva do pescado para que possa identificar e manter sob controle eventuais pontos de contaminação (embarcação no píer, no transporte, nos postos de comercialização, na manipulação, ou mesmo investigar se o pescado já estaria afetado quando retirado da água), assim como identificar o tipo de contaminação proveniente de cada ponto (MANTOVANI, 2005).

Os metais tóxicos diferenciam-se dos demais elementos, devido a sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis, participando do ciclo ecobiológico global no qual a água tem papel principal (TOMAZELLI, 2003).

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 sintomas.

Definem-se como **metais tóxicos** os elementos que apresentam pelo menos 5 vezes a densidade da água, sendo os mais conhecidos devido aos efeitos danosos mais freqüentes sobre a biota: mercúrio, cádmio, chumbo, arsênio e estanho (BRAGA, 2002).

1.5.1 Arsênio (semi-metal)

O As, não tem características de essencialidade, como outros elementos tais como zinco, cobre, manganês e cromo, constituindo-se em objeto de preocupação dado a sua importância toxicológica. O efeito tóxico deste elemento depende da forma em que ele se encontra, sendo seus compostos orgânicos reconhecidamente menos tóxicos que os inorgânicos e destes, os compostos trivalentes são os mais tóxicos (LUNDE, 1970). A maioria dos alimentos de origem terrestre contém menos que $1 \mu\text{g As g}^{-1}$ em

peso seco; enquanto os níveis presentes em alimentos de origem marinha são substancialmente mais altos, atingindo $80 \mu\text{g g}^{-1}$. A dieta alimentar é, portanto, grandemente influenciada pela quantidade de frutos do mar ingeridos e o limite estabelecido pela ANVISA, é de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para peixes e seus produtos.

Os peixes, por serem consumidores e pertencerem ao nível superior do ecossistema aquático, acumulam grande quantidade de poluentes persistentes, isso explica a grande importância destes organismos em testes de toxicidade (MÖLLERKE et al., 2003). A presença de metais, como Cd, Hg, As e Se no ambiente aquático, pode afetar adversamente a saúde dos peixes. Em particular, os mecanismos que protegem os peixes contra doenças são mais afetados (ANDERSON; ZEEMAN, 1995).

O As, um metalóide abundantemente distribuído na natureza, é um poluente despejado no ambiente aquático principalmente por processos agrícolas e industriais, podendo ocorrer em formas químicas diferentes. Ocorre naturalmente em ambientes terrestres e aquáticos como contribuição do intemperismo e erosão de solos e rochas, erupções vulcânicas e queima de florestas, podendo se apresentar em concentrações elevadas em áreas de depósito de metais preciosos. Fontes antropogênicas de As incluem atividades de mineração, uso de pesticidas, preservantes de madeira, geração de eletricidade pela queima de carvão e refinaria de petróleo, entre outros.

Os principais efeitos tóxicos do As são: inibição da respiração mitocondrial, competição com o fosfato durante a fosforilação oxidativa, inibição de enzimas de reparo de DNA, diminuição nas defesas antioxidantes, diminuição na atividade de algumas enzimas mitocondriais. As relações do homem com o arsênio possuem características especiais. Os problemas de saúde produzidos pelo metal dependem da forma de As ingerido, da dose, frequência e tempo de absorção. No organismo humano, o As é rapidamente excretado pelo fígado e pelos rins. Estes últimos funcionam como verdadeira usina de eliminação de excesso, tanto para o As inorgânico, quanto para o As orgânico.

Os sinais e sintomas causados pelo As diferem entre indivíduos, grupos populacionais e áreas geográficas, podendo variar desde lesões de pele, problemas respiratórios, doenças cardiovasculares e distúrbios neurológicos até vários tipos de câncer. Seus efeitos adversos sobre a saúde são variados e vão desde lesões da pele até quadros clínicos graves dos sistemas gastrointestinal, circulatório periférico e nervoso. É também um agente carcinógeno, pois causa câncer de pele e pulmão (GALVÃO &

COREY, 1987). A exposição humana não-ocupacional ao As ocorre pela ingestão de alimentos e de água. O alimento é o contribuinte principal à entrada diária do arsênico total. Os solos contaminados, como pedras salientes de minas, são fonte potencial de exposição ao As (THE INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 2001).

Como indicadores de exposição humana ao As podem ser medidas as concentrações do As em urina, sangue, cabelo e unha.

A intoxicação crônica por As pode causar vários problemas, incluindo: doenças de pele, como queratose e hiperqueratose; diferentes tipos de câncer, principalmente o de pele e de pulmão; além de disfunções no sistema circulatório e nervoso. Também tem sido registrado um aumento no número de abortos espontâneos nas áreas contaminadas por esse elemento químico. O envenenamento agudo é clinicamente caracterizado por náuseas, vômito, diarreia e dor abdominal severa, apesar deste tipo de envenenamento ser considerado raro (BRAGA, 2002).

A forma mais tóxica do As é o gás arsina (AsH_3) de ação devastadora em ambientes ocupacionais. A absorção de As por via digestiva, veiculado por água e alimentos, pode alcançar 90% do total ingerido, em se tratando de suas formas inorgânicas trivalentes e tetravalentes. (BRAGA, 2002).

1.5.2 Cádmio

O risco para a saúde ocasionado pela ingestão de alimentos e/ou água contaminados por Cd merece grande atenção, já que este elemento possui uma alta carga tóxica sobre o rim e o esqueleto. A retenção de Cd nos tecidos corpóreos está relacionada com a formação de cádmio-metalotioneína, um complexo de cádmio-proteína de baixo peso molecular. A síntese de metalotioneína é induzida pelos metais essenciais cobre e zinco no fígado e nos rins, ma também pode ser induzida, patogenicamente, pelo cádmio, já que este pode substituir os metais fisiologicamente corretos (cobre e zinco) ou compartilhar com eles as proteínas (MANTOVANI, 2005).

O cádmio está presente na maioria dos órgãos, mas as concentrações mais altas estão no rim, onde o elemento mais se acumula com a idade, relativamente à carga total de cádmio corpóreo. O limite semanal para a ingestão de cádmio estabelecido pela FAO/OMS é de 7 mg kg^{-1} de peso corpóreo.

O cádmio possui um efeito tóxico agudo e crônico nos mamíferos. Ele é acumulado principalmente nos ossos, existe também uma certa correlação entre a contaminação por cádmio e a hipertensão (COZZOLINO, 2005). Este metal tem uma poderosa ação como agente mutagênico. O papel do cádmio, como um dos principais agentes carcinogênicos, está bem estabelecido, pois a injeção de óxido de cádmio e cloreto de cádmio em animais de laboratório promove sarcomas. Em organismos humanos, foi verificado que o teor de cádmio em tumores é mais alto que em tecidos saudáveis.

A afinidade dos metais tóxicos pelas ligações com enxofre rompe muitos sistemas protéicos (atuando ao nível da metionina e da cisteína) no interior das células.

1.5.3 Chumbo

O chumbo tem toxidez sobre vários órgãos, decorrente de diversas ações em nível bioquímico, resultando em manifestações clínicas ou em efeitos bioquímicos biodissimulados. O sistema nervoso é particularmente sensível à intoxicação por chumbo. Uma intoxicação que causa encefalopatias em crianças e bebês expostos a altas concentrações desse metal, tendo como sistemas iniciais letargia, vômito, irritabilidade, perda de apetite e tontura, progredindo para a ataxia e perda de consciência, que pode levar ao coma e à morte (MANTOVANI, 2005).

A intoxicação por chumbo causa anemia por redução do tempo de vida do eritrócito, além de dificultar a síntese de heme, já que força a substituição do ferro da molécula de hemoglobina por zinco. Além disso, pode causar lesões renais, aumento da pressão arterial em adultos e, muito importante, é cancerígeno.

A quantidade de Pb no corpo de um homem de 70kg é de aproximadamente de 100 a 400mg e aumenta com a idade. A afinidade do Pb pelo osso e concentrações mais altas de Pb nos ossos que nos tecidos moles, são evidentes em muitos estudos (COZZOLINO, 2005). O Pb se mostrou cumulativo nos tecidos com a idade, particularmente em ossos, aorta, rim, fígado, pulmão e baço. A concentração de Pb no sangue varia de 0,15 a 0,40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (média de 0,17 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O limite superior de normalidade é 0,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

As taxas de deposição, retenção e absorção de Pb inalado são muito variáveis, dependendo do tamanho da partícula, da forma físico-química do Pb e da eficiência dos

mecanismos de limpeza dos pulmões. Não há evidência de acúmulo nos pulmões e todo o Pb retido é eventualmente absorvido ou transferido para o trato gastrointestinal.

Os efeitos tóxicos do Pb envolvem muitos órgãos e são consequência de uma variedade de defeitos bioquímicos. O sistema nervoso de bebês e crianças é particularmente afetado pela toxicidade do metal. Adultos expostos ocupacional ou acidentalmente a níveis excessivamente altos de Pb exibem neuropatologia periférica e/ou nefropatia crônica. Entretanto, o efeito mais crítico ou sensível em adultos pode ser o desenvolvimento da hipertensão. Há uma associação entre o nível de Pb no corpo com o aumento da pressão sanguínea em adultos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) conclui que o Pb produz prejuízos no desenvolvimento neurocomportamental de crianças em níveis sanguíneos de 10 a 15 $\mu\text{g dL}^{-1}$ e possivelmente menores. A encefalopatia do chumbo clinicamente patente pode ocorrer em crianças com alta exposição ao Pb, provavelmente em níveis sanguíneos de 80 $\mu\text{g dL}^{-1}$ ou maiores. Os sintomas iniciais da encefalopatia do Pb incluem letargia, vômito, irritabilidade, perda de apetite e tontura, progredindo para ataxia óbvia e nível reduzido de consciência que pode provocar coma e morte. As crianças que se recuperam de uma encefalopatia de chumbo com frequência têm seqüelas, como retardo mental, epilepsia e neuropatia óptica, com cegueira em alguns casos (COZZOLINO, 2005).

O Pb é classificado como um carcinogênico de categoria 2B pela Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer, apresentando evidência de carcinogenicidade adequada em animais, porém inadequada em humanos. A toxicidade grave de Pb causa esterilidade, aborto, mortalidade e morbidade neonatal. Os efeitos gametotóxicos ocorrem em animais experimentais tanto do sexo masculino quanto do feminino, mas o potencial para tais efeitos em humanos é desconhecido.

1.5.4 Cromio

O Cr pode existir sob diferentes formas de oxidação, por exemplo, esse elemento é encontrado naturalmente em nosso organismo na forma de cromo trivalente (III), que é o mais estável. Médicos até recomendam manter uma alimentação que contenha cromo na quantidade ideal para o organismo, isto por que o cromo é um mineral essencial ao homem, é considerado um elemento traço, mas, conforme sua oxidação pode ser tóxico.

A forma mais perigosa é o cromo VI, que é um carcinogênico. Ele é produzido por processos industriais e afeta o sistema imunológico de seres humanos. A contaminação ocorre quando esgotos de indústrias não recebem tratamento adequado e são lançados nos leitos de rios e acabam por contaminar quem ingere a água destes locais. Este perigo já foi alertado até no cinema através de um filme baseado em fatos reais. No filme uma cidade foi contaminada pelos mananciais poluídos por esgoto industrial.

A importância do Cr no organismo está relacionada ao controle da glicemia e lipídeos. A ingestão dietética diária é de 50 a 200 µg, segundo a ESAD-DI (Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake) (DRI, 2000). A principal função do Cr é potencializar os efeitos da insulina, e através desta alterar o metabolismo da glicose, aminoácidos e lipídeos. Considerando-se os efeitos anabólicos promovido pela insulina nos tecidos, promovendo a captação de glicose, aminoácidos e a síntese de proteínas, a presença de Cr potencializa estas ações reduzindo os níveis de gordura corpórea e normalização do lípidos sanguíneos.

À medida que envelhecemos, retemos menos cromo no organismo. O excesso de gorduras e açúcar na dieta aumenta a excreção e consumo de cromo.

Apesar de ser considerado um elemento essencial que está envolvido no metabolismo de carboidratos, fazendo parte também do fator de tolerância a glicose, este nutriente está também associado com a diabetes e problemas cardiovasculares. Por mais, é visto que tem influência no metabolismo do colesterol e das proteínas. A toxicidade deste elemento está ligada a sua forma química. O Cr (VI) tem um grau maior de toxicidade, mutagenicidade e de natureza carcinogênica. Em sua forma trivalente está presente em alimentos em baixas quantidades, não sendo tóxico ao organismo. O Cr trivalente é utilizado como suplemento alimentar, porém em altas concentrações e baixos níveis de oxigênio sofre oxi-redução e altera sua valência tornando-se tóxico.

1.5.5 Mercúrio

Com o advento da Revolução Industrial e a difusão do uso do mercúrio em várias atividades humanas como agricultura, indústria eletrônica e medicina, observou-se um grande aumento nos níveis de mercúrio no ambiente em nível global. Durante

séculos, o mercúrio foi ingrediente importante em numerosos medicamentos, como: diuréticos, anti-sépticos, anti-sifilíticos, laxantes, soluções conservadoras de lentes de contato, vacinas e contraceptivos. Hoje é usado principalmente como catalisador na produção eletrolítica do cloro e da soda cáustica na indústria de cloro-álcali. É também utilizado em baterias, em vários tipos de lâmpadas elétricas, incluindo as fluorescentes e as de descarga de alta densidade, em interruptores, nanômetros, barômetros, e outros tipos de instrumentos de pressão, medição e calibração usados em laboratórios analíticos, de pesquisas químicas, físicas e biológicas, em amálgamas dentários, em pigmentos, em explosivos, no tratamento de minérios de ouro e prata e para refino de metais, na produção de ácido acético e acetaldeído a partir de acetileno, na taxidermia, em fotografia, na pintura e na produção de seda artificial (KLAASSEN, 1990; CHEMINFO, 2000; CLARKSON, 2002; COUNTER & BUCHANAN, 2004), o que acarreta em perdas significativas para o ambiente.

São vários os produtos mercuriais usados em formulações farmacêuticas onde cerca de 200 destes encontram-se registrados nos EUA. São utilizados principalmente, como conservantes em soluções nasais, oftálmicas, vacinas e produtos injetáveis. Entretanto, esse uso tende a diminuir com a substituição por outros conservantes (FDA, 1997) e com o banimento dos produtos mercuriais em vários países. No início de 2001, vários medicamentos desse tipo foram banidos do mercado brasileiro e substituídos por outros mais eficazes e que não contem o mercúrio (AZEVEDO, 2003).

O Hg deixou de ser usado, ou teve seu uso banido, como desinfetante em sementes de alimentos, como biocida, em pinturas como antidesfolhantes, em camada de revestimento em espelho, na produção de alguns tipos de vidros, no tratamento de feltro e como fungicida em papéis, devido aos seus efeitos nocivos em trabalhadores expostos e à população passível de exposição (WHO, 1989; SIMON *et al.*, 1990; DEVITO, 1995; CHEMINFO, 2000).

O uso do Hg no Brasil, em processos de mineração, pode ser estimado através de dados do Ministério de Minas e Energia, DNPM-DEM (2000), onde a produção nacional de ouro em 1999 foi de cerca de 41 toneladas, 17,4% menor que a verificada em 1998. Outras fontes admitem que, no Brasil, no processo de produção de amálgama de ouro, o uso do mercúrio é grande, estimando-se que, no mínimo 50 a 70 toneladas de mercúrio metálico sejam lançadas no ambiente anualmente devido à atividade de

garimpo, nos diversos locais de mineração do território brasileiro (PFEIFER *et al.*, 1990; QUEIROZ, 1995; MALM, 1998).

O símbolo moderno do mercúrio encontrado na tabela periódica, Hg, é derivado do nome grego **Hidrargyrium**, o qual significa prata líquida, sendo este o único metal no estado líquido à temperatura ambiente (HOFFMAN *et al.*, 1995). As formas químicas na qual o mercúrio pode ser encontrado naturalmente são: Mercúrio metálico (Hg^0); mercúrio monovalente (I) e mercúrio divalente (II), onde os átomos perdem um ou dois elétrons, respectivamente, formando o íon mercurioso (Hg^+) e o íon mercúrico (Hg^{2+}). Estes dois últimos formam diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os compostos formados a partir do mercúrio (II) são mais abundantes que aqueles formados a partir do mercúrio (I), e são encontrados na forma de cloretos, nitratos e sulfatos (AZEVEDO, 2003).

Formam, também, uma classe de inegável importância que é a dos organomercuriais, ligados a pelo menos um átomo de carbono originando compostos do tipo RHgX RHgR' , onde R e R' representam compostos orgânicos e X uma variedade de ânions. É importante ressaltar que os compostos organomercuriais são os mais considerados, do ponto de vista toxicológico, por sua toxicidade. Os que causam maior preocupação são os ligados aos radicais alquila de cadeia curta, onde o mercúrio se liga aos grupos metila, etila e propila (WHO, 1989). Os compostos organomercuriais têm aparências distintas e odores que variam de acordo com os radicais alquilas aos quais estão ligados (NIOSH, 1997).

O termo genérico metilmercúrio (MeHg) é usado para representar os compostos monometilmercuriais. Em alguns casos, a identidade exata destes compostos não é conhecida, exceto que contem o cátion metilmercúrio, $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$, associado tanto a um simples ânion como o cloreto, ou a moléculas de alto peso molecular, tais como proteínas, com cargas positivas ou negativas (WHO, 1990).

O Hg raramente é encontrado como elemento livre na natureza, mas encontra-se amplamente distribuído, porém em baixas concentrações, por toda a crosta terrestre (GOCHFELD, 2003; ANDERSON *et al.*, 2004). As fontes mais importantes são às do minério cinábrio (HgS), encontrado em rochas próximas de atividades vulcânicas recentes, em veios ou fraturas minerais e em áreas próximas de fontes de águas termais.

As emissões naturais mais significativas de Hg são as gaseificações da crosta terrestre, evaporação de corpos aquáticos e as emissões de vulcões (WHO, 1991). Admite-se que as emissões naturais sejam da ordem de 25.000 a 125.000 toneladas por ano. As emissões antrópicas se devem principalmente pela atividade das indústrias, sendo estas contribuintes em cerca de 55% da produção total de Hg (WHO, 1989).

Segundo AZEVEDO (2003), uma parcela do mercúrio encontrado na água é de origem natural, embora possa parcialmente ser de origem atmosférica e ter sido gerada também por atividade antropogênica. Portanto, é difícil avaliar quantitativamente as contribuições relativas à atividade antropogênica e à natural em relação aos produtos mercuriais que sofrem lixiviação do solo para a água.

No Brasil, o garimpo de ouro ainda é a maior fonte de emissão, embora esta atividade tenha se reduzido muito na última década (MALM, 1998; MAURO *et al.*, 1999; GUIMARÃES *et al.*, 2000; SANTOS *et al.*, 2002). As minas de Almadén, na Espanha, estão em operação desde 400 d.C. Além destas, existem outras de considerável expressão que ainda encontram-se ativas: Monte Amianta na Itália, várias minas na Rússia, México, América do Norte, Japão, Filipinas, Canadá, China, Turquia e na Irlanda (BIESTER & MULLER, 1999).

Através do estudo do ciclo global do mercúrio, verificou-se que este metal vem se bioacumulando através da cadeia trófica muito antes do surgimento do homem. O fato de que níveis de Hg foram muito altos nos primeiros anos da história da terra, onde o oxigênio ainda não tinha aparecido na atmosfera, sustenta esta hipótese. (CLARKSON, 1995).

Até o final dos anos 60, considerava-se que os compostos de mercúrio, e especialmente o mercúrio elementar liberado eram simplesmente assimilados pelo ambiente sem causar problemas. Mais tarde foi demonstrado que o mercúrio inorgânico podia ser metilado no sedimento de água doce, formando mono e dimetilmercúrio. Esta metilação era favorecida por certos organismos vivos. Estes experimentos forneceram a primeira evidência de que a conversão dos compostos de mercúrio podia envolver microorganismos aeróbicos (CLARKSON, 1997).

O mercúrio tem sido utilizado na agricultura, principalmente como fungicida, na amalgamação do ouro e em setores industriais, como no da produção de cloro, soda, lâmpadas fluorescentes, termômetros, etc. (KIRK & OTHMER, 1978; WHO, 1990). A

utilização crescente do mercúrio tem tido como consequência o aumento do mesmo no meio ambiente. Independentemente da forma química do mercúrio emitida, se estabelece o denominado "Ciclo Global" do mercúrio. Através desse ciclo, o mercúrio pode ser transportado e distribuído de fontes terrestres para os sistemas hídricos e vice-versa. Nos oceanos, rios e lagos, se dá o chamado "Ciclo Local" do mercúrio, onde ocorre a metilação do metal (WHO, 1989). O mercúrio entra na cadeia trófica sofrendo biomagnificação de um nível trófico para outro superior. Nesse contexto, o homem, pelo consumo de alimentos, principalmente de pescado, torna-se vulnerável ao mercúrio (GOLDWATER, 1971).

Na natureza o Hg é distribuído através de fontes poluentes que podem ser de origem geológica natural ou antrópica. As formas inorgânicas podem, por processos biológicos, físicos ou químicos, serem convertidas em compostos como o metilmercúrio que, por serem solúveis em água, levam a contaminação das águas do mar e da biota aquática (FERREIRA, 1979). Ele é fixado preferencialmente no grupamento sulfidril da proteína do pescado, acumulando-se principalmente como metilmercúrio, que é caracteristicamente neurotóxico e a forma química mais deletéria ao homem (BISINOTI et al, 2004; KITAHARA et al, 2000). No ecossistema aquático o mercúrio participa de inúmeras reações observadas na Figura 1.1.

Muitos problemas já foram observados em relação à sua toxicidade, mas o incidente ocorrido na Baía de Minamata, Japão, na década de 60, ilustra claramente o potencial tóxico do mercúrio como contaminante em pescado. A contaminação ambiental foi causada pelo despejo de subprodutos de uma indústria química diretamente na referida baía. A contaminação da água e posteriormente dos organismos aquáticos teve consequências drásticas para a população local, que tinha como base de sua dieta o pescado. Foram relatados 2520 casos de intoxicação, dos quais 1043 resultaram em óbitos (HARADA, 1995).

Figura 1.1 Ciclo simplificado do mercúrio no ambiente (PUC-RIO, 2009)

Vários estudos mostram a ação nociva dos elementos tóxicos no organismo, como o mercúrio, amplamente distribuído na natureza através de fontes poluentes, sendo relacionado com intoxicações no homem ocasionadas pelo consumo de peixes e seus derivados. Esse processo se dá de forma progressiva e ocorre através da cadeia trófica e da água. O mercúrio é encontrado em suas formas inorgânicas, como metal ou sais metálicos podendo originar, por processos biológicos, físicos e químicos, a formação de compostos de metilmercúrio, que por serem solúveis em água, acabam contaminando as águas dos mares e a biota aquática. Alterações e interações, químicas e biológicas no ambiente aquático, podem determinar a ionização do metal e viabilizar a formação de metilmercúrio (MELAMED et al., 1997; GUIMARÃES et al., 2000; HYLANDER et al., 2000; RAVICHANDRAN, 2004).

Os organismos que vivem próximos às regiões costeiras industrializadas, e mesmo em zonas pelágicas próximas, possuem concentrações basais, em termos de metais tóxicos (BRAGA, 2002). O consumo continuado de peixes com altas concentrações de compostos de mercúrio constitui-se num fator de risco para as populações que o consomem, devendo estes ser monitorados para evitar possíveis danos à saúde. A Portaria 685 da ANVISA (Brasil, 1998) recomenda o limite máximo de mercúrio nos peixes e produtos da pesca (exceto predadores) de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e peixes predadores de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Frente a essa constatação, há a necessidade de um controle

das taxas de mercúrio total nas espécies de peixes mais consumidas pela população de uma região.

Os peixes atuam como indicadores biológicos de poluição em sistemas aquáticos para a estimativa de níveis de poluição por elementos tóxicos e traço. Os peixes bioacumulam esses metais, porque ocupam diferentes níveis tróficos e são de diferentes tamanhos e idades. Observações de várias espécies de peixes marinhos e de água doce indicam que os teores de elementos químicos sejam eles nutrientes ou metais tóxicos, variam entre diferentes espécies e, mesmo, entre indivíduos de mesma espécie, em função do local de captura, habitat, sexo, idade, entre outros fatores.

1.6 Peixes como indicadores biológicos de poluição por metais traço

Os bioindicadores são conhecidos como espécies sentinelas e são utilizados como os primeiros indicadores de efeito do estresse causado por contaminantes (ADAMS, 2002).

Ao escolher um bioindicador, deve-se observar algumas características importantes, de acordo com o estudo que será desenvolvido. Um bioindicador ideal deve sobreviver em ambientes saudáveis, mas também apresentar resistência relativa ao contaminante que está exposto. Outros aspectos que podem facilitar o desenvolvimento de um estudo é a abundância dessa espécie no ambiente e a facilidade em adaptar-se aos ensaios laboratoriais (AKAISHI, 2003).

Os peixes são importantes recursos vivos, sejam pelo seu potencial comercial já que em vários países são a principal fonte de proteína da população, seja pelo aspecto ecológico, não menos importante para os ecossistemas aquáticos. Vários trabalhos utilizam estes vertebrados para avaliar efeitos tóxicos de diversos contaminantes dentre eles os organofosforados, carbamatos e metais pesados (SILVA FILHO *et al.*, 2000).

Uma vez absorvido por organismos, os metais tóxicos são geralmente retidos por proteínas e então transportados pelo sangue até tecidos onde podem ser estocados, ou biotransformados. Porém, a concentração de metais encontrada em diferentes organismos expostos a um ambiente afetado por estes poluentes, depende também de fatores ambientais e biológicos do animal que vão interferir nos processos de biodisponibilidade (HEATH, 1995).

Quando a velocidade de absorção de um xenobionte, seja por exposição através da água ou do alimento, excede a velocidade de eliminação do mesmo, ocorre um acúmulo do composto, processo conhecido como bioconcentração ou bioacumulação. Isso no entanto vai depender de alguns fatores como: forma química do composto, concentração na água ou alimento, hábito alimentar, nicho ecológico, espécie envolvida, tempo de exposição e meia vida biológica nos tecidos (JOHNSON,1993). A bioconcentração ocorre mais intensamente em níveis tróficos superiores. O termo biomagnificação é reservado principalmente para processos onde ocorre uma bioacumulação associada aos diferentes níveis tróficos, sendo que peixes podem estar sujeitos a ambos processos: bioconcentração diretamente da água ou alimento e biomagnificação através da cadeia alimentar (HEATH, 1995).

Informações importantes sobre o potencial tóxico dos metais podem ser obtidas diretamente através dos ambientes contaminados e através de estudos de simulação em laboratório, estes diferindo quanto ao objetivo e metodologias de avaliação. Estudos em toxicologia ambiental devem considerar alguns aspectos importantes: escolha do modelo de estudo (bioindicador), escolha dos parâmetros analisados (biomarcadores) e o tipo de desenho experimental (campo ou laboratório). Somente assim será possível contribuir com informações que possibilitem uma melhor compreensão e a solução dos problemas ambientais.

O emprego da biota em pesquisas de monitoramento ambiental data da década de 60 e foi primeiramente utilizado por FOLSOM et al. (1963) apud TOMAZELLI (2003), na tentativa de quantificar a contaminação das águas da Califórnia por radionuclídeos. Ainda segundo TOMAZELLI (2003), no final da década de 60 e início dos anos 70, outros pesquisadores iniciaram estudos sobre a possibilidade de utilização de organismos para monitorar contaminantes conservativos em ecossistemas aquáticos.

Os estudos em que são utilizados organismos como monitores de poluição, apresentam muitas vantagens sobre análises químicas de compartimentos abióticos. Organismos somente acumulam as formas biologicamente disponíveis do poluente e estão sempre presentes no meio-ambiente, possibilitando assim a monitoração contínua de poluentes. Organismos integram flutuações de concentrações de poluentes através do tempo e a magnificação permitida pela bioacumulação, pode apresentar vantagem em relação a acurácia e custo da análise de poluentes traço, principalmente quando estão

presentes em concentrações perto do limite de detecção analítica (MARCOVECCHIO, 2004).

E os peixes além de suas qualidades nutricionais podem também ser considerados como um dos mais significativos indicadores em sistemas aquáticos para a estimativa de níveis de poluição por metais tóxicos, porque eles bioacumulam esses metais, ocupam diferentes níveis tróficos e são de diferentes tamanhos e idades (BURGER et al., 2005).

Recentemente, tem-se dado muita atenção à concentração de alguns elementos inorgânicos em peixes de água doce e outros organismos aquáticos (FARKAS e col., 2003; MANSOUR & SIDKY, 2002; MOISEENKO & KUDRYAVTSEVA, 2001). As espécies comerciais têm sido bastante investigadas com o objetivo de avaliar os riscos para a saúde humana.

A biodisponibilidade de um elemento é a medida do potencial que o mesmo tem para ser absorvido pelos seres vivos, estando diretamente relacionado com a forma química deste composto no meio ambiente (ROON, 1999). A maior parte destes elementos pode ser transportada basicamente de dois modos: como espécies dissolvidas na água e/ou associados às partículas sólidas.

Os compostos/elementos inorgânicos indesejáveis presentes nos alimentos são conceituados pela legislação brasileira como *aditivos incidentais*, que por definição é toda substância residual ou migrada presente no alimento, em decorrência: 1) de tratamento prévio a que tenha sido submetida à matéria-prima alimentar ou o alimento “in natura”; 2) do contato do alimento com artigos e utensílios empregados nas diversas fases de fabricação, manipulação, embalagem, transporte ou venda (Decreto-Lei nº986 de 21/10/69 – D.O.U. de 21/10/69). Os aditivos incidentais são considerados contaminantes, segundo o Comitê Misto de Peritos da FAO/OMS sobre Aditivos para Alimentos da Comissão do *Codex Alimentarius*, sendo que o arsênio, cádmio, cobre, estanho, ferro, mercúrio e zinco se enquadram nessa definição: são *aditivos incidentais*, são contaminantes.

Na legislação brasileira o instrumento que estabelece os limites máximos de tolerância para os contaminantes inorgânicos em alimentos é o Decreto nº55.871, de 26/03/65 (D.O.U. de 29/05/65 – Seção I, Parte I). Já existem resoluções posteriores alterando o decreto original (MANTOVANI, 2005).

Atualmente, encontra-se em vigor no País a Portaria nº685, de 27/08/98 (D.O.U de 24/09/98) da SVS/MS. Esta Portaria internaliza os pontos já harmonizados no Mercosul sobre o tema. No caso de alimentos não contemplados na presente regulamentação, permanecem válidos os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos previstos na legislação vigente (MANTOVANI, 2005).

Sabe-se que os elementos tóxicos podem ser perigosos mesmo em baixas concentrações, quando ingeridos durante um longo período de tempo. Os metais essenciais podem também produzir efeitos tóxicos quando a ingestão do metal é excessivamente elevada (CELIK & OEHLENSCHLAGER, 2006).

1.6.1 Contaminação mercurial em peixes

A absorção do Hg presente na água por organismos aquáticos é influenciada pela concentração desse elemento, pela taxa metabólica e pela eficiência de absorção (disponibilidade), determinada pelas características do ambiente aquático. Este último fator é o menos entendido e talvez seja a condição mais importante que governa a absorção do mercúrio pelos peixes em condições naturais.

Os sedimentos de rios, lagos e do mar poluídos com Hg, são perigosos porque o Hg confinado pode permanecer ativo para a metilação por cerca de 100 anos, mesmo quando a fonte de poluição é eliminada. A persistência do metilmercúrio nos peixes é relativamente alta porque ele é metabolizado muito lentamente. A meia-vida do metilmercúrio em peixes ocorre em função da espécie, variando geralmente de um a três anos. A forte ligação do metilmercúrio com os peixes não é destruída pelo cozimento ou fritura. A meia vida dos compostos fenilmercúricos e a do mercúrio inorgânico são geralmente menores que a do metilmercúrio (QUEIROZ, 1995).

A toxicidade do Hg aumenta com a temperatura e diminui com a dureza da água e é menos acentuada em sistemas estáticos como lagos, do que em rios, com fluxo constante de água. Tanto o Hg orgânico quanto o inorgânico são absorvidos diretamente da água como dos alimentos ou da ingestão dos sedimentos, sendo que a ingestão de alimentos contaminados é uma das rotas mais importantes de acúmulo de Hg em peixes (NIENCHESKI *et al.*, 2001; KEHRIG *et al.*, 2002; GOCHFELD, 2003). No entanto, o metilmercúrio acumula-se mais eficientemente do que o Hg inorgânico na maioria dos organismos aquáticos. Esse processo de acumulação provoca a concentração de Hg em

quantidades cada vez maiores nos animais que ocupam níveis tróficos superiores da cadeia alimentar. Isto tem sido observado através de seus hábitos alimentares, onde peixes piscívoros, com posição elevada na cadeia alimentar, freqüentemente acumulam altos níveis de mercúrio, quando comparados a peixes onívoros e planctívoros. Porém, a concentração de Hg em tecidos também pode aumentar com a idade, peso, produção microbiana, concentração e biodisponibilidade do mercúrio no ecossistema (ZHOU & WONG, 2000; ASCHNER, 2002).

Estudos conduzidos por LACERDA *et al.* (1994), demonstraram que as concentrações de mercúrio total no músculo de 12 espécies de peixes coletadas na região mineradora de Carajás, no sul do Pará, estavam relacionados com o hábito alimentar do peixe. Os carnívoros apresentavam concentrações de mercúrio maiores que os herbívoros e onívoros. Os peixes carnívoros maiores apresentavam maior concentrações que os menores e o metilmercúrio, correspondia à cerca de 91,7% do mercúrio total nos peixes analisados.

Outro estudo realizado por MAURICE-BOURGOIN *et al.* (2000), em peixes da região de mineração da bacia do rio Madeira, mostrou que os peixes piscívoros da região do rio Beni apresentaram concentrações de 0,33 a 2,30 mg kg⁻¹, enquanto nos onívoros e naqueles que se alimentam de lama estes teores variam de 0,02 a 0,19 mg kg⁻¹, sendo que o Hg acumulado pelos peixes carnívoros encontrava-se principalmente na forma orgânica de metilmercúrio e representou 73 a 98% do total analisado.

PFEIFFER *et al.* (1989) observaram que, na região de mineração de Rondônia, as concentrações nas águas de rios tributários de florestas variaram de 0,1 a 8,6 µg L⁻¹, enquanto, no sedimento, atingiram concentrações de até 19.800 µg L⁻¹. Nas partes comestíveis dos peixes desses rios, a concentração de Hg atingia até 2.700 mg kg⁻¹ em peso seco, ou seja, acima do recomendado pela ANVISA para consumo humano (1.000 µg kg⁻¹, peso úmido). (Brazil, 1998).

A distribuição do mercúrio em peixes resulta do movimento do metal, a partir das diversas vias de absorção (brânquias, pele e trato digestivo). Uma vez vencida a barreira biológica, as fases seguintes incluem basicamente o transporte para o sangue e órgãos. No entanto, as interações entre o mercúrio e as membranas biológicas, irão depender das características físico-químicas do meio como mencionado anteriormente (BOUDON *et al.*, 1983; DRISCOLL *et al.*, 1994).

OLIVEIRA RIBEIRO *et al.* (1999), em experimento com *Salvelinus alpinus*, demonstrou que o movimento do metilmercúrio entre os compartimentos do corpo é surpreendentemente baixo, levando 27 dias para sua completa transferência do intestino para o sangue e 48 dias para restante do corpo. Isto provavelmente ocorre pela limitação de transferência de MeHg dos eritrócitos, para o plasma e tecidos, devido à baixa concentração plasmática de ligantes sulfidríla.

Os efeitos tóxicos do mercúrio variam de acordo com a espécie considerada, o tempo e o modo de exposição, o desenvolvimento de tolerância fisiológica, os teores de metal e com fatores ambientais locais. A tolerância fisiológica ao metal pode ser adquirida pelo indivíduo ou controlada por expressão gênica hereditária (PAIN, 1995).

Peixes de localidades suscetíveis à contaminação que recebem deposição atmosférica de mercúrio podem acumular metilmercúrio em suas gônadas, resultando na redução desta atividade e comprometendo o sucesso reprodutivo da espécie (FRIEDMANN *et al.*, 1996).

Para o Hg inorgânico dissolvido na água, ocorre maior concentração nos rins, seguido das brânquias, fígado e baço (OLIVEIRA-RIBEIRO *et al.*, 1996). Nas brânquias, se observam alterações morfológicas nas lamelas respiratórias, diminuindo a capacidade de trocas gasosas com o meio. Acredita-se que a hipoxemia seja a principal consequência da exposição ao Hg dissolvido na água. De acordo com HEATH (1995), a combinação de hipoxemia e outras disfunções como a falta de regulação iônica, podem causar a morte do animal.

A eliminação do MeHg de organismos aquáticos e em peixes é lenta, podendo levar meses ou anos (BEYER *et al.*, 1996). A eliminação de Hg inorgânico é rápida e assim a maior parte é retida como MeHg (WHO, 1989). A meia-vida biológica do Hg em peixes é de aproximadamente dois a três anos (USEPA, 1997).

1.6.2 Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos no Brasil

A Tabela 1.2 apresenta os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em peixes e produtos de pesca no Brasil (Brasil, 1998; CETESB, 2001).

Sabe-se que os peixes acumulam concentrações substanciais de mercúrio (Hg) em seus tecidos e pode representar a maior fonte desse elemento na dieta de seres humanos. A biotransformação de Hg em MeHg (metilmercúrio – a forma mais tóxica desse elemento) se constitui num problema sério para a saúde humana.

Os elementos tóxicos Cd, Hg e Pb podem ser assimilados, estocados e concentrados por organismos através da cadeia alimentar, resultando em prejuízo fisiológico (RUITER, 1995). A maioria das reações químicas que explicam sua toxicidade a nível celular envolve transferência eletrônica, formação de radicais livres e sua influencia na cadeia do DNA, com possíveis conseqüências em fenômenos de mutagenicidade, genotoxicidade e carcinogenicidade (HALLIWELL & GUTTERIDGE, 1996), assim como reações de competição com os elementos essenciais.

A distribuição de metais em certos tecidos de peixes é extremamente importante. A remoção desses tecidos pode reduzir seus níveis em alguns pratos de peixe. Atualmente, há limites na Europa para Hg, Cd e Pb, definidos pela regulamentação da Comunidade Européia.

Tabela 1.2. Limites máximos de tolerância (mg kg^{-1}) estabelecidos para contaminantes inorgânicos (peso úmido) (Brasil, 1998 ^a; CETESB, 2001 ^b, EPA, 1999).

Contaminante	BRASIL		EPA	USFDA
As	1,0 ^a	Peixes e produtos da pesca		
Cd	1,0 ^a	Peixes e produtos da pesca		
Cr	0,1	Qualquer alimento (p.s.c)		11,0
Cu	30,0 ^b	Outros alimentos		
Hg	0,5	Peixes e produtos da pesca (exceto predadores de topo de cadeia)		
Hg	1,0	Peixes predadores	1,0	
MeHg			0,14	1,0
Fe			946,3	
Mn			54,0	
Pb	2,0 ^a	Peixes e produtos da pesca		
Ni	5,0 ^b	Outros alimentos		

Se			6,76	
Zn	50,0 ^b		405,6	

*p.s.c.- produto a ser consumido

Recentemente, a *US Food and Drug Administration* (FDA, 2001, 2004) ampliou as informações a respeito da qualidade dos peixes disponíveis em supermercados, mas ainda há poucos dados a respeito do nível de contaminantes em peixes com valor comercial, particularmente para peixes para os quais são esperados baixos níveis de metais tóxicos (BURGER & GOCHFELD, 2005). Ainda não é possível encontrar guias ou padrões para a maioria dos metais em tecidos de peixes e não há nenhuma referência individual para níveis aceitáveis para a maioria dos metais em peixes de água doce ou espécies marinhas. Algumas informações podem ser encontradas em documentos do *Codex Alimentarius Commission* reunidas sobre o patrocínio da *United Nations Food and Agriculture Organization* (FAO) e a Organização Mundial de Saúde (WHO) e de várias outras, incluindo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA). Muitos dos padrões foram revisados a partir da década de 1980 e o FDA, por exemplo, estipulou níveis para o MeHg (1.0 mg kg^{-1} – peso úmido) em peixe, mas não para outros metais. Ainda na década de 90, a EPA também estabeleceu um novo limite para MeHg de $0,1 \text{ } \mu\text{g Hg/kg}$ de peso corpóreo/dia ($0,1 \text{ } \mu\text{g/kg/dia}$) (EPA, 1997). Esse valor é 4,7 vezes menor do que o valor de $0,47 \text{ } \mu\text{g/kg/dia}$ preconizado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1989). A concentração média de Hg em peixes frescos e marinhos é cerca de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e, em termos práticos, isso significa que uma pessoa pesando 60 kg, em média, pode consumir somente 30 g de peixe por dia. Para Hg total em pescados, o Brasil fixou a tolerância em $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, para pescado não-predador e $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para pescado predador, em peso úmido (BRASIL, 1998).

1.7 Revisão da literatura

1.7.1 Trabalhos desenvolvidos no Brasil

A seguir, descrevem-se alguns trabalhos desenvolvidos no Brasil, utilizando pescados e/ou outras espécies marinhas como bioindicadores de poluição ambiental e também, estudos sobre a qualidade de pescados de diferentes regiões do país.

MORALES-AIZPURÚA e colaboradores (1999), determinaram níveis de Hg total em músculos de cações comercializados na cidade de São Paulo. Utilizaram a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS) para a quantificação de Hg, e foram encontrados teores que variaram entre 0,04 a 4,71 mg kg⁻¹, sendo que 54% das amostras se encontravam acima de 1mg kg⁻¹, limite da legislação para peixes predadores.

KITAHARA e colaboradores (2000) quantificaram mercúrio total em 11 espécies de peixes de água-doce, originárias de diferentes procedências comerciais. Os resultados obtidos para as espécies mandi (*Pimelodus maculatus*), tilápia (*Tilapia sp*), sagüiru (*Cyphocharax modestus*), lambari (*Astyanax sp*), sardela (*Triportheus sp*), traíra (*Hoplias sp*), curimbatá (*Prochilodus sp*) e dourado (*Salminus sp*), comercializadas em São Paulo – ESP., e para as espécies jaraqui (*Semaprochilodus insignis*), curimatã (*Prochilodus nigricans*) e matrinhã (*Brycon sp*), procedentes da Amazônia brasileira, variaram de 0,01 a 0,39 mg kg⁻¹ de Hg. Os resultados observados, sob o ponto-de-vista de Saúde Pública, se encontravam abaixo dos limites de 0,5 e 1,0 mg kg⁻¹ de Hg, para espécies não-predadoras e predadoras, respectivamente. Nas espécies carnívoras (traíra e dourado), os teores de mercúrio variaram de 0,26 a 0,39 mg kg⁻¹ de Hg. A expectativa de ocorrência de espécies excessivamente contaminadas não se confirmou.

O relatório da CETESB (2001) apresentou valores de As e metais tóxicos (Cd, Cu, Cr, Hg, Mn, Ni e Zn) em peixes (Robalo, Carapeba, Tainha, Parati e Tilápia do Nilo) coletados na Baixada Santista. Os resultados mostraram que, em geral, houve um decréscimo na concentração desses contaminantes quando comparados com os dados obtidos anteriormente (CETESB, 1990).

MACHADO e colaboradores (2002) estudaram a ocorrência de metais tóxicos (Pb, Cd, Hg, Cu e Zn) na ostra de mangue (*Crassostrea brasiliiana*) do estuário de Cananéia. Concluíram, a partir dos resultados obtidos, que esses metais se encontravam abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, não oferecendo riscos aparentes ao consumo humano.

Continuando esse estudo, PEREIRA e colaboradores (2002), estudaram a presença desses elementos em moluscos bivalves (*Crassostrea brasiliiana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*), coletados em vários bancos naturais da Baixada Santista. O Hg foi determinado por CV AAS e os demais contaminantes, por ICP OES. Os resultados obtidos mostraram que as amostras analisadas apresentaram níveis de Pb, Cd, Hg e Cu

inferiores aos limites estabelecidos pela legislação brasileira. Para Zn, as amostras de ostras apresentaram valores acima do limite de 50 mg kg^{-1} ; para as demais amostras analisadas, os níveis de Zn estiveram abaixo dos valores estabelecidos pela legislação brasileira.

No trabalho de PEDREIRA FILHO e colaboradores (2003), desenvolvido na UNINOVE (SP) com alunos de IC, foram determinados elementos metálicos em pescados comercializados na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo (CEAGESP) (11 espécies ao todo), cidade de São Paulo. Utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) para quantificação dos metais, e verificou-se que das 171 amostras de várias espécies analisadas, algumas revelaram teores de metais tóxicos (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) próximo aos limites da legislação brasileira.

Níveis de As total foram determinados na avaliação da qualidade do pescado (*Leporinus obtusidens* e *Pimelodus maculatus*) do Lago Guaíba, Porto Alegre (RS). Utilizou-se a técnica de AAS com gerador de hidretos, e os níveis encontrados estavam abaixo de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$, valor máximo de segurança do alimento, estipulado pela legislação brasileira. (MÖLLERKE et al., 2003).

VEADO e colaboradores (2007) analisaram metais poluentes em tecidos de tilápia do Nilo no Lago da Pampulha, utilizando para tal as técnicas de análise por ativação neutrônica (AAN) e ICP-MS para as determinações. Foram encontradas altas concentrações de bário (Ba) no rim (121 mg kg^{-1}), no músculo e no fígado. Os resultados indicaram que o rim tende a acumular muitos metais tais como o Al, Ba, Fe, Mn, Pb, Sr, Ti e Zn. Foram encontradas altas concentrações de Al nos rins (2 mg kg^{-1}). Os elementos As (2 mg kg^{-1}) e Cs (1 mg kg^{-1}) foram detectados no fígado e no músculo, respectivamente. Os autores citaram que, pelos resultados obtidos, a tendência do As é se depositar no fígado e o Cs, no músculo.

MORGANO e colaboradores (2007) avaliaram os teores de Hg total em 257 amostras de pescados *in natura* da cadeia produtiva da Baixada Santista, SP. As amostras foram procedentes de estabelecimentos inspecionados das cidades de Bertioga, Guarujá, Itanhaém, Mongaguá, Peruíbe, Praia Grande, Santos, São Vicente e do CEAGESP. A técnica utilizada para quantificação de Hg total foi a espectrometria de emissão com fonte de plasma indutivamente acoplado e gerador de hidretos (ICP OES-HG). A concentração de Hg nas diversas espécies variou de 0,166 a $0,878 \text{ mg kg}^{-1}$,

indicando que a quase totalidade das amostras não excedeu os limites de 0,5 e 1,0 mg kg⁻¹, para peixes não predadores e predadores, respectivamente, pela legislação brasileira.

TENUTA-FILHO e colaboradores (2007), num artigo de revisão, discutiram a ocorrência de Hg em cação. A partir desse estudo, verificaram que essa espécie acumula Hg total em níveis que não ultrapassam o valor de 1,0 mg kg⁻¹ (53,6%, n = 207). Por outro lado, em cerca de 93% dos casos, as quantidades de Hg não ultrapassaram os níveis de 3,0 mg kg⁻¹, sendo o metilmercúrio a espécie predominante.

TERRA e colaboradores (2008), analisaram metais tóxicos em tecidos de 3 espécies de peixes de diferentes níveis tróficos coletados no rio Paraíba do Sul, estado do Rio de Janeiro. Utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para a quantificação desses metais. Altas concentrações de Zn foram encontradas nas gônadas das espécies analisadas, podendo estar associadas a mecanismos de reprodução das espécies. A concentração máxima permitida de cromo e chumbo nos tecidos de peixes estudados foi excedida em muitos casos de acordo com a legislação brasileira, indicando a baixa qualidade da água do Rio Paraíba do Sul. A espécie carnívora estudada (*O. heptesus*) apresentou altas concentrações de metais em muitos indivíduos, confirmando a hipótese de que espécies carnívoras são mais propensas a acumular elementos tóxicos do que outras espécies em diferentes níveis tróficos.

1.7.2 Trabalhos realizados em outros países

Vários autores têm realizado estudos sobre a avaliação do conteúdo de metais tóxicos em peixes e outros frutos do mar (BLANCO et al, 2008; YUSA et al, 2008; AFONSO et al., 2007; DURAL et al., 2007; DALMAN et al., 2006; KHANSARI e col., 2005), e vários outros estudos, utilizando pescados como bioindicadores de poluição ambiental (KOJADINOVIC et al, 2007; AFONSO et al, 2007, FERNANDES et al, 2008).

MARCOVECCHIO e colaboradores (2004) utilizaram as espécies tainha e corvina para avaliar metais potencialmente tóxicos (Cd, Hg e Zn), sugerindo essas espécies como possíveis espécies bioindicadoras de contaminação no rio do estuário de La Plata. Utilizaram a técnica de AAS com chama de ar/acetileno e lâmpada de deutério com corretor de radiação de fundo para a quantificação desses metais. No caso da

corvina, as concentrações de Cd no fígado variaram de 0,95 a 5,34 mg kg⁻¹ (peso seco). Entretanto no músculo, foram encontradas concentrações abaixo do limite de detecção do método usado. Níveis de Cd no músculo da tainha, variaram de 0,20 a 0,44 mg kg⁻¹ (peso seco) enquanto no fígado, foram observadas concentrações de 7,85 a 12,4 mg kg⁻¹ (p.s.). Foram feitas avaliações dos teores de zinco e mercúrio nos tecidos nestas espécies, sempre no fígado se concentrando a maior parte do contaminante. Para Hg na corvina, não foi verificada grande diferença de teores nos tecidos, estando estes valores abaixo do limite máximo permitido para consumo.

KHANSARI e colaboradores (2005), determinaram a concentração de 5 metais tóxicos (As, Cd, Hg, Pb e Sn) em atum enlatado. Os elementos As e Hg foram determinados pela técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) com geração de hidreto, Cd e Pb por AAS com forno de grafite e o Sn, por AAS-chama. O método de digestão das amostras seguiu o procedimento da AOAC. Os resultados desse estudo indicaram que as amostras de atum provenientes do golfo Pérsico (Irã), apresentavam níveis muito abaixo dos limites permissíveis da FAP/WHO, para esses metais.

BURGER & GOCHFELD (2005), realizaram um estudo com 11 espécies de pescados obtidos em supermercados e feiras livres em New Jersey, EUA. Foram avaliadas as concentrações de As, Cd, Cr, Hg, Mn, Pb e Se. Os níveis para esses elementos estiveram abaixo daqueles níveis que podem causar efeitos adversos nos próprios peixes. Entretanto, os níveis de As, Hg, Pb e Se em alguns peixes, estavam dentro da faixa de concentração que pode causar alguns efeitos sub-letais em pássaros predatórios e mamíferos e, alguns peixes, excederam os limites preconizados pela legislação americana.

Uma investigação de metais em espécies economicamente importantes foi feita com indivíduos de uma lagoa na Turquia. DURAL e colaboradores (2006), analisaram 120 amostras, que foram coletadas sazonalmente e os metais potencialmente tóxicos (Cd, Pb, Cu, Zn e Fe) foram mensurados no músculo, rim, fígado e gônada de 3 espécies de pescado (*Sparus aurata*, *Dicentrarchu labrax* e *Mugil cephalus*). Para a quantificação dos metais utilizaram a técnica de FAAS (Chama) e Forno de Grafite (GFAAS). Os resultados mostraram que em algumas estações do ano, Zn, Cd e Pb apresentavam variações em suas concentrações no músculo, sendo às vezes mais altas que o limite máximo permitido.

KOJADINOVIC e colaboradores (2007) realizaram um completo estudo de bioacumulação de elementos traço em pescados pelágicos do Oceano Índico (oeste). Foram quantificados três elementos não essenciais Cd, Hg e Pb e cinco elementos essenciais Cu, Fe, Mn, Se e Zn em pescados (músculo, fígado e rim) de interesse comercial nessa região. Foram testadas as diferenças em bioacumulação elementar entre os tecidos analisados. Além disso, foram investigadas influências de fatores tais como condição física, tamanho, gênero e status reprodutivo nos níveis elementares. Alguns indivíduos apresentaram níveis de concentração para Cd, Hg, Pb e Zn acima dos limites para consumo humano.

AFONSO e colaboradores (2007) apresentaram dados de concentração para os metais tóxicos Cd, Hg e Pb em black scabbard fish (*Aphanopus carbo*) coletados nos arquipélagos dos Açores e Madeira, Portugal. Segundo os autores, os resultados se encontravam dentro dos níveis permitidos pela WHO e FAO, não representando risco para consumo humano, desde que o fígado dessa espécie fosse excluído e a parte comestível consumida com moderação.

FERNANDES e colaboradores (2008) analisaram metais tóxicos em água, sedimento e tecidos de tainha (*Mugil Liza*) de um lago em Portugal. As concentrações dos elementos Cr, Cu, Pb e Zn foram mensurados nestes três parâmetros. A tainha foi usada por ser a espécie predominante na região. Concentrações dos metais nos sedimentos variaram de acordo com os pontos de coleta e verificou-se certa ordem relativa de concentração ($Zn > Cu \sim Pb > Cr$), sendo o mesmo comportamento observado para as amostras de água. Os metais Cu e Zn apresentaram concentrações mais altas no fígado ($262 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ e 89 mg Zn kg^{-1}) do que no músculo ($<3 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ e 26 mg Zn kg^{-1}), enquanto Pb e Cr não foram detectados, nos tecidos dos peixes. Os resultados sugerem que Cu e Zn são os metais de maior preocupação na lagoa. Para a quantificação desses metais foi usada a técnica de AAS (Chama)

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 OBJETIVO GERAL

Em vista do exposto acima, o presente estudo teve por objetivo realizar uma avaliação nutricional e toxicológica em pescados disponíveis comercialmente para consumo, em duas regiões costeiras do estado de São Paulo, Cananéia (Litoral Sul) e Cubatão. A caracterização química dos pescados mais consumidos em ambas as regiões foi feita em relação aos constituintes nutricionais (micro, macronutrientes e ácidos graxos) e toxicológicos (Cd, Hg e Pb).

Esse estudo fez parte do projeto “Matéria orgânica marinha na avaliação de impacto ambiental – Biogeoquímica, Bioacumulação, Biotoxinas (MOBIO) (FAPESP processo 2005/ 50769-9), desenvolvido em parceria entre o IO/USP e o IPEN.

1.8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os micronutrientes (Ca, Fe, K, Na, Se e Zn) e outros elementos traço (As, Br, Co, Cr, Rb) em pescados, por meio da técnica de ativação neutrônica
- Avaliar os macronutrientes em pescados (composição centesimal: umidade, cinzas, lipídeos, proteínas e carboidratos).
- Avaliar a composição de alguns ácidos graxos em pescados
- Avaliar os teores dos elementos tóxicos (Cd e Pb) por espectrometria de absorção atômica (ETAAS) e de Hg, por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS).

As espécies mais consumidas da região de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo obtidas por meio de pesquisa de inquérito alimentar foram: Robalo (*Centropomus undecimalis*), Pescada (*Macrodon ancylodon*), Tainha (*Mugil platanus*) e Corvina (*Micropogonias furnieri*). Em Cubatão, Região Metropolitana da Baixada Santista - ESP, as espécies mais consumidas foram: Sardinha (*Sardella braziliensis*), Pescada foguete (*Macrodon ancylodon*), Tainha (*Mugil liza*), Perna de moça (*Menticirrhus americanus*) e Corvina (*Micropogonias furnieri*).

1.9 Áreas de estudo

Trata-se de dois estuários, assim temos a definição:

Os estuários são ambientes aquáticos de transição entre ecossistemas dulcícolas e marinhos. São regiões parcialmente fechadas nas quais a água do mar é bastante diluída pelo aporte de água doce do continente (THURMAN & TRUJILLO, 1999). As regiões estuarinas são extremamente importantes do ponto de vista biológico, pois apresentam grande riqueza de espécies e podem ser consideradas como “berçário” para diversas espécies marinhas, tanto pela proteção quanto pela grande disponibilidade de nutrientes (THURMAN & TRUJILLO, 1999).

Situados em regiões costeiras, os estuários frequentemente encontram-se localizados em áreas de grande atividade antropogênica, sendo, portanto susceptíveis aos impactos decorrentes destas atividades. As principais fontes de impacto ambiental em estuários seriam o escoamento de esgoto proveniente de áreas urbanas, a liberação de diversos produtos químicos (orgânicos e inorgânicos) pela atividade industrial, a agricultura e o fluxo de embarcações (DOMINGOS, 2006).

A salinidade nos estuários apresenta uma grande variação durante o ano, por isso as espécies que o habitam possuem uma grande tolerância a tais variações. Geralmente, nos estuários, as condições de alimento são muito favoráveis, levando a um grande número de organismos.

Os estuários muitas vezes comportam-se como eficientes reservatórios de poluentes trazidos pelos rios e mares. Isto é devido, aos aspectos hidrodinâmicos desses corpos de água e do longo tempo de residência do material depositado neles.

A comunidade que habita os estuários compõe-se de várias espécies que só se desenvolvem nessas regiões, além de espécies que vêm do oceano e algumas poucas que passam do oceano para os rios e vice-versa. Várias espécies que pertencem ao nécton oceânico utilizam os estuários como hábitat em suas primeiras fases de crescimento, devido ao abrigo e ao alimento abundante disponível. Assim sendo, as regiões comerciais de pesca dependem da conservação e proteção dos estuários.

1.9.1. Cubatão (Baixada Santista)

A região abriga o maior porto da América Latina (o Porto de Santos) e o maior pólo industrial do país, situado em Cubatão. Esta atividade industrial, de alto potencial poluidor, fez dos estuários de Santos e São Vicente grandes receptores de resíduos tóxicos e efluentes líquidos contaminados. Os poluentes industriais, juntamente com os resíduos e esgotos do Porto de Santos e das cidades da região, provocaram um grave quadro de degradação ambiental, com significativos reflexos na área social e de saúde pública. Este cenário foi agravado, ainda, pela disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos em locais impróprios, além dos freqüentes acidentes com derramamentos de óleo e outras substâncias tóxicas nos cursos d'água (CETESB, 1979; TOMMASI, 1979; CETESB, 2001, BRAGA e col., 2000).

No município de Cubatão estão localizadas importantes indústrias metalúrgicas, petroquímicas, fertilizantes, e outras igualmente poluidoras que se instalaram na região, a partir da década de 50, aproveitando-se das facilidades do maior porto marítimo do país, o Porto de Santos (MAZZONI-VIVEIROS & TRUFEM, 2004). O material poluente lançado na região pelas indústrias, sem um programa adequado de controle de emissão, levou a um processo de degradação ambiental intenso, causando destruição nas encostas da Serra do Mar, com danos visíveis à fauna e à vegetação fanerogâmica. Estudos realizados pela CETESB em amostras de água, sedimentos e organismos aquáticos provenientes da bacia do rio Cubatão, constataram a presença de alguns metais tóxicos e compostos orgânicos em concentrações muitas vezes superiores aos limites recomendados pela FAO/OMS. Entretanto, no último relatório divulgado pela CETESB, os resultados mostraram uma redução da contaminação ambiental, em relação aos estudos anteriores, para alguns metais (cádmio, chumbo, mercúrio) e alguns compostos orgânicos (hexaclorobenzenos). O retorno de peixes e outros organismos aquáticos à bacia do rio Cubatão, não garante a recuperação total do ecossistema, uma vez que alguns compostos químicos, entre eles os metais pesados, podem residir no ambiente, principalmente nos sedimentos, por longos períodos de tempo.

O processo de degradação dos ecossistemas costeiros e os efeitos deletérios da poluição começaram a serem revertidos somente a partir de 1984, quando se deu início a um intensivo programa de controle da poluição do ar, das águas e do solo, no pólo industrial de Cubatão (“Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão” levado a efeito pela CETESB). Apesar do grande esforço para o controle da poluição e

melhoria da qualidade ambiental, um levantamento da contaminação nos rios Cubatão, Perequê, Piaçaguera e Casqueiro, realizado em 1988, portanto após a implantação do programa de controle da poluição, concluiu que a região permanecia impactada por concentrações elevadas de metais tóxicos e compostos organoclorados na água, nos sedimentos e nos organismos aquáticos (peixes, siris e outros frutos do mar) (CETESB, 1990). Em 1992 recebeu da ONU o título de “Cidade Símbolo da Recuperação Ambiental”. A Figura 1.2 apresenta o mapa aéreo da região de Cubatão, ESP.

Figura 1.2 – Mapa aéreo da região de Cubatão

1.9.2. Cananéia (Litoral Sul)

O litoral sul é composto pelos municípios de Iguape, Ilha Comprida e Cananéia, onde se encontram o Complexo estuarino-lagunar de Iguape, Cananéia e Paranaguá,

áreas reconhecidas pela UNESCO como parte da Reserva da Biosfera, devido à sua importância enquanto meio ambiente natural e de culturas tradicionais. Cananéia localiza-se a uma latitude 25°00'53"sul e a uma longitude 47°55'36" oeste, estando a uma altitude de oito metros.

De acordo com o censo do IBGE de 2003, referente a 2000/2001 o total de habitantes é de 12.298 pessoas, sendo que 10.204 pessoas estão na cidade e 2.094 no campo. A taxa de urbanização é de 83%, sendo que a densidade demográfica fica em 9,8 habitantes/km². Deste total de habitantes 54% são homens e 46% são mulheres, com faixa etária de 32,5% menores que 15 anos, 61% entre 15 e 64% e 6,4% acima de 64 anos.

Cananéia foi classificada como "Cidade Monumento" por lei federal nº 2.627, de 1966 e teve seu centro inscrito no livro do Tombo V, resolução nº 06, de 27.11.69. Em 1973, teve seu tombamento revisto e modificado sendo definidas cinco manchas que englobam os bens imóveis tombados; contudo ao verificar-se o raio da área de proteção envoltória (300m), notar-se-á que as manchas se sobrepõem e, ainda, se preservará todo o núcleo histórico (MENDONÇA, 2007).

Em vista disso, a partir de 1973, os técnicos do CONDEPHAAT (Conselho de Defesa do Patrimônio Histórico, Arqueológico, Artístico e Turístico do Estado de São Paulo) alertaram sobre a necessidade da realização de um plano de redefinição de área urbana, que impusesse certas restrições às novas construções, cuidado com o calçamento das ruas, com a localização do entreposto de pesca, terminal de ferry-boat, sistema de posteamento e fiação de força e luz, e paisagem natural. Entretanto, o entreposto foi construído em lugar impróprio, as ruas foram calçadas sem critérios de preocupação ambiental, as novas condições de preocupação ambiental, as novas construções, por vezes, descaracterizam o conjunto.

Atualmente, a base econômica do município é a pesca e o turismo. Este último, ainda muito desestruturado, não atendendo a demanda de picos, com falta de atendimento bancário, saúde, segurança e serviços. A pesca é a principal fonte econômica de Cananéia, com os principais produtos sendo os camarões, a ostra, peixe (corvina, pescadas, robalo, linguado, etc.). Também encontramos extrativismo vegetal de musgos, agricultura familiar (principalmente de banana, maracujá, milho e mandioca) e pequena pecuária (bovinos e búfalos) (MENDONÇA, 2007).

Cananéia é um dos 15 municípios paulistas considerados estâncias balneárias pelo Estado de São Paulo, por cumprirem determinados pré-requisitos definidos por Lei Estadual. Tal *status* garante a esses municípios uma verba maior por parte do Estado para a promoção do turismo regional. Também, o município adquire o direito de agregar junto a seu nome o título de Estância Balneária, termo pelo qual passa a ser designado tanto pelo expediente municipal oficial quanto pelas referências estaduais.

A Figura 1.3 apresenta o mapa aéreo da cidade de Cananéia, estado de São Paulo.

Figura 1.3 – Mapa aéreo da região de Cananéia

CAPÍTULO 2

2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DO PESCADO (LOGATO, 1998)

Sob o nome de pescado e marisco, engloba-se a grande variedade de peixes e moluscos de origem marinha ou de água doce. Cerca de 1500 espécies são pescadas em quantidade suficiente para relevância comercial. Geralmente, teleósteos tanto pelágicos como demersais.

Sua estrutura corporal geralmente tem estruturas simétricas, divididas em cabeça, corpo e cauda, superfície do corpo recoberta de pele, onde se assentam as escamas.

Seu aparelho digestivo é dividido (baseado em critérios anatômicos e histológicos)

- **Intestino cefálico** → cavidade buco-faríngea (boca e seus anexos mais faríngea);
- **Intestino anterior** → esôfago e estômago;
- **Intestino médio** → intestino propriamente dito;
- **Intestino posterior** → esfíncter íleo-cecal ausente ou reto

Figura 2.1 – Anatomia e Fisiologia do peixe

Musculatura: três grupos de músculos estriados: da cabeça, do corpo e aletas.

- Mais curta que a de mamíferos de abate;
- Sarcoplasma e miofibrilas;
- Envoltas pelo sarcolema;
- 40 % a 60 % do peso total;
- tecido branco (ou claro) e vermelho (ou escuro).

Músculo escuro:

- abaixo da pele, ao longo da linha lateral;
- Relacionado com a sustentação da natação;
- Pelágicos – até 48 % do peso do músculo;
- Maior conteúdo de gordura, mioglobina e glicogênio.

2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA – VALOR NUTRICIONAL (LOGATO, 1998)

A composição química do peixe é variável conforme a espécie, idade, estado fisiológico, época e região de captura. Ex: arenque e cavala: % gordura intramuscular varia de 10 % (final da desova) a 25 % (época de máxima alimentação).

2.1.1 Proteínas:

Sarcoplasmáticas, miofibrilares e insolúveis (estroma);

- Sarcoplasmáticas:
 - 20% a 30%;
 - atividade enzimática;
 - variam muito segundo as espécies.
- Miofibrilares:
 - 65% a 75%;
 - actina, miosina e tropomiosina;
 - paramiosina (moluscos).
- Estroma:
 - 3% a 10% (elasmobrânquios)
 - a temperatura de gelatinização do colágeno do pescado é inferior à dos mamíferos de abate.

- Aminoácidos:
 - similar aos mamíferos;
 - rico em a.a. essenciais;
 - alto valor biológico.

2.1.2. Gordura:

Grande variação: bacalhau: <1,0%; merluza: 1,0–1,5%; truta: 5,0%; sardinha/cavala/arenque: até 25% ou mais. Varia nas diversas partes do corpo

Divide-se em dois grupos:

- Lipídeos de reserva:
 - em maior quantidade;
 - mais abundante no músculo escuro;
 - principalmente triglicerídeos;
- Lipídeos estruturais:
 - não servem como material de reserva;
 - função biológica;
 - fosfolipídeos.

Características:

- maior variedade de ácidos graxos;
- maior proporção de ácidos graxos de cadeia longa;
- rico em ácidos graxos polinsaturados (+/- (?) 30 % do total)
- ômega 3 e ômega 6.

A Tabela 2.1 apresenta os dados de caloria, gordura e proteína em diferentes espécies de pescado.

Tabela 2.1 Tabela com dados de calorias, gordura e proteína para diferentes espécies de pescado

Peixe	Kcal/100g	Gordura %	Proteína %
Cação	56	0,29	13,30
Corvina	80	0,86	17,93
Sardinha	102	2,10	20,45
Tambaqui	151	5,80	24,80
Tilápia	72	0,19	16,15
Tucunaré	102	2,30	20,40

2.1.3 Compostos nitrogenados não-proteicos:

- Dissolvidos no sarcoplasma e no líquido intercelular;
- Maioria dos peixes: 9 – 18 % do total do N muscular;
- Elasmobrânquios: 33 – 39 % do N;
- Aminoácidos livres, dipeptídeos, compostos de guanidina (creatina), óxido de trimetilamina, uréia e nucleotídeos;
- Escombrídeos e clupeídeos (atum, sardinha, bonito, cavala): elevados níveis de histidina ⇒ descarboxilação microbiana ⇒ histamina;
- Moluscos e crustáceos: ricos em a.a. livres;
- OTMA – óxido de trimetilamina:
 - ausente em mamíferos e peixes de água doce;
 - grandes quantidades em elasmobrânquios e lulas;
 - boa quantidade em gadídeos (bacalhau, merluza);
 - OTMA ⇒ ação bacteriana ou enzimática ⇒ TMA e DMA ⇒ odor característico de peixe deteriorado
- Uréia ⇒ ação bacteriana ⇒ amoníaco (elasmobrânquios – 2% tecido muscular)
- Nucleotídeos: ATP
 - peixes: ATP ⇒ ADP ⇒ AMP ⇒ IMP ⇒ Inosina ⇒ Hipoxantina
 - moluscos: ATP ⇒ ADP ⇒ AMP ⇒ Adenosina ⇒ Inosina ⇒ Hipoxantina

- ATP $\Rightarrow$ IMP – processo autolítico rápido – antes do pH final constante – pescado fresco $\Rightarrow$ sabor agradável
- IMP $\Rightarrow$ Inosina $\Rightarrow$ Hipoxantina – mais lento, pH mais constante – perda de frescor $\Rightarrow$ sabor amargo indesejável

2.1.4 - Minerais e Vitaminas: (LOGATO, 1998)

Existem em grande variedade:

- Ca, P, Na, K, Mg (grande quantidade);
- I, Fe, Cu, Co, Zn (menor quantidade);
- Carne de crustáceos e moluscos: maior quantidade de Ca;
- Sardinha enlatada com espinhas (fonte de Ca)
- Iodo: superior na gordura e menor em peixes de água doce;
- Vitamina A – nas vísceras (fígado);
- Vitamina B₁₂: quantidades significativas.

2.2 Dieta ou regime alimentar dos pescados (ZAVALA-CAMIN, 1996)

Refere-se à natureza do alimento preferido ou mais usado pelo peixe.

De acordo com a diversidade dos alimentos, os peixes são divididos em eurifágicos, quando consomem vários itens alimentares; estenofágicos, quando consomem pouca diversidade de itens e monofágicos, quando existe o domínio de um item (NIKOLSKI, 1963; KAPOOR ET AL, 1975).

De acordo com a natureza do alimento, as espécies são classificadas em herbívoras, carnívoras, onívoras e detritófagas (incluindo plâncton) (HYATT, 1979). São também reconhecidas as espécies iliólogas e algumas que poderiam ser chamadas de especialistas, embora todas as outras citadas também sejam especialidades.

2.2.1 Planctívoros ou planctófagos

São assim denominados os peixes que se alimentam predominantemente de plâncton

2.2.2. Herbívoros

São peixes que selecionam alimento vegetal vivo: vegetais superiores, macro e microalgas bentônicas e fitoplâncton.

Embora o peixe que se alimenta de fitoplâncton possa ser denominado herbívoro, essa expressão é mais apropriada para os que se alimentam principalmente de vegetais multicelulares, devido às adaptações anatômicas necessárias para utilizar esses vegetais e às implicações ecológicas de tal atividade.

2.2.3. Carnívoros

São peixes que selecionam alimento animal vivo, incluindo zooplâncton. Quando o alimento é constituído principalmente por peixe é chamado de piscívoro ou ictiófago; quando por crustáceos, carcinófago, quando por moluscos, malacófago, quando por cefalópodos, teutófago, quando por insetos, insetívoro, etc.

A maioria dos peixes marinhos tem dietas predominantemente carnívoras.

2.2.4. Onívoros

São peixes que se utilizam alimento animal e vegetal vivo, em partes bastante equilibradas.

O peixe onívoro combina ingestão de alimento animal, que é de alto valor energético, porém requer um certo esforço para obtê-lo, com ingestão de alimento vegetal, que é de baixo teor energético, porém pode ser obtido com menor esforço, com a condição de ter capacidade para digeri-lo.

2.2.5. Detritívoros

São peixes que se alimentam de matéria orgânica de origem animal em putrefação e/ou matéria vegetal em fermentação. Alguns detritívoros, talvez todos, têm suas dietas complementadas com algas e bactérias.

2.2.6. Iliófagos

São peixes que ingerem substrato formado por lodo ou areia, que por si só não representa um tipo de alimento. O substrato é ingerido porque nele são encontrados os alimentos procurados (animal, vegetal ou detrito) sendo que esses peixes contam com um aparelho digestivo adaptado para selecioná-lo. Conseqüentemente, seria mais apropriado denominar o hábito de ingerir substrato, junto com o tipo de alimento usado, como: iliófago-detritívoro, para diferenciá-lo do detritívoro que não ingere lodo, etc.

2.3 Descrição das espécies estudadas

Descrevem-se a seguir, as espécies estudadas no presente trabalho e os seus respectivos hábitos alimentares (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

***Micropogonias furnieri* (nome popular: corvina)**

Nadadeira dorsal anterior com 10 espinhos, posterior com 1 espinho e 26 a 30 raios; anal com 2 espinhos e 7 a 8 raios; nadadeira caudal com os raios medianos um pouco mais desenvolvidos que os demais em exemplares adultos. Rastros relativamente curtos, 21 a 25 no primeiro arco branquial. Escamas ctenóides no corpo e topo da cabeça, ciclóides no focinho, parte lateral da cabeça e opérculo (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

Corpo prateado, mais escuro no dorso, onde existem estrias oblíquas escuras acompanhando as séries de escamas, estendendo-se pouco abaixo da linha lateral; nadadeira dorsal anterior com a margem enegrecida, as demais nadadeiras claras com alguma pigmentação escura esparsa.

Espécie costeira, encontrada em fundos de lama e areia, mais comumente em profundidades inferiores a 60m. Ocorre também em águas estuarinas, principalmente os exemplares jovens, que utilizam estes ambientes para alimentação e crescimento. No Sudeste e Sul do Brasil foi capturada com arrastão-de-porta entre 12 e 86m de profundidade, mas foi mais abundante em profundidades inferiores a 25m. Alcança

cerca de 60m de comprimento, sendo comuns os tamanhos entre 40 e 50cm. O maior exemplar da coleção mede 51,5cm. Alimenta-se de organismos de fundo, principalmente anelídeos, crustáceos e pequenos peixes. (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

É uma das espécies comerciais mais importantes do litoral sudeste, pois constitui uma parcela significativa do pescado desembarcado nos portos de toda a região.

Ocorre das Antilhas, América Central (Costa Rica), até a Argentina. O material da coleção é representado por exemplares capturados entre o Rio Grande do Norte e o Rio Grande do Sul.

Menticirrhus americanus (nome popular: perna-de-moça)

Nadadeira dorsal anterior com 10 a 11 espinhos, posterior com 1 espinho e 22 a 26 raios; anal com 1 espinho e 6 a 8 raios ; margem posterior da nadadeira caudal em forma de S, o lobo inferior geralmente um pouco mais longo que o superior. Rastros curtos, cerca de 10 visíveis no primeiro arco branquial em exemplares jovens, mas geralmente menos que 5 rudimentares em exemplares adultos. Escamas ctenóides, as da região peitoral não reduzidas, com o mesmo tamanho que as do corpo junto à linha lateral; mais de 70 séries oblíquas de escamas acima da linha lateral, até a base da cauda (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

A diferença de tamanho das escamas da região peitoral, e o colorido, geralmente permitem separar esta espécie de *M. littoralis* com relativa facilidade. Em exemplares jovens, onde essas diferenças não são tão acentuadas, o comprimento relativo das nadadeiras peitorais possibilita uma separação mais segura.

Parte látero-superior do corpo variando de acinzentado-clara a escura, com manchas escuras alongadas e oblíquas, às vezes pouco nítidas; parte inferior esbranquiçada; nadadeiras peitorais escuras; pélvicas, anal e dorsal posterior claras, com pigmentação escura esparsa; dorsal anterior com a parte superior enegrecida; caudal com a margem terminal enegrecida.

Encontrada geralmente sobre fundos de areia ou areia e lama, em águas costeiras de pouca profundidade e também em regiões estuarinas. No litoral sudeste do Brasil foi capturada com arrastão-de-porta, em profundidades entre 15 e 85m. Alcança cerca de 50cm de comprimento; alimenta-se principalmente de vermes e crustáceos de fundo. O

maior exemplar examinado mede 46,5cm. Ocorre do cabo Cod (EUA) até a Argentina. O material da coleção é constituído por exemplares coletados entre Aracaju, SE e Rio Grande do Sul.

São peixes muito bonitos e inconfundíveis pelo pequeno apêndice que sai debaixo de suas bocas. São de cor acinzentada brilhante no dorso e mais clara dos lados. Chegam até tamanhos de 30 cm ou mais. Eram muito comuns nas pedras do Cibratel e no Rio. Hoje estão se tornando raros no local mas ainda podem se pescados com certa facilidade.

E, seja na região Sul, Sudeste ou Nordeste brasileira, o encontro é praticamente certo com uma das espécies mais conhecidas de nossas praias: a betara (*Menticirrhus americanus*), também conhecida como biterra, papa-terra ou perna-de-moça, tudo depende da região. Um peixe que, apesar de não atingir porte avantajado (chega a pouco mais de 1 quilo e 50 centímetros), oferece boas físgadas ao pescador. A melhor época para pescar a betara é o período compreendido entre os meses de dezembro e abril. Os maiores exemplares são normalmente físgados na região Sul do país.

***Macrodon ancylodon* (nome popular: pescada-foguete)**

Maxila superior com um par de dentes caninos muito desenvolvidos, com a ponta em forma de seta; dentes anteriores da mandíbula também com ponta em forma de seta, mais desenvolvidos que os demais dentes cônicos. Nadadeira dorsal anterior com 10 espinhos, posterior com 1 espinho e 27 a 29 raios; anal com 2 espinhos e 8 a 9 raios; nadadeira caudal pontuda, os raios medianos mais longos que os demais em exemplares adultos. Rastros relativamente longos, 9 a 12 no primeiro arco branquial. Escamas pequenas, ciclóides (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

Corpo acinzentado na parte superior e esbranquiçado nos lados e inferiormente; nadadeiras dorsal e pélvicas claras, a primeira com a margem terminal escura; peitoral escura, anal amarelada, caudal amarelada com a parte terminal dos raios enegrecida.

Espécie costeira, encontrada principalmente sobre fundos de areia e lama, em profundidades de até 60m. Ocorre também em águas estuarinas, especialmente os jovens. No Sudeste do Brasil foi coletada com arrastão-de-porta entre 10 a 60m, tendo sido mais freqüente em profundidades não superiores a 25m. Alcança 45cm maior

exemplar examinado mede 41,5cm. Com cerca de 25cm, as fêmeas já estão maduras e prontas para a desova, que ocorre aparentemente mais de uma vez por ano. É pescada com redes-de-arrasto e bastante comum no litoral sudeste, aparecendo com frequência nos mercados da região. Distribui-se da Venezuela até a Argentina.

Macrodon ancylodon (nome popular: pescada-branca)

Nadadeira dorsal com 10 espinhos anteriores e 1 espinho e 20 a 24 raios posteriores; anal com 2 espinhos e 10 a 12 raios; peitoral com 17 a 19 raios; nadadeira caudal truncada em exemplares adultos. Rastros curtos e espessos, 8 a 11 no primeiro arco branquial. Exemplares jovens com o pré-opérculo serrado, os espinhos do ângulo muito mais desenvolvidos que os demais (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

Corpo prateado lateralmente e acinzentado superiormente; nadadeira dorsal anterior escura, a parte posterior mais clara, com a margem enegrecida; peitorais, pélvicas e anal claras; caudal com a margem posterior enegrecida.

Ocorre principalmente em águas estuarinas, sobre fundos de lama e areia, mas pode ser encontrada também em ambiente marinho, em profundidades de até 50m. Alcança 60cm de comprimento e 2 a 2,5 quilos de peso e alimenta-se geralmente de crustáceos e peixes. O maior exemplar da coleção mede 38,5cm. Parece ser mais abundante na região norte do Brasil, pois aparece com frequência no mercado de Belém, PA. É pescada principalmente com redes-de-arrasto.

Ocorre do Panamá ao sul do Brasil. No material da coleção, existem exemplares capturados em áreas estuarinas, entre Aracaju, SE e Florianópolis, SC.

Centropomus undecimalis (nome popular: robalo)

Muito parecido com *C. parallelus*, mas possui corpo mais baixo e mais alongado e a linha lateral caracteristicamente mais enegrecida; segundo espinho da nadadeira anal geralmente menos desenvolvido, quase nunca ultrapassando a extremidade do terceiro; extremidade da nadadeira pélvica não alcançando a margem anterior do ânus (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

Corpo prateado, mais escuro superiormente; nadadeiras dorsais, parte anterior da anal e lobo inferior da caudal enegrecidos; peitorais, pélvicas e lobo superior da caudal mais claros, com pouca pigmentação escura.

Muito comum no litoral brasileiro, ocorre freqüentemente em companhia de *C. parallelus*. Alcança mais de 1m de comprimento e 20kg de peso. O maior exemplar da coleção mede 50cm. Distribui-se do sul da Flórida ao sul do Brasil.

Centropomus parallelus (nome popular: robalo)

Corpo mais alto, menos escuro na parte dorsal e linha lateral menos pigmentada que em *C. undecimalis*. Extremidade da nadadeira pélvica geralmente atingindo e mesmo ultrapassando a origem do ânus (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

Nadadeiras dorsais, caudal e parte anterior da anal enegrecidas; peitorais e pélvicas claras, com vestígios de pigmentação escura. De porte menor que *C. undecimalis*, os maiores exemplares alcançam 60cm de comprimento, tamanho do maior exemplar examinado. Ocorre da Flórida ao sul do Brasil.

Sardella brasiliensis (nome popular: sardinha, sardinha-verdadeira)

Nadadeira anal com 18-20 raios. Uma mancha escura pequena junto ao ângulo superior do opérculo. Dois lobos dérmicos na margem posterior da câmara branquial (coberta pelo opérculo). Corpo alongado e roliço. Rastros branquiais longos e numerosos. O maior exemplar observado mede 24cm de comprimento (MENEZES & FIGUEIREDO, 1980).

Alimenta-se de organismos planctônicos filtrados na rede formada pelos rastros branquiais. Vive em águas costeiras, sempre em grandes cardumes.

Sua pesca no sudeste brasileiro é muito intensa e representa cerca de 30% em peso da captura comercial. Parte suporta uma indústria de peixe enlatado; outra é vendida a baixo preço, diretamente para o consumo.

Na costa leste do continente americano, sardinhas do gênero *Sardella* ocorrem de Massachusetts até a Argentina. Como as espécies do gênero ainda não foram

devidamente estudadas nesta área, restringimos o nome *S. brasiliensis* à população que se distribui do Rio de Janeiro para o sul.

Essa espécie está geograficamente isolada dos demais grupos do seu gênero no Oceano Atlântico, ocorrendo do cabo de São Tomé (RJ, 22°S) até a costa do Rio Grande do Sul, sendo mais abundante até o Cabo de Santa Marta Grande (SC, 28°S). A princípio considerava-se a ocorrência de duas espécies no litoral brasileiro, baseando-se no número de rastros do ramo inferior do primeiro arco branquial dos espécimes adultos: *Sardella brasiliensis* e *S. aurita*, esta tida como sinonímia de *S. anchovia*. Isso foi contestado (ROSSI-WONGTSCHOWSKI, 1978) e em consequência, adotada a denominação *S. brasiliensis* para a espécie que ocorre do Rio de Janeiro para o Sul (FIGUEIREDO & MENEZES, 1978). A sardinha é o peixe brasileiro com maior captura, comercializada na forma fresca refrigerada, descongelada e enlatada.

***Mugil liza* (nome popular: tainha)**

Peixe característico de águas tropicais e subtropicais do Atlântico Ocidental. No Brasil, ocorre em todo o litoral, sendo um peixe da ordem dos peciformes, da família Mugilidae, possui corpo alongado, fusiforme e robusto, com o dorso verde-azulado, flancos prateados e ventre claro. Caracteriza-se como espécie fitófaga (plancívora) que se alimenta próximo ao sedimento. Entre os principais itens alimentares da *M. Liza*, há o predomínio (>80%) de algas diatomáceas. A tainha também se alimenta de detritos orgânicos encontrados no lodo e na areia.

Esta espécie de peixe apresenta grande importância comercial e é muito freqüente na dieta humana. Distingue-se de *M. Platanus*, que também possui 3 espinhos e 8 raios na nadadeira anal, segunda nadadeira dorsal e anal não densamente cobertas com escamas e colorido semelhante, principalmente porque tem menos escamas em séries laterais. Maior altura do corpo 4 a 5 vezes no comprimento padrão, cabeça 3,5 a 4. Nadadeira peitoral com 1 raio não dividido e 15-16 raios ramificados (Menezes e Figueiredo, 1980).

Alcança até 1 m de comprimento e 7 a 8 kg de peso. Na literatura é muitas vezes citada como *Mugil brasiliensis*.

2.4 Análise Biométrica

A Análise Biométrica ou Biometria é dividida em análises merísticas, que analisa tudo que pode ser contado, e análise morfométrica, que analisa tudo que pode ser medido. Como informação básica que permitisse garantir a homogeneidade dos indivíduos da espécie estudada (unidades amostrais) foi feita a análise morfométrica a partir das seguintes grandezas (Figura 2.2):

- a) Comprimento total (CT):** obtido com o exemplar colocado com o flanco direito sobre o ictiômetro, com o focinho encostado ao braço vertical do mesmo. Considera-se a medição horizontal da ponta do focinho à maior extremidade da nadadeira caudal;
- b) Comprimento padrão (CP):** distância da ponta do focinho à porção distal do pedúnculo caudal (base dos raios da nadadeira caudal);
- c) Comprimento da cabeça (LC):** distância da ponta do focinho à margem posterior do opérculo;
- d) Altura do corpo (AC):** distância vertical, em ângulo reto com o eixo longitudinal do peixe, entre os contornos dorsal e ventral do corpo, na altura da inscrição da nadadeira peitoral, obtida a partir de um paquímetro;

Figura 2.2. Diagrama do corpo do peixe e as medidas utilizadas.

Além destas variáveis, obteve-se também o peso total do exemplar (WT), antes de qualquer manipulação.

CAPÍTULO 3

3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.1. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (AAN)

3.1.1 MÉTODO DE AAN

O método de análise por ativação com nêutrons (NAA) consiste basicamente da produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis por meio da irradiação da amostra sob um fluxo de nêutrons e a medição das radiações emitidas pelos radionuclídeos formados (KELLNER et al., 1998; TAKATA, 2003).

Neste processo as amostras são irradiadas com um fluxo de nêutrons provenientes de um reator nuclear que interagem com os núcleos dos isótopos dos elementos presentes na amostra formando os nuclídeos radioativos, os quais decaem segundo a meia vida e emitem os chamados raios gama de decaimento. A medição desta radiação gama permite a análise qualitativa e quantitativa do elemento que deu origem a este radioisótopo.

Pela medição das energias dos raios gama emitidos e a meia vida características de cada radioisótopo é possível a identificação de radioisótopos de vários elementos em uma matriz (KELLNER et al, 1998; TAKATA, 2003).

A análise por ativação (AAN) é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise qualitativa e quantitativa de elementos traço. É um método de análise não destrutivo e multielementar. Esta técnica consiste no bombardeamento de um dado material seguido da medida da radioatividade induzida. Em geral, a irradiação é feita com nêutrons térmicos e a radioatividade resultante é medida usando-se a espectrometria dos raios gama pelos radioisótopos formados (IAEA, 1990). Possui a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade, independência da matriz, a possibilidade de análise não destrutiva e capacidade inerente para se obter altos níveis de precisão comparada a outras técnicas analíticas de elementos traço. O método de AAN pode ser comparativo ou semi absoluto (método do K_0).

3.1.2. Princípio da metodologia de AAN

Na análise por ativação com nêutrons ocorre a formação de um núcleo composto radioativo (radionuclídeo), a partir de um núcleo estável. O processo é dividido em duas etapas, primeiro ocorre a captura do nêutron para a formação do núcleo composto em estado excitado, e depois ocorre a desintegração ou decaimento do nuclídeo em partículas ou emissões de raios gama (KELLNER et al., 1998).

O processo de interação para formação de um nuclídeo radioativo pode ser representado pela seguinte reação nuclear:

ou

A medida da radiação emitida pelo ${}^{Z+1}\text{X}$ permite a análise qualitativa e quantitativa do elemento que deu origem a este radioisótopo.

A atividade em taxas de contagens induzida a um elemento após certo tempo de irradiação é dada segundo DE SOETE et al.(1972) por:

$$A = \{z \phi \sigma N m f [1 - e^{-0,693t/t_{1/2}}]\} / [M] \quad (1)$$

onde A = atividade em taxa de contagens; z = coeficiente de detecção ou eficiência do detector; ϕ = fluxo de nêutrons, em $\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; σ = secção de choque em cm^2 ; N = número de Avogadro; m = massa do elemento; f = abundância isotópica do nuclídeo alvo; M = massa atômica do elemento; t_i = tempo de irradiação; $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do radionuclídeo considerado.

A massa da relação (1) pode ser obtida desde que todos os seus parâmetros nucleares (meia vida, massa atômica, abundância isotópica, secção de choque, etc.) sejam conhecidos. Para esse cálculo existem os conhecidos métodos paramétricos e K_{zero} , os quais dependem da exatidão dos parâmetros nucleares e do fluxo de nêutrons. Para evitar o uso destes parâmetros, que nem sempre são disponíveis com uma boa exatidão, é freqüente o uso do método comparativo, onde as amostras são irradiadas simultaneamente com os padrões dos elementos a serem determinados e após a irradiação, são medidos na mesma geometria.

Escrevendo a relação (1), para um mesmo elemento da amostra e do padrão, que serão irradiados e medidos na mesma geometria, podem-se obter as seguintes relações para as taxas de contagens para tempo de decaimento $t = 0$, isto é no final da irradiação:

$$A_{a,0} = \{ z \phi \sigma N m_a f [1 - e^{-0,693t/t_{1/2}}] \} / \{M\} \quad (2)$$

$$A_{p,0} = \{ z \phi \sigma N m_p f [1 - e^{-0,693t/t_{1/2}}] \} / \{M\} \quad (3)$$

Os índices a e p se referem à amostra e padrão, respectivamente. Dividindo-se a relação (2) por (3), e para o tempo de decaimento $t = t_0 = 0$, tem-se:

$$A_{a,0} / A_{p,0} = m_a/m_p \quad (4)$$

Nesta relação (4) $A_{a,0}$ e $A_{p,0}$ são os valores das taxas de contagens da amostra e padrão medidos para um mesmo tempo de decaimento $t=0$. Como na prática, a amostra e padrão são medidos para diferentes tempos de decaimento, t_{da} e t_{dp} , respectivamente, aplica-se a relação da lei de decaimento radioativo para a correção do tempo de decaimento (FRIEDLANDER et al., 1964).

Pela lei de decaimento radioativo tem-se:

$$A = A_0 e^{-0,693 t_d / t_{1/2}} \quad (5)$$

Onde A_0 é a taxa de contagem para $t_d = 0$

Levando-se em consideração a relação (5) e em termos de concentração a equação (4) pode ser escrita como:

$$C_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{0,693 (t_{da} - t_{dp}) / t_{1/2}}] / [A_p \cdot M_a] \quad (6)$$

Onde C_a = concentração do elemento na amostra ($C_a = m_a/M_a$);

m_p é massa do elemento no padrão;

A_a refere-se a atividade em termos de número de taxas de contagens após certo tempo de irradiação da amostra;

t_{da} e t_{dp} são os tempos de decaimento da amostra e do padrão, respectivamente.

O termo $e^{0,693 (t_{da} - t_{dp}) / t_{1/2}}$ da relação (6) permite o cálculo das taxas de contagens da amostra e do padrão para o mesmo tempo de decaimento.

Também pode se utilizar a equação abaixo:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a}$$

onde:

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão

A_a^i : Atividade do elemento i na amostra

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão

m_a e m_p : massas da amostra e padrão, respectivamente

λ : constante de decaimento do radioisótopo

t : tempo de resfriamento

Na Figura 3.1 temos a representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo na técnica de AAN.

No presente trabalho, utilizou-se o método comparativo. No caso da AAN comparativa a amostra é irradiada juntamente com um padrão de composição o mais similar possível, nas mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos no mesmo detector, o que permite que a massa desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa do padrão e da amostra.

Figura 3.1. Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo

3.1.2 Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI)

AANI é um método de análise não destrutivo que permite, em alguns casos, determinar as concentrações de 20 a 40 elementos numa única amostra. Para uma análise multielementar completa, os elementos são divididos em 3 grupos dependendo da meia-vida de seus produtos da irradiação com nêutrons:

- a) curta (2min-15horas);
- b) intermediária (0.5 -5 dias);
- c) longa (maior que 5 dias).

Alguns elementos aparecem em mais do que um grupo. As mesmas amostras usadas para a irradiação curta podem ser utilizadas para irradiações longas, ou novas amostras podem ser preparadas. Sendo um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traço, a AANI preenche dois requisitos básicos das técnicas não-destrutivas: a especificidade - que é a habilidade de correlacionar diretamente e de forma não ambígua o sinal obtido do elemento procurado, e a seletividade - a possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros que emitem sinais da mesma natureza.

3.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrometria de absorção atômica (AAS), até atingir as características atuais, passou por várias evoluções. Sua história começa em 1802 com os estudos das raiais escuras no espectro contínuo do sol por Wollaston. Fraunhofer em 1814 estudou essas linhas mais detalhadamente. Brewster, em 1820, realizou estudos de absorção na atmosfera do sol, e a técnica foi implementada 45 anos depois por Kirchhoff e Bunsen com a descoberta de que a matéria absorve luz do mesmo comprimento de onda com que a luz é emitida. O primeiro trabalho analítico foi apresentado em 1939 por Woodson, que estudou a determinação de mercúrio no ar.

Em 1955, Walsh mostrou que íons metálicos podem ser reduzidos em uma chama, e que a concentração desses íons pode ser determinada pela absorção da luz monocromática incidente. Dez anos depois surgiu o primeiro aparelho comercial e, desde então, a técnica têm sido difundida e aperfeiçoada.

A técnica de ETAAS surgiu em 1959, proposta por L.vov, que introduziu o forno de grafite para gerar átomos livres em espectrometria de absorção atômica. Em 1968 surgiu o forno de Massmann, onde o tubo, conectado aos cones de grafite, era aquecido eletricamente com uma corrente de baixa voltagem. Este aquecimento por resistência elétrica permitiu uma mudança gradual da temperatura em estágios e, portanto, possibilitando a seleção das condições ótimas de temperatura para a atomização de cada elemento individualmente. Os atomizadores eletrotérmicos atuais, disponíveis comercialmente, são diferentes variações do forno de grafite original de Massmann. Eles diferem nas dimensões do tubo, na programação, na flexibilidade e na conveniência de operação, sendo que o princípio é o mesmo

A Espectrometria de Absorção Atômica baseia-se na medida da absorção de intensidade de radiação eletromagnética por átomos gasosos no estado fundamental. O elemento de interesse absorve a radiação incidente, proveniente de uma fonte de radiação primária que pode ser uma lâmpada de catodo oco (HCL) ou uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL), num comprimento de onda específico, que é selecionado por um monocromador. Os atomizadores mais frequentemente utilizados são a chama (FAAS) ou o atomizador eletrotérmico (ETAAS) (WELZ & SPERLING, 1999).

Os componentes básicos de um espectrômetro incluem: fonte de radiação, atomizador, monocromador, detector e processador (HASWHEEL, 1991).

Todo elemento tem um número específico de elétrons associado com o seu núcleo. A configuração orbital mais estável de um átomo dos elementos é denominada como “estado fundamental”.

Esta técnica é largamente utilizada na determinação de metais, semimetais e não-metais, sendo ETAAS bastante explorada devido à capacidade de determinação de elementos traço e ultra-traço, em diversos tipos de matrizes. A alta especificidade, seletividade e relativa facilidade de operação são algumas características importantes que a mantém em uso até hoje, quando comparada às outras técnicas espectroscópicas como ICP OES e ICP-MS (espectrometria de massas com fonte de plasma induzido).

A fonte de radiação mais comum para medidas de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco. Um outro tipo de fonte de radiação específica é lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL), que foi a lâmpada utilizada neste trabalho para as determinações de cádmio e chumbo. Foi usado também um modificador químico, que é um sal inorgânico que geralmente é co-injetado em concentração superior ao do elemento de interesse, no interior do tubo de grafite com a solução analítica de referência ou a amostra (NAOZUKA, 2004). A sua utilização é essencial em casos em que é necessário aumentar ou diminuir a estabilidade térmica do elemento de interesse e dos concomitantes presentes na amostra, respectivamente.

3.2.1 - Espectrometria de Absorção Atômica, com atomização por Chama (FAAS), eletrotérmica (ETAAS) e Geração de Vapor Frio (CV AAS)

3.2.1.1 - FAAS

Esta técnica de espectrometria é aplicada a uma grande faixa de metais e é indicada, quando se deseja quantificar, desde baixas concentrações, até níveis de porcentagem (concentrações superiores a 10 mg Metal L⁻¹). Para a atomização, utilizam-se dois tipos de chamas, produzidas pela mistura dos gases ar + acetileno e acetileno + óxido nítrico.

A amostra, pré-digerida, é aspirada para uma câmara de nebulização, e desta para a chama de um queimador, onde os átomos do elemento de interesse da névoa da

solução da amostra passam ao estado fundamental e absorvem a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal. O detector mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é convertido logaritmicamente para absorvância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor. A quantificação do metal se dá, com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica (BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998).

Os processos de nebulização e atomização que ocorrem durante o transporte da amostra até a chama, podem ser representados como é mostrado a seguir, considerando uma amostra em solução aquosa contendo (MX) do metal de interesse:

As interferências são controladas, utilizando recursos como os supressores, corretores de background, ajuste da temperatura da chama, métodos de adição-padrão, entre outros (BACCAN, 1994).

3.2.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) – Determinação de Cd e Pb

A técnica de ETAAS apesar de ser geralmente monoelementar, é muito adequada para a determinação de baixas concentrações de metais e semimetais, pois apresenta alta sensibilidade já que a amostra inteira colocada no forno é atomizada em um curto período de tempo, e o tempo de residência média dos átomos no caminho óptico é de 1 s ou mais. Além disso, a técnica apresenta seletividade, requer pequenos volumes de amostra (10 - 100 µL) e possui limites de detecção, para a maioria dos elementos, no intervalo de concentração entre ng L⁻¹ e µg L⁻¹.

Esta técnica aplica-se a determinação de um grande número de metais, e é indicada, quando se deseja quantificar baixíssimas concentrações (inferiores a $100 \mu\text{g L}^{-1}$). Apesar de oferecer limites de detecção muito baixos, sofre interferência de matriz, que pode ser minimizada, com o ajuste das temperaturas e modificadores químicos.

É baseada no mesmo princípio que o FAAS, mas a atomização se faz por aquecimento elétrico, no lugar de atomização por chama. Um discreto volume da amostra pré-digerida é transportado, por meio de uma sonda, para dentro do tubo de grafite e a atomização ocorre com o aquecimento elétrico do tubo, em 3 estágios, desolvatação (secagem da amostra entre $90-120^{\circ}\text{C}$), ignição (decomposição da matéria orgânica e moléculas inorgânicas - temperaturas superiores a 500°C) e atomização (os átomos metálicos são excitados).

O vapor atômico resultante da atomização absorve a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal. O detector fotoelétrico mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é convertido logaritmicamente para absorbância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor, até uma faixa de concentração limite. A quantificação do metal se dá, com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica.

O gás de purga utilizado é o argônio, que além de servir como gás de arraste, mantém a atmosfera interna inerte, evitando a oxidação do forno.

Conceito forno-plataforma com temperatura estabilizada (STPF)

O uso da técnica de AAS com forno de grafite ganhou um grande impulso desde a introdução do conceito STPF proposto por Slavin and Manning em 1981, sendo um conceito que faz uso formal do equipamento para reduzir interferências a um mínimo, o qual inclui as seguintes condições que são empregadas simultaneamente:

- a máxima potência de aquecimento;
- atomização a partir de plataforma de L.vov em um tubo de grafite recoberto piroliticamente;
- diferença máxima de 10000°C ou menor entre as temperaturas de pirólise e de atomização;
- uso de modificador químico;
- uso de corretor de fundo;

- parada do gás durante a atomização;
- medida do sinal em área de pico.

Atualmente o conceito STPF é praticamente empregado por todos os usuários da técnica ETAAS.

3.2.1.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS) – determinação de Hg total

Mercúrio é o único elemento metálico que tem uma pressão de vapor tão alta quanto 0,0016 mbar a 20°C, o que corresponde a uma concentração de aproximadamente 14mg m⁻³ de mercúrio atômico na fase de vapor. Essa característica permite a determinação do mercúrio diretamente por AAS sem um atomizador. O elemento pode ser meramente reduzido à sua forma metálica a partir de seus componentes e transferido para fase de vapor (WELZ & SPERLING, 1999). Daí então surge o termo Geração de Vapor Frio de Mercúrio (CV AAS).

A necessidade de se determinar mercúrio em baixíssimas concentrações levou ao desenvolvimento de técnicas de pré-concentração e separação. Muitas dessas técnicas foram baseadas no fato de o mercúrio ser um metal extremamente nobre e poder por isso ser depositado tanto quimicamente ou eletroliticamente da solução, por exemplo, no cobre.

Esta técnica consiste na redução do mercúrio ao estado fundamental, pela reação com um agente redutor, o cloreto estanoso (SnCl₂). A redução é feita em sistema fechado, usando argônio ou nitrogênio, como gás de arraste, que borbulha na solução:

Os átomos de mercúrio são transportados para a cela de absorção, que é colocada no percurso ótico do espectrômetro de absorção atômica. A quantidade de energia absorvida é proporcional à 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, que foi previamente construída com valores de concentrações que variaram de 1 a 10 ng mL⁻¹.

O interesse em determinar mercúrio para estimar o seu real impacto no meio ambiente, principalmente para o sistema aquático, a vegetação e os seres humanos, levou a um grande progresso no desenvolvimento de técnicas de análise para este metal. Além disso, a alta toxicidade aliada ao baixo nível de mercúrio em algumas amostras, bem como a sua natureza volátil e associação com outros compostos, faz com que sejam necessárias técnicas bastante sensíveis e precisas para a sua determinação em diferentes matrizes.

Os métodos analíticos para a determinação de mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado. A Figura 3.2 apresenta um sumário dos níveis de concentração de compostos orgânicos e inorgânicos de mercúrio nos vários compartimentos ambientais.

Solo	Homem	Ar	Água de Chuva
Total < 200 µg/g (500 µg/g)	Sangue: Total 0,1-5ng/mL (10-300 ng/mL)	Total 0,5-10 ng/m ³ (0,7-20 µg/m ³)	Total 1-6 ng/L (até 500 ng/L)
Hg ⁰ ?	CH ₃ Hg ⁺ 10-95 %	Hg ⁰ 70 - 99 %	Hg ⁰ ?
(CH ₃) ₂ Hg < 0,1 %		(CH ₃) ₂ Hg 0,1- 0,3 %	(CH ₃) ₂ Hg ?
CH ₃ Hg ⁺ < 1 %		CH ₃ Hg ⁺ 0 - 5 %	CH ₃ Hg ⁺ < 30 %
	Urina: Total<1,5 ng/m L CH ₃ Hg ⁺ < 1 %	Hg ²⁺ 0,1 - 5 %	Hg ²⁺ ?
	Cabelo: Total 0,1-2 µg/g (2-300 µg/g)		
	CH ₃ Hg ⁺ 70-100 %		

Águas	Costeiras	Mar Aberto	Doce	Organismos Aquáticos
Total	2 -15 ng/L (até 100 ng/L)	0,1 - 1 ng/L	0,1 - 3 ng/L (até 100ng/L)	Peixe de água fresca (músculo)
Hg ⁰	< 1 %	1-30 %	?	Total 0,2 - 1µg/g (até 7µg/g)
(CH ₃) ₂ Hg	?	1-25 %	?	CH ₃ Hg ⁺ 70 -100 %
CH ₃ Hg ⁺	< 10 %	< 10 %	< 30 %	Peixe marinho (músculo)
				Total 0,01 -1,5 µg/g (até 50 µg/g)
				CH ₃ Hg ⁺ 60 -100 %

Sedimento	
Total	50 - 100 ng/g (1 - 500 µg/g)
Hg ⁰	?
(CH ₃) ₂ Hg	< 0,5 %
CH ₃ Hg ⁺	?

Figura 3.2 – Intervalo de concentração de mercúrio total e seus compostos em algumas amostras biológicas e ambientais. Os pontos de interrogação indicam que nenhum resultado confiável foi relatado, % indicam a porcentagem do Hg total nas várias formas (Hg⁰, (CH₃)₂Hg ou CH₃Hg⁺), valores entre parênteses foram obtidos em locais contaminados. (MICARONI et al, 2000)

Em geral, a determinação de mercúrio envolve os seguintes passos: coleta de amostra, pré-tratamento/preservação/estocagem da amostra, liberação do mercúrio da matriz, extração/purificação/pré-concentração, separação das espécies de mercúrio de interesse e quantificação.

Nos últimos vinte anos, centenas de artigos sobre a determinação de compostos inorgânicos de mercúrio e organomercuriais em amostras ambientais foram publicados. No presente estudo será apresentado um breve sumário dos métodos disponíveis com ênfase nos que são atualmente utilizados para a análise de matrizes aquosas, sem referência aos processos de abertura para outros tipos de matriz.

A Figura 3.3 apresenta os métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção. No entanto, os limites de detecção são bastante dependentes do procedimento analítico global, inclusive da coleta e preparação da amostra, antes da etapa final de quantificação.

Método	Limite de Detecção Relatado
Método Colorimétrico	0,01-0,1 µg/g
Espectrometria de Absorção Atômica - Forno de grafite (GF AAS)	1 ng/g
- Vapor frio (CVAAS)	0,01-1 ng/g
Espectrometria de Fluorescência Atômica - Vapor frio (CVAFS)	0,001-0,01 ng/g
Análise por Ativação com Nêutrons - Instrumental (INAA)	1-10 ng/g
- Radioquímica (RNAA)	0,01-1 ng/g
Cromatografia Gasosa - Detector de Captura Eletrônica	0,01-0,05 ng/g
- Detector de Emissão Atômica	~ 0,05 ng/g
- Espectrometria de Massa	0,1 ng/g
- CVAAS / CVAFS	0,01-0,05 ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - Detector de Ultra-violeta	1 ng/mL
- CVAAS	0,5 ng/mL
- CVAFS	0,08 ng/mL
- Eletroquímico	0,1-1 ng/mL
Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrometria de Massa (ICP MS)	0,01 ng/mL
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES)	2 ng/mL
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 ng
Fluorescência de Raio X	5 ng/g - 1 µg/g
Métodos Eletroquímicos	0,1-1 µg/g
Analizador de Filme de Ouro	0,05 µg/g

Figura 3.3 – Métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (adaptado de HORVAT, 1996)

A análise por ativação com nêutrons é um método não destrutivo, específico, mas que não apresenta sensibilidade adequada para a determinação de mercúrio em diversas matrizes. O método consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons onde são produzidos cinco núclídeos, mas somente o ^{197}Hg , com meia vida de 65 horas, e o ^{203}Hg , com uma meia vida de 47 dias, são determinados.

Para a determinação de mercúrio total, tanto por CVAAS quanto por CVAFS, os compostos de mercúrio são normalmente convertidos a íons Hg^{2+} com uma mistura de $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$, por exemplo, ou com os mais diversos tipos de agentes oxidantes. Posteriormente, o Hg^{2+} é reduzido a Hg^0 , através do uso de NaBH_4 ou SnCl_2 , podendo então ser pré-concentrado (ou não) em coluna de ouro.

A grande vantagem desta técnica está na sensibilidade, em comparação com o método de atomização por chama, pois todo o mercúrio da solução é quimicamente atomizado e transportado para a cela. Em geral os níveis de detecção desta técnica, atingem concentrações inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.

No presente estudo, o mercúrio foi determinado pela técnica de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS), visto que por análise por ativação com nêutrons instrumental a interferência do sódio dificulta a análise desse elemento, notadamente em matrizes biológicas como é o caso das amostras de pescados de origem marinha. As determinações preliminares de cádmio e chumbo foram realizadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), visto que nem sempre é possível a determinação de cádmio por análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) (alto limite de detecção) e não é possível a determinação de chumbo, devido às características nucleares desfavoráveis desse elemento. Além disso, os limites de detecção obtidos por essas técnicas são bem inferiores aos da AAN, para esses elementos.

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem dos pescados

Os pescados foram obtidos diretamente de locais de venda, como peixarias e feiras livres nos 2 municípios Cananéia e Cubatão. Os pescados foram adquiridos na cidade de Cananéia nos meses de julho de 2006 e abril de 2007 e em Cubatão, no mês de outubro de 2007.

Todas as amostras adquiridas no comércio local foram avaliadas quanto aos indicadores de qualidade para pescados e caracteres organolépticos externos (olhos, guelras e escamas). Em seguida, foram transportados para o Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica em caixas isotérmicas, intercalados entre camadas de gelo. Foram selecionadas quatro espécies de peixes, entre predadoras e não predadoras, mais consumidas pela população local (as quatro espécies de peixes mais citadas nos questionários): Corvina (*Micropogonias furnieri*), Pescada (*Macrodon ancylodon*), Tainha (*Mugil platanus*) e Robalo Flexa (*Centropomus undecimalis*), para a região de Cananéia.

Em Cubatão, as espécies Corvina (*Micropogonias furnieri*), Perna de moça (*Menticirrhus americanus*), Pescada foguete (*Macrodon ancylodon*), Sardinha (*Sardella braziliensis*) e Tainha (*Mugil liza*) foram adquiridas, pois foram as espécies de peixes mais citadas nos questionários.

As informações relativas às espécies mais consumidas em ambas as regiões foram obtidas em escolas públicas (EMEIs), a partir de um questionário de inquérito alimentar respondido pelos pais de crianças que participaram do projeto doando cabelos para análise de Hg total.

As escolas que participaram do estudo foram as seguintes:

Cananéia

- ES₁ – Escola Municipal Deborah Silva Camargo (Bairro: Vila Cabana);
- ES₂ – Escola Municipal Geraldo Beletti (Bairro: Acarau);

- **ES₃** – Escola Municipal Prof. Alziro Bastos dos Santos (Bairro: Carijo).

Cubatão

- **ES₁** – Escola Municipal Manuel de Nóbrega (Bairro: Jardim Casqueiro);
- **ES₂** – Escola Municipal Rui Barbosa (Bairro: Ilha Caraguatá).

Os exemplares foram identificados e separados por espécie com base na chave de identificação de Menezes & Figueiredo (1980) assessorado por biólogo especialista. Os critérios de Menezes & Figueiredo (1980), estão apresentadas no capítulo 2, item 2.3.

4.2 Hábitos alimentares de cada espécie de peixe analisado

Os principais tipos de alimentação de peixes podem ser classificados com base na natureza dos itens ingeridos: omnivoria, planctivoria, detritivoria, iliofagia, piscivoria, insetivoria, herbivoria e bentivoria (AGOSTINHO et al, 1997b; HANH et al, 1997c). Alguns peixes têm dietas definidas em decorrência de adaptações anatômicas e fisiológicas (LAZZARO, 1987; ZAVALA-CAMIN, 1996; WOOTTON, 1999; FUGI et al., 2001), e eficiência da alimentação, para diferentes tipos de alimentos, varia entre as espécies, formas intra-específicas e tamanhos de peixes, como, por exemplo, alguns são mais adaptados para comer presas associadas aos substratos, enquanto outros, zooplâncton (MITTELBAACH & CHESSON, 1987; EHLINGER, 1990). No entanto, a dieta de um indivíduo particular de peixe pode muitas vezes depender da escolha do habitat, que é influenciada pelo risco de predação, e da rentabilidade energética (que depende da natureza e da abundância de itens de alimento) nos habitats disponíveis (ROCHE & ROCHA, 2005).

Várias características da presa estão envolvidas na seletividade alimentar (ativa ou aparente) de peixes, como tamanho e visibilidade, facilidade de captura, movimento, qualidade nutricional, palatabilidade, acessibilidade e abundância (LAZZARO, 1987; O'BRIEN, 1987; ZAVALA-CAMIN, 1996).

Do estuário de Cananéia foram analisadas as seguintes espécies e seus respectivos hábitos alimentares: corvina (zoobentomórfora), pescada (carnívora), robalo

(carnívora) e tainha (planctívora). Já de Cubatão, corvina (zoobentomórvora), perna-de-moça (carnívora), pescada (carnívora), sardinha (planctívora) e tainha (planctívora).

4.3. Obtenção de dados biométricos das amostras de Pescados

Os pescados congelados foram levados ao laboratório para classificação e medidas. Foram obtidos: comprimento padrão (mm), comprimento total (mm), utilizando-se ictiômetro. Para a obtenção do peso total e peso corporal, utilizou-se balança BEL Engineering, modelo Mark 3100, classe II, com de precisão de 0,01 g. (Figura 4.1)

As medidas de comprimento total e padrão de cada indivíduo foram feitas colocando-se o lado direito do corpo sobre o ictiômetro, encostando o focinho no suporte vertical, na extremidade zero da escala, e distendendo-se levemente a nadadeira caudal sobre a escala milimétrica do aparelho. A Figura 4.2 ilustra essa etapa do trabalho:

Figura 4.1: Pesagem das amostras de pescados

Figura 4.2: Medida do comprimento das espécies de pescados

4.4. Preparação das amostras de pescados para análise

Após a classificação, pesagem e medição, as amostras de peixes foram filetadas e separadas para secagem em estufa ventilada. A dissecação foi feita com o auxílio de material cirúrgico, tesoura, bisturi e pinça, todos previamente lavados e desinfetados. A Figura 4.3 ilustra a fase de extração do músculo das espécies obtidas para o estudo:

Figura 4.3: Extração dos músculos das espécies de pescados do estudo

A Figura 4.4 ilustra o músculo extraído a ser congelado para posterior secagem na estufa ventilada.

Primeiramente, as amostras *in natura* foram secas em estufa ventilada da marca FANEM (modelo 320 – SE) a 45° C até peso constante e, posteriormente, foram trituradas em liquidificador da marca Arno adaptado com lâminas de titânio para evitar contaminação da amostra. Após trituração, as amostras foram homogeneizadas e

mantidas sob refrigeração. Dessa forma as amostras estavam preparadas para as análises químicas.

Figura 4.4 Amostra de músculo para posterior secagem

Em Cananéia, foram adquiridas 11 amostras da espécie Corvina, 16 amostras da espécie Pescada, 12 da espécie Robalo e 14 da espécie Tainha. Em Cubatão, foram coletadas 12 amostras de Corvina, 12 de Perna-de-moça, 13 de Pescada, 16 amostras de Sardinha e 5 de Tainha.

A seguir, a Figura 4.5 ilustra as amostras secas, trituradas e homogeneizadas, ou seja, prontas para serem analisadas pelas técnicas analíticas de AAN e AAS:

Figura 4.5 Amostra de pescado (músculo) após secagem, trituração e homogeneização

4.5. Determinação da percentagem de umidade nas amostras de peixes

As amostras de peixes (músculos) foram pesadas em placas de Petri e colocadas numa estufa ventilada a (FANEM) 45⁰C até peso constante. A percentagem de umidade perdida durante a secagem em cada um dos materiais foi determinada pesando-se as amostras antes e depois da secagem. Os resultados da percentagem de umidade foram calculados usando a fórmula abaixo.

$$P = \frac{(\text{massa do material antes da secagem} - \text{massa do material depois da secagem})}{\text{Massa do material antes da secagem}} \times 100$$

4.6. Procedimento para a análise por ativação com nêutrons – Determinação de micronutrientes e elementos traço

4.6.1 Preparação dos padrões sintéticos

A partir de soluções padrões de elementos adquiridas da *Spex Certiprep USA* foram preparadas soluções simples ou mistas fazendo a diluição e usando pipetador automático da marca *Eppendorf* e balões volumétricos, previamente verificados quanto à sua calibração. 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. As tiras de papel contendo alíquotas das soluções pipetadas foram colocadas no dessecador para secagem. Posteriormente estas tiras foram dobradas com auxílio de uma pinça e colocadas em invólucros de polietileno de dimensões 1cm x 2 cm, os quais foram selados com auxílio de uma seladora e folha de celofane. A Tabela 4.1 apresenta os dados de concentração dos padrões pipetados no presente estudo.

Tabela 4.1. Massas utilizadas para cada elemento analisados em seus respectivos padrões sintéticos

Elemento	Massa no padrão (µg)
As	2,41
Br	4,82
Ca	962
Co	0,97
Cr	9,7
Fe	481
K	482
Na	481
Rb	9,6
Se	0,97
Zn	9,6

4.6.2. Preparação e Irradiação das amostras

Cerca de 200 mg de cada amostra (duplicata) e dos materiais de referência certificados pesados em invólucros de polietileno usando a balança analítica da marca Mettler 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 para que se evitassem vazamentos de amostras e derretimento dos invólucros de polietileno. O conjunto contendo amostras, materiais de referência e padrões foram irradiados num dispositivo de alumínio chamado de “coelho”, um tubo cilíndrico de medidas 7 cm de altura por 2 cm de diâmetro. 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 de aço inoxidável "panelinhas", fixando-os usando fita gomada.

4.6.3 Espectrometria gama

As medições 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. Utilizou-se também um

espectrômetro da marca CANBERRA (Figura 4.6). Para estas medições, ambos os espectrômetros de raios gama foram previamente verificados quanto ao seu funcionamento através da calibração, que foi feita diariamente. Foram feitas duas séries de contagens: a primeira, 7 dias após a irradiação e a segunda contagem, após 20 dias da irradiação. 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. Os espectros gama obtidos foram gravados em disquetes e depois processados usando o programa de computador VISPECT2 que fornece as energias dos raios gama e taxas de contagens. A identificação dos radioisótopos formados foi feita pela meia-vida e energia dos raios gama. Na primeira contagem foram quantificados os radioisótopos de meia vida intermediária: As, Br, Ca, Na e K. Na segunda contagem, os radioisótopos de meia vida longa, a saber: Co, Cr, Fe, Rb, Se e Zn. As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo, aplicando-se a relação:

$$C_a = [m_p \cdot A_a \cdot D_p] / [M_a \cdot A_p \cdot D_a] \quad (1),$$

onde $D_a = e^{-0,693(t_{da})/t_{1/2}}$ e $D_p = e^{-0,693(t_{dp})/t_{1/2}}$ e A_a e A_p são os valores das taxas de contagens da amostra e padrão medidos para diferentes tempos de decaimento, t_{da} e t_{dp} , respectivamente; m_p = massa do elemento no padrão; $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do radioisótopo formado; M_a = massa total de amostra; C_a = concentração do elemento na amostra ($C_a = m_a/M_a$), sendo m_a = massa do elemento na amostra.

A Figura 4.6 ilustra o equipamento Canberra utilizado para as medidas das atividades (taxas de contagem).

Figura 4.6: Espectrômetro de raios gama, CANBERRA, utilizado para as medidas das atividades (taxas de contagem).

A Tabela 4.2 apresenta os radioisótopos com as suas meias-vidas e energias dos raios gama utilizados no presente trabalho (IAEA, 1990).

Tabela 4.2. Características nucleares dos radioisótopos ($T_{1/2}$ e energia dos raios gama) utilizados no trabalho

Elemento	Radioisótopo Medido	Meia-Vida	Energia dos Raios Gama (keV)
As	^{76}As	26,32 horas	559,10 ; 657,05
Br	^{82}Br	35,3 horas	554,0; 776,52
Ca	^{47}Ca	4,54 dias	159,38 ; 1297,09
Co	^{60}Co	5,27 anos	1173,24 ; 1332,50
Cr	^{51}Cr	27,7 dias	320,08
Fe	^{59}Fe	44,5 dias	1099,25 ; 1291,60
K	^{42}K	12,36 horas	1524,58
Na	^{24}Na	14,96 horas	1368,60
Rb	^{86}Rb	18,66 dias	1076,60
Se	^{75}Se	119,77 dias	136,01 ; 264,66
Zn	^{65}Zn	243,9 dias	1115,55

4.6.4 Validação da Metodologia de AAN

Para avaliar a qualidade dos resultados analíticos obtidos por AAN, com relação à precisão e exatidão, foram analisados os materiais de referência DORM-1 (Dogfish muscle) do NRCC (National Research Council of Canada), Peach Leaves (SRM 1647) e Oyster Tissue (SRM 1566^b) ambos do NIST, USA.

4.6.4.1 Cálculo do limite de detecção da técnica de AAN

O limite de detecção (LD) representa a mais baixa concentração da substância em exame que pode ser detectada com certo limite de confiabilidade utilizando um determinado procedimento experimental.

Neste estudo, para o cálculo do limite de detecção para a AAN, foram utilizados os critérios de CURRIE (1968; 1998):

$$LD = 3,29\sigma_0 \longrightarrow \sigma_0 = \frac{\sqrt{RF}}{tv}$$

Onde:

- RF = número de contagens da radiação de Fundo sob o pico do analito;
- tv = tempo total de medição da amostra (tempo vivo).

A expressão fornece LD em termos de taxas de contagem, sendo necessário convertê-las para unidades de concentração pela divisão por fatores como massa da amostra, massa e atividade do padrão.

Os limites de detecção para amostras foram calculados isoladamente, partindo-se dos espectros dos materiais de referência utilizados na análise.

Os valores dos limites de detecção para os elementos analisados por análise por ativação neutrônica, calculados pelo critério de Currie, são apresentados na Tabela 4.3.

Os valores encontrados neste trabalho para os limites de detecção estão compatíveis com os valores encontrados na literatura para materiais biológicos (FARIAS, 2006, SEMMLER, 2007).

Tabela 4. 3. Valores de limites de detecção (LD) para os elementos analisados por Análise por Ativação Neutrônica (AAN) (mg kg⁻¹)

ELEMENTO	Energia (KeV)	LD
As (µg kg ⁻¹)	559,1	50
Br	554,0	0,40
Ca	159,3	100
Co (µg kg ⁻¹)	1332,5	1,5
Cr	320,08	0,01
K	1524,5	1000
Na	1368,6	10
Fe	1291,6	2,6
Rb	1076,6	0,3
Se (µg kg ⁻¹)	264,6	76
Zn	1115,5	0,5

4.7 Determinação de Hg total por CV AAS

4.7.1 Digestão das amostras de pescados

A análise de Hg total foi feita utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS). Os procedimentos analíticos (digestão e análises das amostras) se deram da seguinte forma, primeiro pesou-se de 0,3 a 0,5g de amostra diretamente em um frasco de Teflon fechado da Savilex, com capacidade de 50 ml. Em seguida, foram adicionados 8 ml de HNO₃ conc. e 4 ml de H₂SO₄ conc., ambos da Merck, e deixados reagir com as amostras durante toda a noite. No dia seguinte, os frascos foram colocados no bloco digestor da TECNAL e as amostras foram digeridas em sistema fechado, em temperatura de 90°C, por três horas (FARIAS, 2006). Esse procedimento foi necessário para permitir uma digestão completa das amostras, devido ao alto teor de gordura presente. Após a digestão, os frascos foram colocados em banho de gelo até o completo resfriamento e, em seguida, adicionados 500 µL de solução de K₂Cr₂O₇ 10% (m/v), para a estabilização do Hg. Completou-se o volume com água

Milli-Q até a marca de 50 mL. A quantificação do Hg foi feita no equipamento FIMS (Flow Injection Mercury System) da Perkin Elmer (Figura 4.7).

Figura 4.7: FIMS da Perkin Elmer (Flow Injection Mercury System).

4.7.2 Validação da metodologia de CV AAS

A validação da metodologia de CV AAS quanto à precisão e exatidão, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência certificados, DORM-1 (Dogfish muscle) e DOLT-1 (Dogfish liver), ambos do NRCC (National Research Council of Canada) que possuem valores certificados para Hg total.

4.7.2.1 Cálculo do limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da técnica de CV AAS - determinação de Hg total

O limite inferior de detecção (LD) é a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob determinadas condições experimentais.

O LD para análise de Hg total neste estudo foi determinado diretamente da curva de calibração, construída usando-se a técnica de regressão e considerando-se um nível de confiança de 95%.

De acordo com HASWELL (1991), o limite de detecção para equipamentos de absorção atômica e injeção de fluxo pode ser determinado a partir das Equações (1) e (2).

$$A_{Ld} = A_0 + 3 \cdot \sigma_0 \quad (\text{Equação 1})$$

$$C_{Ld} = \frac{A_{Ld} - A_0}{a} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

- * A_{Ld} : absorbância do limite de detecção;
- * A_0 : média dos valores obtidos para a absorbância da solução branco;
- * σ_0 : desvio padrão da média dos valores obtidos para a absorbância da solução branco;
- * C_{Ld} : concentração do limite de detecção;
- * a : coeficiente angular.

O valor encontrado para o limite inferior de detecção foi da ordem de 0,01 ng mL⁻¹, sendo este resultado compatível com valores encontrados na literatura para determinação do Hg (HORVAT, 1996; SKOOG et al., 2002).

O limite de quantificação (LQ), também conhecido como limite de determinação, indica a menor concentração do analito que pode ser detectada por um método qualquer que está sendo empregado, com um nível aceitável de precisão e veracidade (“trueness”). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco acrescidos de 5, 6 ou 10 desvios-padrão (XAVIER, 2006).

O valor encontrado para o limite de quantificação para este trabalho é da ordem de 1 ng mL⁻¹. Isso resultou em um LQ final para o procedimento de determinação de Hg total em materiais biológicos, da ordem de 1 µg kg⁻¹.

4.8 Determinação de Cd e Pb em pescados por ETAAS

4.8.1 Digestão das amostras de peixe e determinação de Cd e Pb por ETAAS

Cerca de 300 a 500 mg de amostras de pescados e materiais de referência foram pesados diretamente em frascos de TEFLON da SAVILLEX, com capacidade de 25 mL. Em seguida, adicionaram-se 4 mL de HNO₃ conc. e 1 mL de H₂O₂ às amostras, e deixados reagir durante toda a noite. No dia seguinte, os frascos foram colocados no bloco digestor da TECNAL e as amostras foram digeridas em sistema fechado, em temperatura de 90°C, por três horas. Esse procedimento foi necessário para permitir uma digestão completa das amostras, devido ao alto teor de gordura presente. Após a digestão, os frascos foram resfriados e completou-se o volume com água Milli-Q até a marca de 25 mL. A quantificação do Cd e Pb foi feita no equipamento AAnalyst 800, da 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 (2007), para a determinação desses elementos em amostras de mexilhões.

Foi feita, inicialmente, uma análise exploratória para apenas um indivíduo de cada espécie analisada, de Cananéia e Cubatão, para se ter conhecimento da faixa de concentração de Cd e Pb nessas amostras. Para tal, utilizou-se uma curva de calibração para Cd com concentrações de 0,5, 1,0, 1,5, 3,0 e 5,0 µg L⁻¹. Para Pb, as concentrações da curva de calibração foram: 5,0, 10, 20, 30 e 50 µg L⁻¹.

Após essa análise exploratória, foram analisadas somente as espécies Corvina e Pescada, de Cananéia. As curvas de calibração para essas determinações foram as seguintes: 0,5, 1,0, 1,5, 3,0 e 5,0 µg L⁻¹ para Cd, e 2,5, 5,0, 10,0, 15,0 e 20 µg L⁻¹, para Pb, pois se verificou que as amostras analisadas continham teores mais baixos de Pb. Embora constasse do plano de trabalho inicial, não foi possível analisar todas as espécies do presente estudo.

4.8.2 Validação da metodologia para a determinação de Cd e Pb

A determinação da precisão e exatidão da metodologia para a determinação de Cd e Pb em materiais biológicos, foi feita por meio da análise de materiais de referência com valor certificado para Cd e Pb, com diferentes valores de concentração. Foram usados os materiais de referência DORM – 1 (NRCC, Canadá) e Mussel Tissue (SRM 2976 – NIST, USA).

4.9 Determinação da Composição de Ácidos Graxos Essenciais

4.9.1 Preparação do “pool” de amostras de pescados para análise de ácidos graxos

As amostras de pescados preparadas para as análises químicas (item 4.4) foram utilizadas para a extração de lipídeos. Em seguida, preparou-se um pool para cada espécie, a partir de quantidades iguais de cada amostra individual. Então se preparou um pool para cada espécie estudada: Corvina, Pescada, Robalo e Tainha para as amostras de Cananéia. O mesmo procedimento foi feito para as amostras de Cubatão. Então, a determinação dos ácidos graxos foi feita para o pool de amostras de cada espécie.

Após a preparação de cada pool para cada espécie, para cada região, pesaram-se as seguintes quantidades das amostras para a extração de lipídeos: 239,6g de Corvina, 173,5g de Pescada, 211,2g de Robalo e 280g de Tainha, para os peixes adquiridos em Cananéia e 150g de Corvina, 154,3g de Pescada, 44,1g de Perna-de-moça, 82,2g de Sardinha e 100g de Tainha, para os peixes adquiridos em Cubatão.

Todas as amostras obtidas para cada pool foram homogeneizadas separadamente. Primeiramente, a homogeneização foi manual feita com o auxílio de uma colher e depois foi feita por meio de processador da marca Mallory. O processo foi feito vagarosamente, sendo que as amostras foram colocadas aos poucos no aparelho para que houvesse a completa mistura. Após a homogeneização no processador, as amostras foram colocadas em potes e submetidas à agitação manual.

4.9.2 Extração de lipídeos segundo metodologia de Bligh & Dyer (1959)

Para o início do processo de extração de lipídeos, houve a necessidade da adição de 80 mL de água Milli-Q às amostras homogeneizadas, devido as amostras se encontrarem secas. Este procedimento foi adotado com a finalidade de aumentar a eficiência do processo. Para o procedimento de extração de lipídeos, adotou-se o método de Bligh & Dyer, que realiza a extração de gordura a frio, utilizando uma mistura de três solventes, clorofórmio-metanol-água (BLIGH & DYER, 1959).

Inicialmente, a amostra foi misturada com 200 mL metanol e 100 mL de clorofórmio em uma proporção que formava uma só fase com a amostra, sendo esta mistura colocada sob agitação automática por oito minutos. Em seguida, adicionou-se

mais 100 mL de clorofórmio e novamente colocada sob agitação por mais dois minutos. Após a agitação, adicionaram-se 100 mL de água de maneira a formar duas fases distintas, uma de clorofórmio, contendo os lipídeos, e a outra de metanol mais água, contendo as substâncias não lipídicas. A solução obtida após o processo de extração foi filtrada a vácuo. Ao resíduo resultante da filtração foram adicionados mais 100 mL de clorofórmio, com a finalidade de garantir a extração completa dos lipídeos contidos nas amostras, sendo esta solução novamente filtrada a vácuo. E, para assegurar que a maior quantidade possível de lipídeos fosse obtida, adicionou-se mais 50 mL de clorofórmio ao recipiente que continha as amostras, sendo também realizada uma filtração a vácuo final.

A solução obtida após a filtração foi transferida para um funil de separação e deixada em descanso até a separação total de fases. Os lipídeos extraídos se encontram na fase do clorofórmio, ou seja, a fase que fica na parte de baixo. Essa fase foi, então, separada e colocada num recipiente reservado, devidamente identificado e enviada ao Instituto de Tecnologia de Alimentos - Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos, para determinação dos ácidos graxos por meio de análise cromatográfica. Esse procedimento de extração foi sugerido pelo ITAL como sendo um procedimento padrão para a extração de lipídeos.

4.9.3 Determinação dos ácidos graxos

Essa análise foi feita no Laboratório do Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), em Campinas.

Para a determinação dos tipos de ácidos graxos, uma alíquota do extrato lipídico contendo aproximadamente 400 mg de lipídeos para cada pool analisado, foi seca em evaporador rotatório. A transmetilação foi realizada de acordo com o método de HARTMAN & LAGO (1973), usando solução de cloreto de amônia e ácido sulfúrico em metanol como agente esterificante.

A cromatografia gasosa foi realizada em cromatógrafo Varian, modelo 3900, equipado com amostrador automático; injetor split, razão 75:1; coluna capilar de 100 m x 0,25 mm i.d., 0,20 µm de filme (CP-SIL 88, Chrompack); detector por ionização em chama (FID) e uma workstation com software Star.

As condições cromatográficas foram: temperatura da coluna programada, temperatura inicial 120⁰C/5min, elevando-se para 235⁰C numa escala de 5⁰C/min, permanecendo nesta temperatura por 15 minutos; gás de arraste, hidrogênio numa vazão de 1 mL/min; gás “make-up”, nitrogênio a 30 mL/min; temperatura do injetor, 270⁰C; temperatura do detector, 310⁰C; volume de injeção 1 µL.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada através da comparação do tempo de retenção dos ácidos graxos das amostras e padrões e co-cromatografia. A quantificação foi realizada por normalização de área e os resultados expressos em g/100g de amostra.

Cálculos:

$\text{g/100g} = \% \text{ área AGi} \times \text{teor lipídio amostra} \times \text{fator de conversão} / 100$

AGi = ácido graxo individual

fator de conversão = fator de conversão tabelado para AG, para peixes = 0,900

4.10. Determinação da Composição Centesimal (AOAC, 1995)

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP-SP.

Para a determinação da composição centesimal foram analisados os seguintes macronutrientes:

4.10.1. Determinação de umidade (AOAC, 1997)

O método utilizado foi o de secagem em estufa (105 °C ± 5°C), baseado na remoção da água por aquecimento. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio, com massas previamente determinadas, ficando em estufa até a secagem. Os cadinhos contendo as amostras foram, então, resfriados à temperatura ambiente, em dessecador, tendo sua massa novamente determinada. Logo após, os cadinhos retornaram à estufa e este procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante (por aproximadamente 5 h). Essas análises foram realizadas em triplicata e os valores

obtidos corresponderam à umidade residual, uma vez que as amostras que foram enviadas para análise já tinham sido secas a 45 °C, até peso constante.

4.10.2 Determinação de Cinzas (AOAC,1997)

O método empregado foi o da incineração em mufla, no qual toda a matéria orgânica foi queimada. Cada amostra foi colocada em um cadinho de porcelana, com massa previamente estabelecida e permanecendo na mufla (550 °C ± 5°C) até total queima da matéria orgânica. A diferença entre a massa da amostra mais cadinho e a massa do cadinho, forneceu a massa das cinzas da amostra. Todas as determinações foram feitas em triplicatas.

4.10.3. Determinação de Proteínas (AOAC,1997)

A determinação de proteínas foi realizada pelo método de Kjeldahl, no qual se avaliou o teor de nitrogênio total de origem orgânica, utilizando-se 0,3 g de amostra em tubo para digestão. O procedimento do método baseou-se na digestão da amostra com ácido sulfúrico e mistura catalisadora contendo sulfato de cobre e sulfato de potássio para acelerar a reação. Assim, todo o carbono e hidrogênio foram oxidados a gás carbônico e água. O nitrogênio da proteína foi reduzido e transformado em sulfato de amônio. Destilou-se a amostra digerida em meio básico por adição de hidróxido de sódio 40%, para a liberação da amônia. A amônia foi recolhida em solução de ácido bórico, formando borato de amônio. O borato de amônio formado foi quantificado por titulação com ácido clorídrico padronizado com carbonato de sódio.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dados biométricos das amostras de pescados

Conforme descrito no item 4.3, os dados biométricos dos pescados analisados no presente trabalho foram obtidos e os resultados (média) se encontram na Tabela 5.1, juntamente com seus valores mínimos e máximos. As Tabelas 1 a 9 (ANEXOS), apresentam os dados biométricos obtidos para todos os indivíduos analisados em Cananéia (Tabelas 1 a 4) e Cubatão (Tabelas 5 a 9).

Pelos dados apresentados na Tabela 5.1, pode-se observar que houve variação dos dados biométricos para cada indivíduo de uma mesma espécie analisada e também em relação às mesmas espécies analisadas para a região de Cananéia e Cubatão (Corvina, Pescada e Tainha).

Tabela 5.1 Dados biométricos médios, mínimos e máximos para as espécies analisadas em Cananéia e Cubatão

Nome Popular	Espécie	CT (mm) ± dp	CP (mm) ± dp	PT (g) ± dp	PC (g) ± dp
Cananéia					
Corvina (CC) (n = 11)	<i>Micropogonias furnieri</i>	461 ± 25 (414-507)	381 ± 19 (355-422)	1199 ± 231 (832-1399)	1067 ± 187 (786-1260)
Pescada (PC) (n = 16)	<i>Macrodon ancylodon</i>	283 ± 113 (281-340)	250 ± 31 (206-275)	321 ± 99 (239-613)	291 ± 85 (204 – 544)
Robalo (RC) (n = 12)	<i>Centropomus undecimalis e parallelus</i>	388 ± 32 (318-424)	313 ± 32 (242 – 345)	474 ± 76 (312 – 563)	388 ± 136 (292 – 505)
Tainha (TC) (n = 14)	<i>Mugil platanus</i>	544 ± 51 (432 – 600)	438 ± 55 (340 – 481)	1469 ± 347 (807 – 1936)	1311 ± 311 (740 – 1705)
Cubatão					
Corvina (CCT) (n = 12)	<i>Micropogonias furnieri</i>	420 ± 29 (365-455)	327 ± 20 (283-345)	731 ± 103 (607-909)	699 ± 88 (602-861)
Perna-de-Moça (PMCT) (n = 12)	<i>Menticirrhus americanus</i>	257 ± 12 (239-282)	199 ± 12 (185-230)	176 ± 19 (147-217)	162 ± 17 (136-203)
Pescada Foguete (PCT) (n = 13)	<i>Macrodon ancylodon</i>	327 ± 17 (301-368)	242 ± 13 (222-272)	313 ± 39 (234-374)	290 ± 35 (230-348)
Sardinha (SCT) (n = 16)	<i>Sardella braziliensis</i>	225 ± 6 (215-235)	162 ± 13 (136-175)	104 ± 8 (92-120)	93 ± 7 (83-110)
Tainha (TCT) (n = 5)	<i>Mugil liza</i>	544 ± 14 (520-555)	397 ± 20 (372-420)	1440 ± 159 (1303-1710)	1259 ± 91 (1154-1382)

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

CC- Corvina Cananéia, PC- Pescada Cananéia, RC- Robalo Cananéia, TC- Tainha Cananéia

CCT- Corvina Cubatão, PMCT- Perna-de-Moça Cubatão, PCT- Pescada Cubatão, SCT- Sardinha Cubatão, TCT- Tainha Cubatão

5.2 Resultados da determinação da percentagem de umidade (%) nas amostras de pescados

Conforme descrito no item 4.5, os dados de % de umidade dos pescados analisados no presente trabalho foram obtidos e os resultados se encontram nas Tabelas 5.2 e 5.3 para Cananéia e Cubatão, respectivamente.

Tabela 5.2. Resultados de % de umidade para as amostras de peixes de Cananéia

espécie	% de umidade	espécie	% de umidade	espécie	% de umidade	espécie	% de umidade
CC01	74,5	PC01	79,1	RC01	77,1	TC01	73,9
CC02	79,6	PC02	78,5	RC02	77,2	TC02	69,0
CC03	79,3	PC03	65,1	RC03	76,6	TC03	76,0
CC04	77,5	PC04	68,9	RC04	76,7	TC04	72,0
CC05	77,8	PC05	79,6	RC05	77,1	TC05	73,7
CC06	78,7	PC06	79,7	RC06	76,6	TC06	73,5
CC07	77,1	PC07	80,0	RC07	76,6	TC07	73,7
CC08	78,5	PC08	81,8	RC08	76,6	TC08	72,7
CC09	75,7	PC09	80,2	RC09	66,2	TC09	77,1
CC10	78,6	PC10	79,4	RC10	59,7	TC10	75,9
CC11	79,8	PC11	80,6	RC11	77,5	TC11	76,7
		PC12	79,3	RC12	78,0	TC12	80,0
		PC13	79,4			TC13	79,4
						TC14	77,7
Média	77,9		77,8		74,7		75,1
Desvio Padrão	1,7		4,9		5,7		3,0

CC- Corvina Cananéia, PC- Pescada Cananéia, RC- Robalo Cananéia, TC- Tainha Cananéia

Tabela 5.3. Resultados de % de umidade para as amostras de peixes de Cubatão

espécie	% de umidade	espécie	% de umidade	espécie	% de umidade	espécie	% de umidade	espécie	% de umidade
CCT1	79,7	PMCT1	77,0	PCT1	82,1	SCT1	70,0	TCT1	69,1
CCT2	79,4	PMCT2	80,1	PCT2	76,8	SCT2	69,4	TCT2	71,1
CCT3	77,3	PMCT3	77,8	PCT3	67,9	SCT3	73,3	TCT3	74,7
CCT4	77,8	PMCT4	79,5	PCT4	73,4	SCT4	72,7	TCT4	77,6
CCT5	77,3	PMCT5	79,0	PCT5	76,2	SCT5	69,7	TCT5	76,8
CCT6	79,6	PMCT6	76,9	PCT6	79,7	SCT6	69,4		
CCT7	73,7	PMCT7	78,4	PCT7	75,7	SCT7	72,2		
CCT8	77,5	PMCT8	77,0	PCT8	78,7	SCT8	71,1		
CCT9	70,5	PMCT9	79,3	PCT9	70,0	SCT9	69,8		
CCT10	77,1	PMCT10	79,6	PCT10	78,1	SCT10	72,7		
CCT11	79,1	PMCT11	79,3	PCT11	77,5	SCT11	68,6		
CCT12	77,4	PMCT12	79,4	PCT12	79,4	SCT12	68,6		
						SCT13	69,1		
						SCT14	68,3		
						SCT15	64,9		
						SCT16	67,9		
Média	77,2		78,6		76,3		69,9		73,9
Desvio Padrão	2,7		1,2		4,1		2,2		3,7

CCT- Corvina Cubatão, PMCT- Perna-de-Moça Cubatão, PCT- Pescada Cubatão, SCT- Sardinha Cubatão, TCT- Tainha Cubatão

5.3. Determinação de micronutrientes por AAN

5.3.1. Validação de metodologia de AAN – resultados das análises dos MR

A Tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência pela técnica de AAN.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.4, verifica-se que a análise do material de referência DORM (Dogfish Muscle - NRCC) apresentou valores de DPR (%) de 8,5 a 14,6% e ER (%), ficando na sua maioria abaixo de 5%, com exceção do elemento Cr (ER = 16,7%), comprovando uma boa precisão e exatidão do método, respectivamente. Para o OT (Oyster Tissue – NIST SRM 1566^b), os DPR variaram de 1,4 a 12,3% e erros relativos abaixo de 10%. Para o material PL (Peach Leaves – NIST SRM 1647), obteve-se

valores de DPR(%) e ER(%), não ultrapassando os 10%, com exceção do elemento Na (ER = 29,2%) devido à sua baixa concentração nesse material. Os resultados das análises dos materiais de referência comprovaram, de uma maneira geral, uma boa precisão e exatidão do método de AAN para a determinação de alguns micronutrientes e elementos traço.

Tabela 5.4. Resultados de concentração (mg kg⁻¹) para os elementos analisados por AAN, nos materiais de referências (n = 6)

	Oyster Tissue (OT)				Dorm -1 (DM)				Peach Leaves (PL)			
Elementos	Valor certificado	Valor obtido	DPR (%)	ER (%)	Valor certificado	Valor obtido	DPR (%)	ER (%)	Valor certificado	Valor obtido	DPR (%)	ER (%)
As (µg kg ⁻¹)	7650 ± 650	7941 ± 805	10,1	3,8	17700 ± 2100	17128 ± 2009	11,7	-3,2	60 ± 18	n.d.		
Br									11	12,7 ± 1,1	8,7	----
Ca									15600 ± 200	14769 ± 1775	12,0	-5,3
Co												
(µg kg ⁻¹)	371 ± 9	393 ± 26	6,6	-5,9	47 ± 14	48 ± 7	14,6	2,1	70	71 ± 9	12,7	-----
Cr					3,6 ± 0,4	3,0 ± 0,4	13,3	-16,7	1	1,4 ± 0,1	7,1	-----
Fé	205,8 ± 6,8	217 ± 20	9,2	5,4	63,6 ± 5,3	68 ± 7	10,3	-6,9	218 ± 14	207 ± 14	6,8	-5,0
K	6520 ± 90	7137 ± 692	9,7	9,5	15900 ± 1000	15656 ± 1326	8,5	-1,5	24300 ± 300	24278 ± 2159	8,9	0,09
Na	3297 ± 53	3226 ± 331	10,3	2,2	8000 ± 600	7778 ± 849	10,9	-2,8	24 ± 2	31 ± 4	12,9	29,2
Rb	3262 ± 145	3280 ± 45	1,4	3,4					19,7 ± 1,2	19,8 ± 2,5	12,6	0,5
Se												
(µg kg ⁻¹)	2060 ± 150	2090 ± 231	11,1	1,5	1620 ± 120	1606 ± 194	12,1	-0,9	120 ± 9	127 ± 9	7,1	5,5
Zn	1423 ± 46	1349 ± 166	12,3	-5,2	21,3 ± 1,1	20,6 ± 1,8	8,7	-3,3	17,9 ± 0,3	18,9 ± 1,2	6,3	5,6

n – número de determinações DPR – Desvio Padrão Relativo; ER – Erro Relativo

5.3.2 Determinação de micronutrientes e alguns elementos traço por AAN – Resultados obtidos

Conforme descrito no item 4.6, os micronutrientes (Ca, Fe, K, Na, Se e Zn) e alguns elementos traço (As, Br, Co, Cr e Rb), foram determinados pela técnica de AAN e os resultados obtidos para cada espécie de pescado analisada, nas regiões de Cananéia e Cubatão, se encontram apresentadas nas Tabelas 5.5 a 5.8 (Cananéia) e 5.9 a 5.13 (Cubatão). Os resultados se encontram em peso seco e úmido, e são apresentados os valores médios, desvio padrão da média, valores mínimos e máximos para cada espécie analisada. Os valores em peso seco foram transformados para peso úmido, usando-se os valores de % de umidade das tabelas 5.2 e 5.3 para cada espécie, respectivamente. Todos os limites da legislação brasileira e internacional para os contaminantes em peixes e produtos de pesca, utilizam valores em peso úmido e portanto, todos os valores em peso seco obtidos no presente trabalho, foram transformados em peso úmido para comparação com a legislação.

As Tabelas 10 a 13 (ANEXOS) apresentam os resultados individuais (em peso seco) para as espécies Corvina, Pescada, Robalo e Tainha, respectivamente, da região de Cananéia obtidos por AAN. As Tabelas 14 a 18 (ANEXOS) apresentam os resultados (em peso seco) para as espécies Corvina, Perna de Moça, Pescada, Sardinha e Tainha de Cubatão, respectivamente.

CANANÉIA

CORVINA

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados na espécie Corvina de Cananéia (Tabela 5.5) (peso úmido), observou-se variação para os elementos Br (3,3 a 6,0 mg kg⁻¹), Rb (0,4 a 0,7 mg kg⁻¹) e Zn (2,5 a 3,3 mg kg⁻¹). Para os demais elementos analisados, pode-se observar uma grande variação de concentração: Co (3,8 a 25,3 µg kg⁻¹), Fe (1,2 a 4,4 mg kg⁻¹), K (2013 a 3960 mg kg⁻¹), Na (472 a 818 mg kg⁻¹) e Se (480 a 1889 µg kg⁻¹), entre os diferentes indivíduos desta espécie.

Para o elemento Ca, não foi possível a determinação nas 11 espécies analisadas, somente em 7 foram obtidos resultados que variaram de 236 a 351 mg kg⁻¹. Para o elemento Ca, não foi possível a sua quantificação na maioria das amostras devido ao seu alto limite de detecção (LD), nas condições do presente trabalho.

Pela análise dos resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 11 indivíduos analisados, 7 (54%) ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos (1,0 mg kg⁻¹) (peso úmido), conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, somente 3 indivíduos (27%) ultrapassaram o limite da ANVISA de 0,10 mg kg⁻¹ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Corvina, ficaram todos abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg⁻¹) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há valores estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

PESCADA

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados na espécie Pescada de Cananéia (Tabela 5.6) (peso úmido), observou-se que também houve uma menor variação de concentração para os elementos Br (4,5 a 6,8 mg kg⁻¹), Rb (0,3 a 0,6 mg kg⁻¹) e Zn (2,4 a 3,6 mg kg⁻¹). Para os demais elementos analisados, pode-se observar uma maior variação de concentração: Co (1,7 a 4,5 µg kg⁻¹), Fe (1,0 a 3,6 mg kg⁻¹), K (1771 a 3355 mg kg⁻¹), Na (718 a 1458 mg kg⁻¹) e Se (295 a 570 µg kg⁻¹), entre os diferentes indivíduos desta espécie.

Para o elemento Ca, não foi possível a determinação nas 16 espécies analisadas. Somente em 5 indivíduos foram obtidos resultados que variaram de 171 a 361 mg kg⁻¹.

Analisando-se os resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 16 indivíduos analisados, 7 (44%) ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil

(ANVISA) para peixes e seus produtos ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (peso úmido) , conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, somente 3 indivíduos (19%) ultrapassaram o limite da ANVISA de $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Pescada, ficaram todos bem abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg^{-1}) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há valores estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

Robalo

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados na espécie Robalo de Cananéia (Tabela 5.7) (peso úmido), observou-se uma grande variação de concentração para todos os elementos analisados: As (28 a $764 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$), Br ($0,5$ a $6,9 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($1,7$ a $10,4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$), Cr ($0,03$ a $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($1,0$ a $3,1 \text{ mg kg}^{-1}$), K (2704 a 5541 mg kg^{-1}), Na (369 a 666 mg kg^{-1}), Rb ($0,6$ a $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Se (207 a 540 mg kg^{-1}) e Zn ($1,8$ a $5,1 \text{ mg kg}^{-1}$), entre os diferentes indivíduos desta espécie.

Para o elemento Ca, não foi possível a determinação nos 12 indivíduos analisados. Somente em 7 indivíduos foram obtidos resultados que variaram de 137 a 431 mg kg^{-1} .

Analisando-se os resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 12 indivíduos analisados, somente 1 (8,3%) ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (peso úmido) , conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, somente 5 indivíduos (12%) ultrapassaram o limite da ANVISA de $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Robalo, ficaram todos bem abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg^{-1}) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há valores estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

Tainha

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados na espécie Tainha de Cananéia (Tabela 5.8) (peso úmido), observou-se uma grande variação de concentração para todos os elementos analisados: As (280 a 1144 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Br (2,1 a 5,2 mg kg^{-1}), Co (3,9 a 18,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Cr (0,03 a 0,23 mg kg^{-1}), Fe (1,7 a 10,2 mg kg^{-1}), K (3133 a 5423 mg kg^{-1}), Na (311 a 727 mg kg^{-1}), Rb (0,4 a 2,1 mg kg^{-1}) e Se (100 a 272 $\mu\text{g kg}^{-1}$), entre os diferentes indivíduos desta espécie. Observou-se uma pequena variação de concentração para o elemento Zn (2,6 a 3,8 mg kg^{-1}). Para o elemento Ca, não foi possível a determinação nos 14 indivíduos analisados.

Analisando-se os resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 14 indivíduos analisados, somente um (7%) ultrapassou o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos (1,0 mg kg^{-1}) (peso úmido), conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, somente 4 indivíduos (29%) ultrapassaram o limite da ANVISA de 0,10 mg kg^{-1} (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Tainha, ficaram todos abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg^{-1}) (Tabela 1.2). Para os demais elementos, não há valores estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

Tabela 5.5 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Corvina de Cananéia (CC) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
CC01	5033	1107	14,9	3,3	1594	351	23,8	5,2	0,10	0,02	6,6	1,4	11621	2557	2147	472	n.d.		3184	700	12,0	2,6
CC02	30336	6674	27,5	6,0	1073	236	38,8	8,5	0,69	0,15	10,3	2,3	9148	2013	3700	814	n.d.		8588	1889	13,7	3,0
CC03	4240	933	21,6	4,7	1335	294	31,8	7,0	0,27	0,06	11,3	2,5	17999	3960	3288	723	n.d.		3601	792	15,2	3,3
CC04	13325	2931	18,7	4,1	1257	276	28,4	6,2	0,19	0,04	13,6	3,0	9304	2047	2935	646	1,9	0,4	4238	932	12,6	2,8
CC05	8681	1910	18,4	4,0	1472	324	17,5	3,8	0,14	0,03	5,9	1,3	13267	2919	2646	582	2,4	0,5	2641	581	12,3	2,7
CC06	11520	2534	24,9	5,5	1177	259	26,0	5,7	0,08	0,02	20,0	4,4	11666	2567	3206	705	3,0	0,7	3964	872	15,0	3,3
CC07	3271	720	15,2	3,3	1109	244	40,4	8,9	n.d.		13,5	3,0	13188	2901	2252	495	2,4	0,5	2182	480	12,0	2,6
CC08	4357	958	19,7	4,3	n.d.		25,4	5,6	n.d.		5,6	1,2	13102	2882	2930	645	2,3	0,5	2540	559	12,8	2,8
CC09	2055	452	22,9	5,0	n.d.		48,9	10,8	0,56	0,12	18,3	4,0	11581	2548	3718	818	2,4	0,5	3535	778	11,5	2,5
CC10	7989	1757	20,3	4,5	n.d.		114,9	25,3	0,67	0,15	16,5	3,6	15259	3357	3366	740	2,9	0,6	6722	1479	15,1	3,3
CC11	1644	362	23,3	5,1	n.d.		25,4	5,6	0,46	0,10	19,0	4,2	17438	3836	3584	788	2,6	0,6	2843	625	12,3	2,7
Media	8404	1849	20,7	4,5	1288	283	38	8,4	0,35	0,08	12,8	2,8	13052	2871	3070	675	2,5	0,5	4003	881	13,1	2,9
Desv pad	8201	1804	3,9	0,9	192	42	27	5,9	0,25	0,05	5,3	1,2	2900	638	545	120	0,4	0,1	1954	430	1,4	0,3
Min	1644	362	14,9	3,3	1073	236	17	3,8	0,08	0,02	5,6	1,2	9148	2013	2147	472	1,9	0,4	2182	480	11,5	2,5
Max	30336	6674	27,5	6,0	1594	351	115	25,3	0,69	0,15	20,0	4,4	17999	3960	3718	818	3,0	0,7	8588	1889	15,2	3,3
Limites (Brasil, 1998)		1000								0,10												50

n.d. – não determinado

Tabela 5.6 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Pescada de Cananéia (PC) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fé		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
PC01	4654	1024	23,8	5,2	n.d.		10,1	2,2	0,40	0,09	7,4	1,6	13062	2874	4102	903	2,4	0,5	1798	396	14,0	3,1
PC02	7803	1717	20,5	4,5	907	200	7,7	1,7	0,24	0,05	6,3	1,4	15250	3355	4036	888	2,5	0,6	1741	383	15,9	3,5
PC03	3817	840	21,1	4,6	n.d.		16,5	3,6	0,25	0,05	11,0	2,4	12990	2858	4305	947	2,3	0,5	1730	380	13,5	3,0
PC04	3355	738	23,7	5,2	1113	245	12,8	2,8	0,12	0,03	5,4	1,2	13574	2986	4983	1096	2,5	0,6	2593	570	13,9	3,1
PC05	3640	801	26,3	5,8	n.d.		20,4	4,5	0,73	0,16	12,5	2,7	14451	3179	3958	871	2,9	0,6	1927	424	12,9	2,8
PC06	6897	1517	25,0	5,5	n.d.		15,4	3,4	0,99	0,22	12,7	2,8	14615	3215	3337	734	1,5	0,3	1637	360	12,0	2,6
PC07	11533	2537	21,4	4,7	n.d.		8,2	1,8	1,08	0,24	11,7	2,6	12445	2738	5645	1242	2,2	0,5	2115	465	16,2	3,6
PC08	6404	1409	31,1	6,8	n.d.		11,8	2,6	0,19	0,04	7,3	1,6	11064	2434	6547	1440	n.d.		1860	409	13,3	2,9
PC09	3823	841	26,4	5,8	n.d.		13,5	3,0	0,28	0,06	4,8	1,0	12632	2779	4844	1066	2,1	0,5	1849	407	16,6	3,6
PC10	3466	762	27,3	6,0	n.d.		16,5	3,6	0,36	0,08	12,6	2,8	11091	2440	4494	989	2,6	0,6	2080	458	15,5	3,4
PC11	6335	1394	27,9	6,1	1641	361	12,8	2,8	0,12	0,03	16,2	3,6	8691	1912	6627	1458	n.d.		2156	474	15,2	3,4
PC12	3786	833	28,0	6,2	932	205	13,4	3,0	0,13	0,03	12,7	2,8	12025	2646	4605	1013	n.d.		1813	399	15,3	3,4
PC13	3657	804	27,0	5,9	775	171	n.d.		0,15	0,03	7,2	1,6	12609	2774	3263	718	2,3	0,5	1546	340	12,8	2,8
PC14	5760	1267	22,4	4,9	n.d.		n.d.		0,25	0,05	5,5	1,2	11818	2600	3997	879	2,5	0,5	1907	419	10,8	2,4
PC15	2437	536	22,7	5,0	n.d.		16,5	3,6	0,09	0,02	13,5	3,0	8051	1771	5398	1187	1,8	0,4	1341	295	13,1	2,9
PC16	2848	626	22,5	4,9	n.d.		20,0	4,4	0,26	0,06	12,7	2,8	9248	2035	5317	1170	1,9	0,4	1789	394	13,4	3,0
Media	5013	1103	24,8	5,5	1074	236	14,0	3,1	0,35	0,08	10,0	2,2	12101	2662	4716	1038	2,3	0,5	1868	411	14,0	3,1
Desv Pad	2349	517	3,0	0,7	339	75	3,9	0,8	0,31	0,07	3,6	0,8	2076	457	998	220	0,4	0,1	283	62	1,6	0,4
Min	2437	536	20,5	4,5	775	171	7,7	1,7	0,09	0,02	4,8	1,0	8051	1771	3263	718	1,5	0,3	1341	295	10,8	2,4
Max	11533	2537	31,1	6,8	1641	361	20,4	4,5	1,08	0,24	16,2	3,6	15250	3355	6627	1458	2,9	0,6	2593	570	16,6	3,6
Limites (Brasil, 1998)		1000								0,10												50

n.d. – não determinado

Tabela 5. 7 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Robalo de Cananéia (RC) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	Úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
RC01	169	42	14,3	3,6	906	227	n.d.		1,45	0,36	12,4	3,1	17465	4366	2500	625	3,0	0,8	1160	290	20,5	5,1
RC02	319	80	23,8	5,9	1124	281	18,8	4,7	0,99	0,25	10,9	2,7	17927	4482	2533	633	2,8	0,7	1297	324	16,6	4,2
RC03	454	113	22,5	5,6	1179	295	n.d.		0,92	0,23	9,8	2,5	22061	5515	2662	666	2,8	0,7	1146	286	16,8	4,2
RC04	n.d.		27,5	6,9	1651	413	16,4	4,1	0,96	0,24	11,3	2,8	18362	4591	2408	602	3,1	0,8	1341	335	16,3	4,1
RC05	394	98	23,5	0,5	n.d.		n.d.		0,27	0,07	n.d.		16978	4244	2225	556	n.d.		958	240	16,1	4,0
RC06	236	59	19,8	4,9	547	137	11,7	2,9	0,24		3,9	1,0	18382	4596	2240	560	3,1	0,8	1008	252	17,7	4,4
RC07	457	114	22,5	5,6	n.d.		n.d.		n.d.		8,8	2,2	22165	5541	2079	520	n.d.		861	215	7,1	1,8
RC08	515	129	19,19	4,8	n.d.		n.d.		0,61	0,15	8,7	2,2	15474	3869	2415	604	6,4	1,6	997	249	14,5	3,6
RC09	613	153	22,3	5,6	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		10815	2704	1917	479	2,6	0,6	1018	255	14,8	3,7
RC10	112	28	18,8	4,7	n.d.		41,7	10,4	n.d.		n.d.		11316	2829	1475	369	2,8	0,7	826	207	10,5	2,6
RC11	3058	764	14,9	3,7	1204	301	10,8	2,7	0,13	0,03	8,7	2,2	13746	3436	2140	535	2,7	0,7	2159	540	16,2	4,0
RC12	2636	659	16,0	4,0	1592	398	6,99	1,7	0,11	0,03	6,6	1,6	14261	3565	2058	515	2,5	0,6	1606	402	14,1	3,5
Media	815	204	20,4	4,7	1172	293	17,7	4,4	0,63	0,17	9,0	2,3	16579	4145	2221	555	3,2	0,8	1198	300	15,1	3,8
Desv pad	1020	255	4,0	1,6	381	95	12,5	3,1	0,48	0,12	2,6	0,6	3643	911	323	81	1,1	0,3	374	94	3,5	0,9
Min	112	28	14,3	0,5	547	137	7,0	1,7	0,11	0,03	3,9	1,0	10815	2704	1475	369	2,5	0,6	826	207	7,1	1,8
Max	3058	764	27,5	6,9	1651	413	41,7	10,4	1,45	0,36	12,4	3,1	22165	5541	2662	666	6,4	1,6	2159	540	20,5	5,1
Limites (Brasil, 1998)		1000								0,10												50

n.d. – não determinado

Tabela 5.8 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Tainha de Cananéia (TC) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	Seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
TC01	1265	316	11,4	2,8	15,4	3,9	0,10	0,03	14,6	3,6	12532	3133	1412	353	6,7	1,7	652	163	11,6	2,9
TC02	1149	287	13,3	3,3	18,0	4,5	0,66	0,16	21,0	5,3	16683	4171	1816	454	5,9	1,5	680	170	12,3	3,1
TC03	1275	319	12,2	3,0	25,0	6,2	0,27	0,07	22,2	5,5	18848	4712	1785	446	8,4	2,1	627	157	10,9	2,7
TC04	1535	384	11,8	3,0	16,4	4,1	0,21	0,05	40,7	10,2	17193	4298	1491	373	1,7	0,4	542	135	11,6	2,9
TC05	1118	280	8,4	2,1	31,8	8,0	0,51	0,13	9,5	2,4	15100	3775	1244	311	5,5	1,4	536	134	10,6	2,6
TC06	1470	368	10,9	2,7	n.d.		0,33	0,08	10,0	2,5	16802	4200	2140	535	2,2	0,6	776	194	12,3	3,1
TC07	1308	327	11,5	2,9	56,3	14,1	0,16	0,04	6,9	1,7	15894	3973	2096	524	2,5	0,6	398	100	13,6	3,4
TC08	1541	385	12,3	3,1	n.d.		0,92	0,23	29,6	7,4	15344	3836	2197	549	5,0	1,3	712	178	15,1	3,8
TC09	2914	728	12,1	3,0	74,7	18,7	0,61	0,15	14,3	3,6	14633	3658	1866	467	5,6	1,4	783	196	12,6	3,2
TC10	2316	579	14,1	3,5	34,9	8,7	0,38	0,09	32,9	8,2	16929	4232	1698	424	n.d.		865	216	13,8	3,5
TC11	3343	836	14,5	3,6	40,1	10,0	0,15	0,04	27,0	6,8	17451	4363	1698	424	3,3	0,8	841	210	14,1	3,5
TC12	4575	1144	14,1	3,5	52,7	13,2	0,16	0,04	30,1	7,5	18356	4589	2233	558	5,1	1,3	1090	272	14,1	3,5
TC13	3515	879	20,9	5,2	54,7	13,7	0,19	0,05	40,2	10,1	21692	5423	2909	727	4,5	1,1	935	234	12,4	3,1
TC14	2886	722	13,0	3,3	34,5	8,6	0,16	0,04	26,1	6,5	17471	4368	2042	511	4,1	1,0	911	228	11,9	3,0
Media	2158	539	12,9	3,2	37,9	9,5	0,34	0,09	23,2	5,8	16780	4195	1902	475	4,7	1,2	739	185	12,6	3,2
Desv pad	1104	276	2,8	0,7	18,5	4,6	0,24	0,06	11,1	2,8	2154	539	418	104	1,9	0,5	184	46	1,3	0,3
Min	1118	280	8,4	2,1	15,4	3,9	0,10	0,03	6,9	1,7	12532	3133	1244	311	1,7	0,4	398	100	10,6	2,6
Max	4575	1144	20,9	5,2	74,7	18,7	0,92	0,23	40,7	10,2	21692	5423	2909	727	8,4	2,1	1090	272	15,1	3,8
Limites (Brasil, 1998)		1000						0,10												50

n.d. – não determinado

CUBATÃO

As Tabelas 5.9 a 5.13 apresentam os resultados de concentração (peso seco e úmido), para os elementos determinados por AAN para as espécies Corvina, Perna-de-Moça, Pescada, Sardinha e Tainha, respectivamente, provenientes de Cubatão.

CORVINA

Com relação aos valores de concentração para os elementos analisados na espécie Corvina de Cubatão (Tabela 5.9) (peso úmido), observou-se que houve uma grande variação para todos os elementos analisados entre os indivíduos desta espécie: Br (5,9 a 8,3 mg kg⁻¹), Co (5,4 a 17,8 µg kg⁻¹), Cr (0,01 a 0,14 mg kg⁻¹), Fe (3,9 a 13,8 mg kg⁻¹), K (2364 a 4412 mg kg⁻¹), Na (872 a 1450 mg kg⁻¹), Rb (0,5 a 0,8 mg kg⁻¹), Se (441 a 1066 µg kg⁻¹) e Zn (3,8 a 6,6 mg kg⁻¹).

Para o elemento Ca, não foi possível a determinação nas 12 espécies analisadas, somente em 10 foram obtidos resultados que variaram de 541 a 2511 mg kg⁻¹.

Pela análise dos resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 12 indivíduos analisados, 10 (83%) ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos (1,0 mg kg⁻¹) (peso úmido), conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, somente 1 indivíduo (8,3 %) ultrapassou o limite da ANVISA de 0,10 mg kg⁻¹ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Corvina, ficaram todos bem abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg⁻¹) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há limites estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

PERNA DE MOÇA

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados na espécie Perna-de-Moça de Cubatão (Tabela 5.10) (peso úmido), observou-se que houve uma grande variação para todos os elementos analisados entre os indivíduos desta espécie: Br (4,6 a 9,5 mg kg⁻¹), Co (3,9 a 12,7 µg kg⁻¹), Cr (0,03 a 0,34 mg kg⁻¹), Fe (1,5 a 8,5 mg kg⁻¹), K (2367 a 3612 mg kg⁻¹), Na (658 a 1025 mg kg⁻¹), Rb (0,22 a 0,70 mg kg⁻¹), Se (290 a 625 µg kg⁻¹) e Zn (2,6 a 5,2 mg kg⁻¹).

Para o elemento Ca, não foi possível a determinação nas 12 espécies analisadas, somente em 08 foram obtidos resultados que variaram de 108 a 414 mg kg⁻¹.

Pela análise dos resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 12 indivíduos analisados, somente um (8,3 %) ultrapassou o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos (1,0 mg kg⁻¹) (peso úmido), conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, somente 1 indivíduo (8,3 %) ultrapassou o limite da ANVISA de 0,10 mg kg⁻¹ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Corvina, ficaram todos bem abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg⁻¹) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há limites estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

PESCADA

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados na espécie Pescada de Cubatão (Tabela 5.11) (peso úmido), observou-se uma grande variação para todos os elementos analisados entre os indivíduos desta espécie: Br (4,2 a 9,5 mg kg⁻¹), Co (1,0 a 5,8 µg kg⁻¹), Cr (0,02 a 0,32 mg kg⁻¹), Fe (1,3 a 6,3 mg kg⁻¹), K (2249 a 3601 mg kg⁻¹), Na (871 a 1911 mg kg⁻¹), Rb (0,3 a 2,3 mg kg⁻¹), Se (299 a 448 µg kg⁻¹) e Zn (1,6 a 4,1 mg kg⁻¹),

Para o elemento Ca, não foi possível a determinação nas 13 espécies analisadas, somente em 04 foram obtidos resultados que variaram de 382 a 575 mg kg⁻¹.

Pela análise dos resultados de As, pudemos verificar que também houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 13 indivíduos analisados, somente um (7,7 %) ultrapassou o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (peso úmido) , conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, somente um indivíduo (7,7 %) ultrapassou o limite da ANVISA de $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Corvina, ficaram todos bem abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg^{-1}) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há limites estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

SARDINHA

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados na espécie Sardinha de Cubatão (Tabela 5.12) (peso úmido), observou-se uma pequena variação de concentração para os elementos Br ($3,6$ a $4,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e Rb ($0,6$ a $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Para os demais elementos, observou-se uma grande variação de concentração entre os indivíduos dessa espécie: Ca (426 a 1446 mg kg^{-1}), Co ($8,8$ a $14,9 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$), Cr ($0,04$ a $0,29 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($12,9$ a $24,4 \text{ mg kg}^{-1}$), K (2823 a 4436 mg kg^{-1}), Na (1436 a 3039 mg kg^{-1}), Se (659 a $1253 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) e Zn ($10,2$ a $17,9 \text{ mg kg}^{-1}$).

Pela análise dos resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que todos os 16 indivíduos analisados (100%), ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (peso úmido), conforme apresentado na Tabela 1.2.

Dos resultados para elemento Cr, seis indivíduos (37,5 %) ultrapassaram o limite da ANVISA de $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Corvina, ficaram todos abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg^{-1}) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há valores estabelecidos pela legislação brasileira para comparação.

TAINHA

Com relação aos valores de concentrações para os elementos analisados na espécie Tainha de Cubatão (Tabela 5.13) (peso úmido), observou-se uma grande variação entre os indivíduos desta espécie, apesar de somente cinco indivíduos terem sido analisados: Br (2,0 a 6,7 mg kg⁻¹), Co (12,4 a 21,8 µg kg⁻¹), Cr (0,04 a 0,11 mg kg⁻¹), Fe (6,1 a 15,0 mg kg⁻¹), K (1754 a 3839 mg kg⁻¹), Na (256 a 1005 mg kg⁻¹), Se (600 a 1639 µg kg⁻¹) e Zn (3,8 a 6,4 mg kg⁻¹). O elemento Ca, somente foi determinado em um indivíduo dessa espécie.

Pela análise dos resultados de As, pudemos verificar que houve grande variação de concentração entre os indivíduos. Observou-se também que dos 5 indivíduos analisados três (60%) ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil (ANVISA) para peixes e seus produtos (1,0 mg kg⁻¹) (peso úmido), conforme apresentado na Tabela 1.2.

Para o elemento Cr, todos os indivíduos (100 %) ultrapassaram o limite da ANVISA de 0,10 mg kg⁻¹ (Tabela 1.2).

Os valores de Zn encontrados para a espécie Tainha, ficaram todos bem abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira (50 mg kg⁻¹) (Tabela 1.2).

Para os demais elementos, não há valores estabelecidos pela legislação brasileira.

Tabela 5.9 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Corvina de Cubatão (CCT) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
CCT01	4951	1139	31,1	7,1	3577	823	23,4	5,4	0,63	0,14	23,6	5,4	n.d.		n.d.		3,0	0,7	3482	801	19,5	4,5
CCT02	6321	1454	32,6	7,5	3951	909	69,0	15,9	0,18	0,04	38,8	8,9	n.d.		n.d.		3,6	0,8	4635	1.066	28,6	6,6
CCT03	4459	1026	36,1	8,3	4861	1118	40,2	9,2	0,17	0,04	20,6	4,7	13258	3049	4717	1085	2,7	0,6	4220	971	17,5	4,0
CCT04	7807	1796	32,6	7,5	6395	1471	77,2	17,8	0,24	0,05	47,0	10,8	10334	2377	5490	1263	2,3	0,5	3566	820	18,4	4,2
CCT05	6206	1427	29,7	6,8	2581	594	45,2	10,4	0,17	0,04	20,5	4,7	15893	3655	3792	872	2,9	0,7	3860	888	16,6	3,8
CCT06	3527	811	29,9	6,9	3431	789	30,3	7,0	0,13	0,03	18,0	4,1	15598	3588	4244	976	3,1	0,7	3735	859	21,5	5,0
CCT07	14480	3330	27,6	6,4	10916	2511	52,1	12,0	n.d.		28,6	6,6	10279	2364	5246	1207	2,2	0,5	2885	663	19,7	4,5
CCT08	5824	1339	31,6	7,3	3922	902	30,8	7,1	0,13	0,03	17,1	3,9	12387	2849	5753	1323	2,4	0,6	3227	742	18,3	4,2
CCT09	4451	1024	30,1	6,9	n.d.		30,5	7,0	0,05	0,01	39,1	9,0	19182	4412	4802	1104	3,0	0,7	2092	481	18,1	4,2
CCT10	4495	1034	25,6	5,9	n.d.		47,2	10,9	0,05	0,01	37,3	8,6	17382	3998	4284	985	3,3	0,8	1919	441	20,0	4,6
CCT11	5941	1366	32,1	7,4	2351	541	36,5	8,4	0,13	0,03	60,0	13,8	12385	2849	6306	1450	3,3	0,7	4120	948	24,3	5,6
CCT12	2907	669	28,8	6,6	4686	1078	37,9	8,7	n.d.		54,8	12,6	11835	2722	5608	1290	2,9	0,7	3640	837	18,9	4,3
media	5947	1368	30,7	7,1	4667	1073	43,4	10,0	0,19	0,04	33,8	7,8	13853	3186	5024	1156	2,9	0,7	3448	793	20,1	4,6
desvpad	3002	691	2,7	0,6	2485	572	16,2	3,7	0,16	0,04	14,7	3,4	3017	694	789	181	0,4	0,1	815	187	3,4	0,8
min	2907	669	25,6	5,9	2351	541	23,4	5,4	0,05	0,01	17,1	3,9	10279	2364	3792	872	2,2	0,5	1919	441	16,6	3,8
max	14480	3330	36,1	8,3	10916	2511	77,2	17,8	0,63	0,14	60,0	13,8	19182	4412	6306	1450	3,6	0,8	4635	1066	28,6	6,6
Limites (Brasil, 1998)		1000								0,10												50

n.d. – não determinado

Tabela 5.10 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Perna de Moça de Cubatão (PMCT) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
PMCT01	3027	636	29,1	6,1	1971	414	38,4	8,1	n.d.		25,6	5,4	17201	3612	4427	930	2,60	0,54	2049	430	24,1	5,1
PMCT02	5723	1202	25,1	5,3	1221	256	30,6	6,4	0,17	0,03	26,4	5,5	16239	3410	3830	804	2,96	0,62	2191	460	21,3	4,5
PMCT03	3682	773	23,0	4,8	n.d.		49,8	10,5	n.d.		22,8	4,8	14615	3069	3135	658	2,81	0,59	2165	455	24,8	5,2
PMCT04	2321	487	27,1	5,7	n.d.		26,5	5,6	0,67	0,14	7,2	1,5	16257	3414	3946	829	1,35	0,28	2975	625	12,3	2,6
PMCT05	4127	867	45,1	9,5	1047	220	38,0	8,0	n.d.		12,7	2,7	11271	2367	4879	1025	n.d.		2086	438	18,0	3,8
PMCT06	3058	642	43,8	9,2	515	108	60,4	12,7	n.d.		40,2	8,5	14198	2982	4636	973	n.d.		2149	451	22,2	4,7
PMCT07	3566	749	22,0	4,6	n.d.		n.d.		n.d.		7,2	1,5	12290	2581	4516	948	0,88	0,18	2282	479	20,0	4,2
PMCT08	3528	741	21,8	4,6	n.d.		18,4	3,9	0,25	0,05	22,7	4,8	13495	2834	4235	889	1,04	0,22	1379	290	17,1	3,6
PMCT09	1865	392	23,8	5,0	1303	274	26,5	5,6	0,25	0,05	20,0	4,2	15291	3211	3939	827	2,58	0,54	1819	382	17,3	3,6
PMCT10	3602	756	27,5	5,8	1014	213	37,5	7,9	0,15	0,03	16,7	3,5	16238	3410	3880	815	2,55	0,54	1891	397	19,5	4,1
PMCT11	4723	992	29,1	6,1	769	161	51,1	10,7	0,14	0,03	21,3	4,5	15547	3265	4798	1008	3,34	0,70	2920	613	19,4	4,1
PMCT12	4091	859	24,8	5,2	1463	307	50,2	10,6	1,60	0,34	24,1	5,1	11334	2380	4333	910	2,80	0,59	2237	470	20,8	4,4
media	3609	758	28,5	6,0	1163	244	38,9	8,2	0,46	0,10	20,6	4,3	14498	3045	4213	885	2,3	0,5	2179	457	19,7	4,1
desvpad	1026	215	7,9	1,6	443	93	12,9	2,7	0,54	0,11	9,1	1,9	2013	423	494	104	0,9	0,2	435	91	3,4	0,7
min	1865	392	21,8	4,6	515	108	18,4	3,9	0,14	0,03	7,2	1,5	11271	2367	3135	658	0,9	0,2	1379	290	12,3	2,6
max	5723	1202	45,1	9,5	1971	414	60,4	12,7	1,60	0,34	40,2	8,5	17201	3612	4879	1025	3,3	0,7	2975	625	24,8	5,2
Limites (Brasil, 1998)		1000								0,10												50

n.d. – não determinado

Tabela 5.11 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Pescada de Cubatão (PCT) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
PCT01	2684	644	25,5	6,1	n.d.		20,6	4,9	1,33	0,32	14,1	3,4	13113	3147	6096	1463	1,6	0,4	1673	402	15,0	3,6
PCT02	2209	530	21,2	5,1	n.d.		n.d.		0,26	0,06	10,8	2,6	12606	3025	4616	1108	n.d.		1363	327	13,2	3,2
PCT03	4176	1002	17,4	4,2	n.d.		8,1	2,0	0,07	0,02	10,3	2,5	9369	2249	3792	910	1,9	0,5	1398	335	13,0	3,1
PCT04	2903	697	17,8	4,3	n.d.		11,6	2,8	0,28	0,07	8,1	1,9	9873	2369	3629	871	2,4	0,6	1565	376	11,5	2,8
PCT05	3311	795	25,7	6,2	n.d.		8,8	2,1	0,11	0,03	14,0	3,4	10586	2541	5359	1286	1,3	0,3	1374	330	12,2	2,9
PCT06	2505	601	39,5	9,5	n.d.		7,3	1,7	0,24	0,06	9,7	2,3	13353	3205	7961	1911	2,8	0,7	1600	384	13,3	3,2
PCT07	2151	516	28,6	6,9	1592	382	22,0	5,3	0,14	0,03	26,2	6,3	13745	3299	5548	1331	2,2	0,5	1792	430	14,7	3,5
PCT08	1972	473	27,7	6,6	2396	575	24,0	5,8	0,25	0,06	15,4	3,7	12691	3046	5704	1369	1,6	0,4	1866	448	11,8	2,8
PCT09	2607	626	25,0	6,0	1643	394	21,2	5,1	0,13	0,03	5,3	1,3	9792	2350	4657	1118	1,8	0,4	1619	388	13,7	3,3
PCT10	2340	562	24,9	6,0	1760	422	21,0	5,0	0,16	0,04	14,9	3,6	10421	2501	5133	1232	2,2	0,5	1321	317	14,5	3,5
PCT11	n.d.		28,5	6,8	n.d.		4,3	1,0	n.d.		n.d.		10105	2425	5752	1381	9,7	2,3	1246	299	10,9	2,6
PCT12	2630	631	35,4	8,5	n.d.		13,4	3,2	n.d.		11,9	2,9	15005	3601	6461	1551	n.d.		1848	443	17,0	4,1
PCT13	3111	747	26,8	6,4	n.d.		11,9	2,8	0,15	0,04	n.d.		10550	2532	6377	1530	n.d.		1396	335	6,6	1,6
Media	2716	652	26,5	6,3	1848	443	14,5	3,5	0,28	0,07	12,8	3,1	11631	2791	5468	1312	2,7	0,7	1543	370	12,9	3,1
Desv pad	604	145	6,1	1,5	372	89	6,9	1,6	0,35	0,09	5,4	1,3	1842	442	1164	279	2,5	0,6	209	50	2,5	0,6
Min	1972	473	17,4	4,2	1592	382	4,3	1,0	0,07	0,02	5,3	1,3	9369	2249	3629	871	1,3	0,3	1246	299	6,6	1,6
Max	4176	1002	39,5	9,5	2396	575	24,0	5,8	1,33	0,32	26,2	6,3	15005	3601	7961	1911	9,7	2,3	1866	448	17,0	4,1
Limites (Brasil, 1998)		1000								0,10												50

n.d. – não determinado

Tabela 5.12 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Sardinha de Cubatão (SCT) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
SCT01	4634	1390	16,3	4,9	1892	567	38,7	11,6	0,98	0,29	45,1	13,5	n.d.		9250	2775	2,6	0,8	2394	718	37,0	11,1
SCT02	6849	2055	16,4	4,9	3131	939	33,9	10,2	0,42	0,13	58,8	17,6	n.d.		8984	2695	2,5	0,7	4177	1253	34,9	10,5
SCT03	5487	1646	14,5	4,4	2935	880	35,0	10,5	0,34	0,10	81,5	24,4	11154	3346	9124	2737	3,7	1,1	3523	1057	41,2	12,4
SCT04	5230	1569	14,1	4,2	1420	426	49,6	14,9	0,33	0,10	59,2	17,8	11848	3554	8616	2585	3,8	1,1	2836	851	36,6	11,0
SCT05	4531	1359	12,1	3,6	1576	473	31,9	9,6	0,33	0,10	55,4	16,6	9412	2823	6791	2037	3,4	1,0	2818	845	33,8	10,2
SCT06	4585	1376	12,5	3,8	2897	869	39,7	11,9	0,21	0,06	51,1	15,3	13228	3968	5478	1643	2,2	0,7	2197	659	40,0	12,0
SCT07	5458	1637	12,6	3,8	2775	832	32,2	9,7	0,24	0,07	53,3	16,0	12195	3658	4786	1436	2,0	0,6	2730	819	34,1	10,2
SCT08	6392	1918	15,8	4,7	4345	1304	39,2	11,8	0,29	0,09	57,8	17,4	12643	3793	6683	2005	2,1	0,6	2995	898	39,7	11,9
SCT09	6001	1800	14,5	4,4	3422	1026	42,2	12,7	0,19	0,06	55,6	16,7	14415	4325	8161	2448	2,7	0,8	2828	849	47,1	14,1
SCT10	5441	1632	15,0	4,5	3830	1149	41,0	12,3	0,17	0,05	51,7	15,5	14076	4223	7505	2252	2,1	0,6	2413	724	40,8	12,2
SCT11	6698	2009	13,1	3,9	2348	704	38,0	11,4	0,12	0,04	58,3	17,5	14788	4436	6686	2006	2,2	0,7	2654	796	41,2	12,4
SCT12	5198	1559	15,6	4,7	4821	1446	29,5	8,8	0,15	0,05	57,4	17,2	14786	4436	8480	2544	2,5	0,8	3133	940	44,5	13,4
SCT13	5209	1563	15,4	4,6	4237	1271	42,0	12,6	0,18	0,05	70,8	21,2	14051	4215	10131	3039	3,5	1,1	3169	951	59,6	17,9
SCT14	5854	1756	13,7	4,1	3224	967	43,6	13,1	0,45	0,14	69,5	20,8	14199	4260	7930	2379	3,1	0,9	3086	926	47,4	14,2
SCT15	7496	2249	14,9	4,5	2041	612	40,2	12,1	0,19	0,06	43,0	12,9	14503	4351	7354	2206			2399	720	36,1	10,8
SCT16	5589	1677	13,9	4,2	4346	1304	43,8	13,1	0,19	0,06	49,1	14,7	10207	3062	9094	2728	2,8	0,9	2608	782	51,8	15,5
Media	5666	1700	14,4	4,3	3077	923	38,8	11,6	0,30	0,09	57,3	17,2	12964	3889	7816	2345	2,8	0,8	2873	862	41,6	12,5
Desv																						
Pad	847	254	1,3	0,4	1048	314	5,2	1,6	0,21	0,06	9,8	2,9	1767	530	1458	438	0,6	0,2	490	147	7,0	2,1
Min	4531	1359	12,1	3,6	1420	426	29,5	8,8	0,12	0,04	43,0	12,9	9412	2823	4786	1436	2,0	0,6	2197	659	33,8	10,2
Max	7496	2249	16,4	4,9	4821	1446	49,6	14,9	0,98	0,29	81,5	24,4	14788	4436	10131	3039	3,8	1,1	4177	1253	59,6	17,9
Limites (Brasil, 1998)		1000							0,10													50

n.d. – não determinado

Tabela 5.13 Resultados (mg kg⁻¹) das análises da espécie Tainha de Cubatão (TCT) por AAN, em peso seco e úmido

	As (µg kg ⁻¹)		Br		Ca		Co (µg kg ⁻¹)		Cr		Fe		K		Na		Rb		Se (µg kg ⁻¹)		Zn	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
TCT01	4172	1085	7,8	2,0	n.d.		47,7	12,4	0,41	0,11	23,5	6,1	6748	1754	987	257	n.d.		629	163	14,5	3,8
TCT02	7086	1842	8,3	2,2	n.d.		50,0	13,0	0,17	0,04	35,8	9,3	7389	1921	985	256	n.d.		600	156	15,3	4,0
TCT03	1892	492	18,7	4,9	1074	279	83,6	21,7	0,18	0,05	32,2	8,4	14766	3839	2496	649	3,4	0,9	1211	315	17,9	4,7
TCT04	3756	977	25,6	6,7	n.d.		51,7	13,4	0,16	0,04	43,8	11,4	13153	3420	3864	1005	3,5	0,9	1538	400	19,5	5,1
TCT05	4744	1233	19,3	5,0	n.d.		83,9	21,8	0,28	0,07	57,8	15,0	12784	3324	3636	945	3,3	0,8	1639	426	24,6	6,4
Media	4330	1126	16	4,1	1074	279	63,4	16,5	0,24	0,06	38,6	10,0	10968	2852	2394	622	3,4	0,9	1123	292	18,4	4,8
Desv pad	1875	488	8	2,0			18,7	4,8	0,11	0,03	13,0	3,4	3644	947	1386	360	0,1	0,04	491	128	4,0	1,0
Min	1892	492	8	2,0	1074	279	47,7	12,4	0,16	0,04	23,5	6,1	6748	1754	985	256	3,3	0,8	600	156	14,5	3,8
Max	7086	1842	26	6,7	1074	279	83,9	21,8	0,41	0,11	57,8	15,0	14766	3839	3864	1005	3,5	0,9	1639	426	24,6	6,4
Limites (Brasil, 1998)		1000								0,10												50

n.d. – não determinado

5.4 Resultados de mercúrio total por CV AAS, para as espécies de Cananéia e Cubatão

5.4.1. Validação de metodologia de CV AAS – resultados das análises dos MR

Conforme descrito no item 4.7.2, foram feitas análises dos materiais de referência. A Tabela 5.14 apresenta os resultados obtidos para Hg total, nas análises dos materiais de referência pela técnica de CV AAS.

Tabela 5.14 Resultados obtidos para Hg total (média $\pm$ s.d., n=5) nos materiais de referência, por CV AAS

Material de referência	Valor obtido ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Valor certificado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	DPR (%)	ER (%)
DORM-1 (Dogfish Muscle)	739 $\pm$ 8	798 $\pm$ 74	1,1	7,4
DOLT-1 (Dogfish liver)	208 $\pm$ 7	225 $\pm$ 37	3,4	7,6

(n – n° de determinações)

Os resultados das análises dos materiais de referência apresentaram valores de desvio padrões relativos de 1,1 a 3,4 % e erros relativos de 7,4 a 7,6%, comprovando dessa forma a precisão e a exatidão do método, respectivamente.

5.4.2 - Resultados de mercúrio total por CV AAS, para as espécies de Cananéia e Cubatão

Conforme descrito no item 4.7.1, as amostras de pescados de Cananéia e Cubatão foram analisadas e a concentração de Hg total foi determinada pela técnica de CV AAS.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados de Hg total por CV AAS, para as espécies de Cananéia e a Tabela 5.16, os resultados para as espécies de Cubatão. Estão apresentados os

resultados em peso seco, peso úmido, valores médios, mediana, desvio padrão da média, valores mínimos e máximos.

Pode-se observar uma grande variação de concentração de Hg total para os indivíduos da mesma espécie e também entre as espécies analisadas de Cananéia. Os resultados obtidos para a espécie Corvina foram os mais altos e variaram de 114 a 442 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (peso úmido). Os resultados de Pescada variaram de 12 a 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Robalo de 15 a 178 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e Tainha, de 1,5 a 24,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$. O padrão de distribuição desse elemento está associado, primeiramente, aos hábitos alimentares e também a diferenças bióticas (tamanho, sexo, etc) e/ou abióticas (temperatura, pH, salinidade).

Os resultados de mercúrio total foram confrontados com o limite recomendado pela ANVISA para Hg total, de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para espécies não predadoras e de 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para peixes predadores (peso úmido) (Tabela 1.2). A partir disso, verificou-se que as espécies estudadas de Cananéia estão próprias para o consumo com relação ao teor de Hg total não oferecendo risco sanitário imediato para as populações que as consomem, tanto para as espécies carnívoras (Corvina, Pescada e Robalo) quanto para a planctívora (Tainha).

Os resultados obtidos para mercúrio total para as espécies de Cubatão, mostraram também uma grande variação de concentração entre os indivíduos da mesma espécie e entre as espécies analisadas, conforme mostrado na Tabela 5.16. Dentre as espécies analisadas, a espécie Corvina, também foi a que apresentou os maiores valores de Hg total (41 a 348 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Em seguida, estão as espécies Perna-de-Moça (43 – 184 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Pescada (12 a 62 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Sardinha (26 a 135 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Tainha (3 a 23 $\mu\text{g kg}^{-1}$), apresentando valores decrescentes de Hg total.

Os resultados obtidos para mercúrio total para as espécies de Cubatão foram também confrontados com o limite recomendado pela ANVISA para Hg total, de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para não espécies predadoras e de 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para peixes predadores (peso úmido). A partir disso verificou-se que as espécies estudadas estão próprias para o consumo com relação ao teor de Hg total, não oferecendo risco sanitário imediato para as populações que as consomem, tanto para as espécies carnívoras (Corvina, Perna-de-Moça, Pescada) quanto para as não carnívoras (Sardinha e Tainha).

Vários autores descrevem que o teor de mercúrio na musculatura aumenta proporcionalmente com o tamanho e a idade do exemplar, dentro da mesma espécie, e até de indivíduos de espécies diferentes.

FUKUMOTO & OLIVEIRA (1995) analisaram peixes marinhos e de água-doce comercializados em São Paulo-SP. Esses autores encontraram concentrações de 0,04 - 0,14 mg Hg kg⁻¹ no mandi (*Pimelodus SP*), 0,02 - 0,06 mg Hg kg⁻¹ na tilápia (*Tilapia rendalli*); 0,06 - 0,18 mg Hg kg⁻¹ no lambari (*Astyanax SP*); 0,15 - 0,45 mg Hg kg⁻¹ na traíra (*Hoplias malabaricus*) e 0,02 - 0,09 mg Hg kg⁻¹ no curimatá (*Prochilodus scrofa*).

Tabela 5.15 - Resultados de mercúrio total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) por CV AAS, peso seco e úmido, para as espécies de Cananéia

Hg total			Hg total			Hg total			Hg total		
especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	umido
CC01	516	114	PC01	194	43	RC01	61	15	TC01	21	5
CC02	2008	442	PC02	142	31	RC02	134	34	TC02	13	3
CC03	1435	316	PC03	255	56	RC03	119	30	TC03	32	8
CC04	723	159	PC04	163	36	RC04	163	41	TC04	6	2
CC05	924	203	PC05	243	53	RC05	169	42	TC05	32	8
CC06	812	179	PC06	165	36	RC06	101	25	TC06	32	8
CC07	727	160	PC07	325	72	RC07	122	31	TC07	32	8
CC08	1836	404	PC08	220	48	RC08	116	29	TC08	33	8
CC09	796	175	PC09	456	100	RC09	202	51	TC09	9,1	2
CC10	1334	293	PC10	101	22	RC10	124	31	TC10	45	11
CC11	667	147	PC11	74	16	RC11	712	178	TC11	30	8
			PC12	56	12	RC12	290	73	TC12	31	8
			PC13	294	65				TC13	98	25
			PC14	224	49				TC14	49	12
			PC15	74	16						
			PC16	71	16						
media	1071	236	media	191	42	media	193	48	media	33,1	8,3
mediana	812	179	mediana	180	39	mediana	129	32	mediana	32,0	8,0
desv pad	504	111	desv pad	109	24	desv pad	173	43	desv pad	22,3	5,6
min	516	114	min	56	12	min	61	15	min	6,0	1,5
max	2008	442	max	456	100	max	712	178	max	98,0	24,5

CC- Corvina Cananéia, PC- Pescada Cananéia, RC- Robalo Cananéia, TC- Tainha Cananéia

Tabela 5.16 Resultados de Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) por CV AAS, peso seco e úmido, para as espécies de Cubatão

Hg total			Hg total			Hg total			Hg total			Hg total		
especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	umido
CCT01	1512	348	PMCT01	878	184	PCT01	216	52	SCT01	107	32,1	TCT01	12,7	3,3
CCT02	951	219	PMCT02	575	121	PCT02	193	46	SCT02	101	30,3	TCT02	90	23,4
CCT03	339	78	PMCT03	206	43	PCT03	132	32	SCT03	135	40,5	TCT03	30	7,8
CCT04	719	165	PMCT04	516	108	PCT04	178	43	SCT04	105	31,5	TCT04	46,4	12,1
CCT05	178	41	PMCT05	513	108	PCT05	176	42	SCT05	73	21,9	TCT05	30	7,8
CCT06	426	98	PMCT06	485	102	PCT06	257	62	SCT06	91	27,3			
CCT07	769	177	PMCT07	277	58	PCT07	172	41	SCT07	71	21,3			
CCT08	811	187	PMCT08	345	72	PCT08	238	57	SCT08	92	27,6			
CCT09	880	202	PMCT09	460	97	PCT09	197	47	SCT09	84	25,2			
CCT10	777	179	PMCT10	222	47	PCT10	202	48	SCT10	77	23,1			
CCT11	1170	269	PMCT11	683	143	PCT11	189	45	SCT11	82	24,6			
CCT12	800	184	PMCT12	657	138	PCT12	224	54	SCT12	105	31,5			
						PCT13	51	12	SCT13	113	33,9			
									SCT14	92	27,6			
									SCT15	26,1	7,83			
									SCT16	75	22,5			
média	778	179	média	485	102	média	187	45	média	89,3	26,8	média	42	11
mediana	789	181	mediana	499	105	mediana	193	46	mediana	91,5	27,5	mediana	30	8
desv pad	359	82	desv pad	201	42	desv pad	52	12	desv pad	24,0	7,2	desv pad	29	8
min	178	41	min	206	43	min	51	12	min	26,1	7,8	min	13	3
max	1512	348	max	878	184	max	257	62	max	135,0	40,5	max	90	23

CCT- Corvina Cubatão, PMCT- Perna-de-Moça Cubatão, PCT- Pescada Cubatão, SCT- Sardinha Cubatão, TCT- Tainha Cubatão

5.5. Comparação dos resultados de concentração, para cada elemento analisado, por AAN e por CV AAS (Hg), para as diferentes espécies de Cananéia e Cubatão

A Figura 5.1, apresenta os box plot (mediana) para cada elemento analisado, para as quatro espécies analisadas de Cananéia. Os resultados, em peso úmido, foram considerados para a construção desses gráficos.

CANANÉIA

Figura 5.1 . Box plot da variação do teor de As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, Na, K, Se, Zn e Hg no músculo das amostras de peixe, em função de cada espécie, Cananéia.

As seguintes observações puderam ser obtidas a partir dos gráficos de box plot, apresentados na Figura 5.1 (**Cananéia**):

As

As espécies CC e PC, apresentaram os maiores valores de concentração para esse elemento, com valores médios que ultrapassaram o limite de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$, estabelecido pela ANVISA para esse contaminante. Os valores de mediana, para ambas as espécies, estiveram bem próximos a esse limite (Figura 5.1). Em seguida, observaram-se valores decrescentes de mediana para as espécies Tainha e Robalo, respectivamente.

Br

A espécie CC apresentou o maior de mediana para esse elemento, seguida de valores decrescentes para as espécies PC, RC e TC, respectivamente.

Ca

A espécie RC apresentou o maior de mediana para esse elemento, seguida de valores decrescentes para as espécies CC e PC, respectivamente. Para a espécie TC, não foi possível a determinação desse elemento em nenhum dos indivíduos analisados.

Co

A espécie TC foi a que apresentou o maior valor de mediana, seguida de valores decrescentes de mediana para as espécies CC, RC e PC, respectivamente.

Cr

A espécie RC foi a que apresentou o maior valor de mediana, seguida de valores decrescentes de mediana para as espécies CC, TC e PC, respectivamente.

Fe

A espécie TC foi a que apresentou o maior valor de mediana, seguida de valores decrescentes de mediana para as espécies CC, PC e RC, respectivamente.

K

As espécies RC e TC apresentaram os maiores valores de mediana, seguida das espécies CC e PC, com valores decrescentes de mediana.

Na

A espécie PC apresentou o maior valor de mediana, seguido de concentrações (mediana) decrescentes para as espécies CC, RC e TC, respectivamente.

Se

A espécie CC foi a que apresentou o maior valor de mediana para esse elemento, seguida de valores de mediana decrescentes para as espécies PC, RC e TC, respectivamente.

Zn

A espécie RC foi a que apresentou o maior valor de mediana para esse elemento, seguida de valores de mediana decrescentes para as espécies TC, PC e CC, respectivamente. Nenhuma das espécies analisadas ultrapassou o limite de 50 mg kg^{-1} preconizado pela ANVISA, para esse elemento.

Hg

A espécie CC apresentou o maior valor de mediana para esse elemento, mas abaixo do valor de $1000 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, limite estabelecido pela ANVISA para espécies carnívoras. As espécies PC e RC (carnívoras) apresentaram valores bem menores de mediana, bem abaixo

do limite estabelecido. A espécie TC (planctívora) também apresentou valores de concentração bem abaixo de $500 \mu\text{g kg}^{-1}$, limite estabelecido pela ANVISA para espécies não carnívoras.

A Figura 5.2, apresenta o box plot (mediana) para cada elemento analisado, para as cinco espécies analisadas de Cubatão. Os resultados, em peso úmido, foram considerados para a construção desses gráficos.

CUBATÃO

Figura 5.2 . Box plot da variação do teor de As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, Na, K, Se, Zn e Hg no músculo das amostras de peixe, em função de cada espécie, Cubatão.

As seguintes observações puderam ser obtidas a partir dos gráficos de box plot, apresentados na Figura 5.2 (**Cubatão**):

As

A espécie SCT, apresentou o maior valor de concentração e de mediana para esse elemento, enquanto que as espécies CCT, TCT, PMCT e PCT, apresentaram valores decrescentes de concentração, respectivamente. As espécies SCT, CCT e TCT ultrapassaram o limite de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$, estabelecido pela ANVISA para esse contaminante.

Br

A espécie CCT apresentou o maior valor de mediana para esse elemento, seguida de valores decrescentes para as espécies PCT, PMCT, TCT e SCT, respectivamente.

Ca

As espécies CCT e SCT apresentaram os maiores valores de mediana para esse elemento, seguida de valores decrescentes para as espécies PCT e PMCT, respectivamente. Para a espécie TCT, não foi possível a determinação desse elemento em nenhum dos indivíduos analisados.

Co

A espécie TCT foi a que apresentou o maior valor de mediana, seguida de valores decrescentes de mediana para as espécies SCT, CCT, PMCT e PCT, respectivamente.

Cr

Os valores de mediana para Cr foram similares para todas as espécies de Cubatão.

Fe

A espécie TCT foi a que apresentou o maior valor de mediana, seguida de valores decrescentes de mediana para as espécies SCT, CCT, PMCT e PCT, respectivamente.

K

A espécie SCT foi a que apresentou o maior valor de mediana, seguida de valores decrescentes de mediana para as espécies TCT, PMCT, CCT e PCT, respectivamente.

Na

A espécie SCT foi a que apresentou o maior valor de mediana, seguida de valores decrescentes de mediana para as espécies PCT, CCT, PMCT e TCT, respectivamente.

Se

As espécies CCT e SCT apresentaram os maiores valores de mediana para esse elemento, seguida de valores decrescentes para as espécies PMCT, PCT e TCT, respectivamente.

Zn

A espécie SCT apresentou valor de mediana para esse elemento muito maior em comparação com as demais espécies. Observaram-se valores de mediana similares para as espécies TCT, CCT e PMCT e valores menores, para a espécie PCT. Nenhuma das espécies analisadas de Cubatão, ultrapassou o limite de 50 mg kg^{-1} preconizado pela ANVISA, para esse elemento.

Hg

A espécie CCT apresentou o maior valor de mediana para esse elemento, seguida de valores decrescentes para as espécies PMCT, PCT, SCT e TCT, respectivamente. Não

foram ultrapassados os limites de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ para espécies carnívoras (CCT, PMCT, PCT), e de $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ para espécies não carnívoras (SCT e TCT) (ANVISA).

Conclusões parciais:

Comparando-se dos valores de concentração entre as espécies de Cananéia e Cubatão, em relação aos teores de micronutrientes Ca, Fe, Na, K, Se e Zn, observou-se que:

- A espécie comercialmente disponível em Cananéia que apresentou os maiores valores de concentração para os micronutrientes Ca, K e Zn foi o Robalo (RC). A espécie Tainha (TC) apresentou o maior valor de concentração para Fe, a Corvina (CC) para Se e a Pescada (PC), maior valor de Na.

- A espécie comercialmente disponível em Cubatão que apresentou os maiores valores de concentração para os micronutrientes Ca, Fe, K, Na, Se e Zn foi a Sardinha (SCT). A espécie Corvina (CCT), apresentou valores similares de concentração de Ca em relação a Sardinha, e maiores valores de Se.

Com relação aos contaminantes **As** e **Hg**, observou-se que:

- as espécies comercialmente disponíveis em Cananéia, Corvina (CC) e Pescada (PC), apresentaram valores médios de concentração para **As**, que excederam o limite estabelecido pela ANVISA de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$.

- as espécies comercialmente disponíveis em Cubatão, Sardinha (SCT), Corvina (CCT) e Tainha (TCT) também apresentaram valores médios de concentração para **As**, que excederam o limite estabelecido pela ANVISA de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$.

- com relação ao contaminante **Hg**, tanto as espécies de Cananéia quanto às de Cubatão, não ultrapassaram os limites preconizados pela ANVISA para peixes predadores ($1000 \mu\text{g kg}^{-1}$) e não predadores ($500 \mu\text{g kg}^{-1}$).

É importante salientar que as concentrações nos organismos marinhos não dependem da biodisponibilidade só do elemento, mas também do balanço entre absorção e excreção dos nutrientes (RAINBOW *et al*, 1990; WEIMIN *et al*, 1993).

Estes resultados sugerem, de acordo com NENDZA et al (1997) que a variabilidade intra-específica (entre indivíduos da mesma espécie) pode ocorrer em função da localidade, exposição aos contaminantes e aos nutrientes e ainda a resposta metabólica individual para a detoxificação.

RIBEIRO e colaboradores (2005), estudando enguias marinhas, também observou essas diferenças intra-específicas e justificaram o baixo nível encontrado de determinados elementos nos músculos, em função das diferenças de habitat, fatores fisiológicos, conteúdo de lipídeos, origem geográfica e comportamento alimentar, além da maneira de como esses animais eliminam e estocam determinados contaminantes.

Como já se sabe o zinco e o cobalto, são componentes de certas enzimas e são vitais para o organismo. Em termos de absorção biológica, zinco é comparado a elementos como Ca, Mg e alguns outros elementos. Zinco é muito mais tóxico para peixes que para outros organismos marinhos. Ele é também caracterizado pela sinergia que existe com o Cu, sendo muito mais tóxico junto com ele para peixes do que sozinho, segundo mostra o trabalho de METELEV e colaboradores (1971). O mesmo efeito sinérgico é notado para o cobre, cromo e zinco, segundo DIRILGENM e colaboradores (2002).

5.6. Análise Discriminante

Considerando a proposição apriorística que as amostras apresentam composição química diferenciada em relação ao hábito alimentar da espécie, realizou-se em sequência análise discriminante, a qual combina linearmente as variáveis originais com o objetivo de maximizar a diferença entre os grupos e minimizar a variância interna de cada grupo (BEHARAV & NEVO, 2003). Na Figura 5.3 são apresentados os escores discriminantes no plano formado pelos eixos correspondentes as duas primeiras funções discriminantes, para as espécies de Cananéia.

É possível confirmar por meio dessa análise (Fig. 5.3), que as espécies carnívoras e planctívora formaram grupos distintos, observando-se que a espécie Tainha (planctívora) formou um grupo distinto, apresentado os menores valores de concentração para Hg no músculo (Tabela 5.15)

O grupo formado pelas espécies Corvina e Robalo (detritívoro e carnívoro, respectivamente), apesar de apresentarem diferenças em seus hábitos alimentares, ambas as espécies são predadoras e, conseqüentemente, apresentaram elevados teores de Hg no músculo. Para os demais elementos analisados, os valores de concentração foram similares (Tabelas 5.5 e 5.7).

A espécie Pescada (carnívora) também apresentou teores de Hg similares à espécie Robalo, mas valores de concentração para os demais elementos diferentes das espécies Corvina e Robalo, formando um grupo à parte.

Figura 5.3 Representação da composição química elementar das amostras de peixe em função da espécie, no espaço das funções discriminantes (as elipses representam nível de confiança de 95%), (Cananéia)

É possível confirmar por meio da análise discriminante para os resultados das espécies de Cubatão (Figura 5.4), que as espécies carnívoras e planctívoras formaram grupos distintos. Observou-se também que as espécies Sardinha e Tainha (planctívoras) formaram dois grupos distintos, com os menores valores de concentração para Hg no músculo, porém com valores bastante diferentes de concentração para os demais elementos analisados (Tabelas 5.12, 5.13 e 5.16)

A espécie Corvina (detritívora, carnívora) formou um grupo separado das demais espécies carnívoras (Perna de Moça e Pescada), apresentando os maiores valores de concentração para Hg das espécies analisadas de Cubatão.

O quarto grupo foi formado pelas espécies Perna de Moça e Pescada (carnívoras). Essas espécies apresentaram valores de concentração similares para os elementos analisados, porém valores de concentração para Hg no músculo ligeiramente diferentes, sendo os maiores valores apresentados pela espécie Pescada.

Figura 5.4. Representação da composição química elementar das amostras de peixe em função da espécie, no espaço das funções discriminantes (as elipses representam nível de confiança de 95%), (Cubatão)

5.7 – Resultados de concentração parciais para os elementos Cd e Pb, obtidos pela técnica ETAAS

5.7.1 Validação da metodologia para a determinação de Cd e Pb em amostras de pescados– resultados das análises dos MR

Conforme descrito no item 4.8.2, foram feitas análises dos materiais de referência. A Tabela 5.17 apresenta os resultados obtidos para Cd e Pb, n os materiais de referência DORM-1 (NRCC, Canadá) e Mussel Tissue (SRM 2976, NIST, USA).

**Tabela 5.17 Resultados obtidos para Cd e Pb nos materiais de referência, por ETAAS
(n = 3)**

	Pb ($\mu\text{g kg}^{-1}$)				Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
	Valor	Valor	DPR	ER	Valor	Valor	DPR	ER
	Certificado	Encontrado	(%)	(%)	Certificado	Encontrado	(%)	(%)
MUSSEL	1190 ± 180	1200 ± 30	2,5	0,63	820 ± 160	895 ± 30	3,4	3,1
TISSUE								
DORM-1	400 ± 120	545 ± 57	10,5	36,3	86 ± 12	88 ± 10	11,4	2,3

n – número de determinações

A metodologia estabelecida para Cd no presente estudo parece apresentar boa precisão (desvio padrão relativo de 3,4 a 11,4%) e exatidão (erro relativo de 2,3 a 3,1%), em ambos os materiais de referência analisados.

Para o Pb, os resultados foram bons, mas não para o material DORM-1 (desvio padrão relativo de 10,5% e erro relativo de 36,3%) . Essa metodologia deverá ser ainda melhor investigada.

5.7.2 Resultados de concentração parciais para os elementos Cd e Pb, ETAAS

Conforme descrito no item 4.8, primeiramente foi feita uma análise exploratória para um indivíduo de cada espécie, de Cananéia e Cubatão, para se conhecer a ordem de concentração para esses elementos.

Os resultados preliminares com os valores de concentração para as espécies analisadas se encontram apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 Resultados preliminares ($\mu\text{g kg}^{-1}$) para Cd e Pb, para todas as espécies analisadas, por ETAAS, (n = 1)

Cananéia			Cubatão		
espécies	Cd	Pb	espécies	Cd	Pb
Corvina (CC)	$50,9 \pm 0,1$	1104 ± 12	Corvina (CCT)	$44,6 \pm 0,2$	320 ± 15
Pescada (PC)	$1,4 \pm 0,1$	$81,7 \pm 0,5$	Pescada (PCT)	$7,4 \pm 0,5$	163 ± 11
Robalo (RC)	$3,0 \pm 0,3$	$14,4 \pm 0,2$	Perna de Moça (PMCT)	$25,4 \pm 0,8$	1069 ± 21
			Sardinha (SCT)	$37,1 \pm 0,9$	$27,6 \pm 0,6$
Tainha (TC)	$0,6 \pm 0,1$	740 ± 11	Tainha (TCT)	$2,00 \pm 0,03$	$21,5 \pm 0,4$
Limites (Brasil, 1998)	1000	2000		1000	2000
(n = número de determinações)					

Apesar de termos apenas um resultado para cada espécie, podemos concluir, parcialmente, que em Cananéia a espécie que apresentou os maiores teores tanto para Cd quanto para Pb, foi a Corvina. A Tainha apresentou um alto valor de concentração para Pb. Para as espécies Pescada e Robalo, os valores foram baixos para ambos os elementos.

Em Cubatão, a espécie Corvina novamente apresentou altos valores para Cd e Pb, sendo a espécie Perna de Moça a que apresentou o maior valor para Pb. As demais espécies analisadas apresentaram baixos valores para esses elementos.

As espécies Corvina e Pescada de Cananéia foram analisadas nas condições analíticas estabelecidas para os materiais de referência, com relação a esses elementos e os resultados de apenas uma determinação, se encontram apresentados nas Tabelas 21 e 22, respectivamente nos ANEXOS. A Tabela 5.19, apresenta os valores médios, desvio padrão da média, mínimo e máximo, obtidos para essas análises preliminares.

Tabela 5.19 – Resultados parciais ($\mu\text{g kg}^{-1}$): média, desvio padrão e intervalos de concentração para Cd e Pb, para as espécies Corvina e Pescada, Cananéia

Cananéia	Cd	Pb
Corvina	$16,2 \pm 11,3$	220 ± 259
(n=1)	(7,2 – 41,8)	(4,4 – 793)
Pescada	$9,0 \pm 5,6$	427 ± 551
(n=1)	(0,8 – 17,7)	(60 – 2146)
Limites (Brasil, 1998)	1000	2000

(n = número de determinações)

Como os valores obtidos correspondem a resultados de apenas uma determinação, não permitem conclusões a respeito das concentrações desses dois elementos nessas amostras. As análises serão finalizadas posteriormente.

5.8 Correlação entre comprimento padrão (CP) e peso total para as espécies de Cananéia e Cubatão

As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam os gráficos de correlação entre CP e peso total para as espécies de Cananéia e Cubatão, respectivamente.

As espécies que apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) estão marcadas com um asterisco (*). O teste estatístico utilizado foi o T-Student e a correlação foi a de Sperman. A partir dessa análise foi verificado que se poderia usar qualquer uma das variáveis, o comprimento padrão foi usado, pois alguns indivíduos das espécies estudadas não apresentavam caudas inteiras para sua medida total.

Figura 5.5 Correlação entre comprimento padrão e peso total, Cananéia

Figura 5.6 Correlação entre comprimento padrão e peso total, Cubatão

5.9 Estudos da correlação comprimento padrão e teores de micronutrientes, elementos traço e elementos tóxicos nas espécies estudadas

5.9.1 Cananéia

A Figura 5.7 apresenta os gráficos de concentração dos micronutrientes e elementos traço analisados em função do comprimento padrão (CP), Cananéia.

Figura 5.7 Correlação entre os valores de concentração para os elementos analisados versus comprimento padrão para as espécies analisadas de Cananéia

O comprimento padrão foi utilizado para esse estudo, já que por meio de teste estatístico descrito no item 5.8, a correlação de variáveis (comprimento padrão e peso

total), o resultado não apresentou diferença significativa. Dessa forma optou-se por fazer o estudo de correlação com a variável comprimento padrão (CP).

Verificou-se pela análise dos gráficos que, de forma geral, o padrão de distribuição do teor de nutrientes e elementos traço, não variou muito com o tamanho do exemplar. Para o Se, a espécie Corvina apresentou uma variação significativa e para o Na, a espécie Pescada apresentou valores que variaram bastante.

Nesses gráficos (Figura 5.7), onde se tem a variável comprimento padrão em relação aos teores dos elementos, a baixa variação nas classes de tamanho provavelmente deve-se ao fato de se ter trabalhado com peixes obtidos de peixaria, onde estes já sofreram um processo de seleção artificial.

5.9.2 Cubatão

A Figura 5.8 apresenta os gráficos de concentração dos micronutrientes e elementos traço analisados em função do comprimento padrão (CP), Cubatão.

Verificou-se pela análise dos gráficos que, de forma geral, o padrão de distribuição de teor de nutrientes e elementos traço, não variou muito com o tamanho do exemplar para cada uma das espécies de Cubatão. Para Ca, a espécie Corvina apresentou variações de concentração entre os indivíduos.

Aqui também, provavelmente a baixa variação nas classes de tamanho se deve ao fato de se ter trabalhado com peixes obtidos de peixaria, onde estes já sofreram um processo de seleção artificial.

Figura 5.8 Correlação entre os valores de concentração para os elementos analisados versus comprimento padrão para as espécies analisadas de Cubatão

5.9.3 Correlação comprimento padrão (CP) e concentração de Hg, para as espécies de Cananéia e Cubatão

A Figura 5.9 apresenta os gráficos de concentração de Hg em função do comprimento padrão (CP), Cananéia e Cubatão.

Figura 5.9 Correlação entre os valores de concentração para Hg versus comprimento padrão (CP), em Cananéia e Cubatão

Pela análise dos gráficos, percebe-se que a espécie Corvina em ambas as regiões, apresenta as maiores variações de concentração de Hg, para comprimentos padrão similares.

5.10 Resultados de Ácidos Graxos Essenciais (AGE)

Conforme descrito no item 4.9, a determinação dos ácidos graxos essenciais nas amostras de peixes (pool) de Cananéia e Cubatão, se encontram apresentados na Tabela 5.20. As Tabelas 23 a 26 (ANEXOS) apresentam os resultados das análises de ácidos graxos de cada pool das espécies de Cananéia, e as Tabelas 27 a 31 (ANEXOS), as de Cubatão.

Cananéia

O teor de ácidos graxos saturados variou de 28% na Pescada a 41,8% na Tainha, para as espécies de Cananéia.

O conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e poliinsaturados (AGPI) variaram, respectivamente, de 24,7% na Tainha a 41,9% na Pescada e de 21,9 % na Corvina a 26,4% para Tainha, para as espécies de Cananéia.

Tabela 5.20 Resultados das determinações de ácidos graxos nas amostras (pool) de Cananéia e Cubatão

Ácidos Graxos	Cananéia				Cubatão				
	Corvina	Pescada	Robalo	Tainha	Corvina	Pescada	Perna de Moça	Sardinha	Tainha
Totalizados	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Saturados	38,3	28	40,8	41,8	34,4	23	40,8	36,8	50
Monoinsaturados	30,6	41,9	25	24,7	15,4	43,1	25	18,3	36,1
Poliinsaturados	21,9	25,3	25,4	26,4	36,9	27,6	25,4	38,4	10,9
ômega 6	6,1	4,4	8,4	8,9	13,3	4,1	8,4	6,6	5,2
ômega 3	15,8	20,9	17	17,5	23,6	23,5	17	31,8	5,7
trans	0,6	0,4	1,1	1	0,3	0,3	1,1	0,6	0,5
NI	8,6	4,4	7,7	6,1	13	6	7,7	5,9	2,5
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100

NI – não identificados

Essas espécies apresentaram proporções similares de ácidos graxos poliinsaturados da família ω -3 (média de 17,8%) e da família ω -6 (média de 7,0%), enquanto a espécie Corvina apresentou os teores mais baixos de ácidos graxos da família ω -3 (15,8%) e a espécie Pescada, os maiores teores (20,9 %).

Com relação aos ácidos graxos da família ω -6, a espécie Tainha apresentou os maiores teores (8,9%) e a espécie Pescada, os menores teores (4,4%).

Cubatão

O teor de ácidos graxos saturados totais variou de 23% na Pescada a 50,0% na Tainha.

O teor de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e poliinsaturados variaram, respectivamente, de 15,4% no pool de Corvina a 43,1% para Pescada e de 10,9% na Tainha a 38,4% na Sardinha, para as espécies de Cubatão.

As espécies de Cubatão apresentaram perfis bastante distintos de ácidos graxos poliinsaturados da família ω -3 e ω -6. Para a família de ácidos graxos poliinsaturados ω -3,

a espécie Sardinha foi a que apresentou os maiores teores (31,8%) e a Tainha, os menores teores (5,7%). Com relação aos ácidos graxos da família ω -6, a espécie Corvina apresentou os maiores teores (13,3%) e a espécie Pescada, os menores teores (4,1%).

Analisando-se os resultados obtidos para o “pool” das espécies de Cananéia e Cubatão, verificou-se que a sardinha foi o que apresentou a maior percentagem de ácidos graxos ômega 3 (31,8%), confirmando assim o relatado na literatura a respeito dessa espécie. Vale lembrar que a sardinha não é peixe de estuário.

Há poucos estudos disponíveis na literatura consultada, em que a composição de ácidos graxos foi determinada em organismos aquáticos (peixes, especificamente).

RAMOS FILHO e colaboradores (2008), estudaram o perfil lipídico de quatro espécies de peixes da região pantaneira de Mato Grosso do Sul, a saber: pintado (*Pseudoplatystoma*), cachara (*Pseudoplatystoma fasciatum*), pacu (*Piaractus mesopotamicus*) e dourado (*Salminus maxillosus*). Os teores de AGPI variaram de 5,24% para o pacu a 17,33% para o pintado e os teores de ácidos graxos saturados totais, de 32,91% a 38,89%.

GUTIERREZ & SILVA (1993) determinaram a gordura total e a composição em ácidos graxos de sete espécies de peixes de água doce e nove espécies de peixes de água salgada, comercialmente importantes do Brasil. O ácido palmítico foi o ácido predominante dentre os saturados tanto nos peixes de água doce como salgada. Na gordura dos peixes de água doce, o total de ácidos graxos com 16 carbonos foi superior aos de água salgada. O ácido oleico foi o mais abundante dos monoinsaturados e foi encontrado em maiores níveis nos peixes de água doce. Os dados revelaram que a maioria dos peixes de água doce são fontes deficientes dos ácidos eicosapentaenóico (20:5) e docosahexaenóico (22:6). Dos peixes de água salgada analisados, apenas sardinha e manjuba podem ser recomendados como fontes adequadas de ácidos graxos n-3.

Os peixes têm a composição em ácidos graxos sensível ao tipo de alimentação e habitat de que dispõem, apresentando larga variação qualitativa e quantitativa em ácidos graxos.

A composição dos lipídios nos tecidos dos peixes pode ser afetada pela dieta e por fatores ambientais, tais como salinidade, temperatura, estação do ano e localização

geográfica. A quantidade de ácidos graxos poliinsaturados da família ômega 3 (AGPI ω 3), pode ser influenciada por um grande número de fatores, entre eles, diferenças de espécies. Várias espécies de peixes marinhos são ricas em AGPI ω 3, como o eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA). Isto é atribuído ao fato dos peixes se alimentarem de plâncton, sendo esses ricos em AGPI ω 3.

Os ácidos graxos ômega 6 (linoléico) e 3 (α -linolênico) são considerados essenciais para o ser humano, porque não são sintetizados pelo organismo e a deficiência, causada pela ausência de ingestão, causa efeitos adversos à saúde. Os ácidos graxos ômega 6 e 3 são constituintes de estruturas celulares, necessários para a formação de membranas (Santos & Aquino, 2008). A carência em ômega 6 pode provocar sintomas dérmicos, enquanto que a falta de ômega 3 está relacionada com o aparecimento de distúrbios neurológicos e visuais (ROGERO et al., 2007).

Além dos papéis acima descritos, ambos ômega 6 e 3, convertem-se em eicosanóides, que são mediadores lipídicos compostos de 20 carbonos biologicamente ativos. Os eicosanóides apresentam ação semelhante a hormônios, na coagulação sanguínea, em processos antiinflamatórios e na resposta imune, e incluem as prostaglandinas, leucotrienos, tromboxanos e lipoxinas (Rogerio et al., 2007; Santos & Aquino, 2008).

De acordo com o comitê de experts da WHO/FAO/UNU, as recomendações de ingestão de lipídeos na dieta devem ser de 15 a 30% do valor energético total. Dentro desta faixa de ingestão, considera-se que o consumo de ácidos graxos saturados seja inferior a 10% do total de lipídeos, os poliinsaturados em torno de 6 a 10%, sendo desse 5 a 8% na forma de ômega 6, e 1 a 2% como ômega 3 (ROGERO et al., 2007, SANTOS & AQUINO, 2008).

5.11 Determinação da composição centesimal (cinzas, umidade, proteínas e lipídeos)

Conforme descrito no item 4.10, as análises foram feitas na FCF- USP/SP.

Para análise da composição centesimal de peixes, as amostras relativas a cada espécie foram agrupadas em pools para a realização das análises que seguiram as técnicas padronizadas pela AOAC. Não há resultados para o “pool” das espécies Perna de Moça e Sardinha, devido a pouca quantidade de amostra disponível para a realização das análises.

A quantificação de proteínas ocorreu por método de micro-Kjeldahl (item 4.10.3) e as cinzas por gravimetria em mufla a 550°C (item 4.10.2) O teor de lipídeos foi calculado por diferença, com base nos dados de umidade, proteínas e cinzas, visto que não há teor de carboidratos nas amostras analisadas.

O perfil lipídico foi realizado de acordo com o método de Hartman & Lago (1973) e analisado por cromatografia gasosa (item 4.9.3). Os valores obtidos foram convertidos para valores relativos a g/100g de peixe. O valor energético foi calculado aplicando-se os fatores de Atwater 4 – 9 – 4 – 7 kcal/ g de proteínas, lipídeos, carboidratos e álcoois respectivamente.

Na Tabela 5.21 estão descritos os valores médios da composição centesimal para os pools de amostras de peixes, Cananéia e Cubatão.

Os valores obtidos foram comparados com dados de tabelas de composição de alimentos. Na Tabela 5.22, encontram-se os valores obtidos com as análises para a espécie Corvina nos dois municípios e os dados da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos TACO2. De acordo com os resultados, os valores obtidos no presente estudo foram semelhantes ao encontrado na literatura, no entanto, os valores para ácidos graxos ômega 3 foram maiores, ainda que os valores de lipídeos totais menores.

Na Tabela 5.23 estão os valores encontrados para a espécie Pescada nos dois municípios e os dados da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos TACO2. Os valores encontrados para proteínas mostraram-se superiores aos existentes na literatura, assim como os ácidos graxos poliinsaturados totais e as frações ômega 6 e 3, mas em Cananéia houveram diferenças entre os valores obtidos para lipídeos totais, ácidos graxos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados e ômega 3 em relação à literatura e também em relação ao município de Cubatão.

Na Tabela 5.24 estão descritos os valores encontrados para a espécie Tainha em ambos os municípios e os dados da USDA National Nutrient Database for Standard

Reference (Release 18). Para esta espécie, os valores de lipídeos das amostras de Cubatão mostraram-se superiores em relação à literatura e ao município de Cananéia, da mesma forma que os ácidos graxos saturados e monoinsaturados. As frações ômega 6 apresentaram valores inferiores aos encontrados na literatura em ambos os municípios, mas em Cananéia os valores para ômega 3 foram superiores aos encontrados em Cubatão e na literatura.

A espécie Robalo não pode ser comparada com tabelas de composição de alimentos, pois as mesmas não possuem dados para essa espécie, e não foram coletadas amostras desta espécie no município de Cubatão, para que se comparasse com os valores obtidos em Cananéia.

Tabela 5.21 Resultados de Composição Centesimal para o pool de amostras de pescados de Cananéia e Cubatão

Localidade	<u>Cubatão</u>			<u>Cananéia</u>			
Espécie Nutriente	Corvina (n=12)	Tainha (n=5)	Pescada (n=12)	Corvina (n=11)	Tainha (n=14)	Pescada (n=13)	Robalo (n=12)
Umidade (g/100g)	77,2	73,9	76,3	77,9	75,1	77,8	76
Cinzas	1,55	1,09	1,15	1,06	1,26	1,07	1,17
Proteínas	20,32	20,48	18,21	19,6	20,9	18,8	20,1
Lipídeos¹	0,92	4,51	4,32	1,46	2,71	2,35	2,75
Perfil Lipídico²							
AG³ Saturados	0,31	2,25	0,99	0,56	1,13	0,66	1,12
AG	0,14	1,63	1,86	0,45	0,67	0,98	0,69
Monoinsaturados							
AG	0,34	0,49	1,19	0,32	0,72	0,59	0,7
Poliinsaturados							
AG Ômega 6	0,12	0,23	0,18	0,09	0,24	0,10	0,23
AG Ômega 3	0,21	0,25	1,02	0,23	0,47	0,49	0,47
AG Trans	0,003	0,22	0,01	0,008	0,03	0,009	0,03
AG Não identificados	0,12	0,11	0,26	0,12	0,16	0,10	0,21
Energia⁴ (kcal)	89,6	122,6	111,8	91,4	108,1	96,3	105,1

1 Lipídeos calculados a partir de dados de umidade, cinzas e proteínas

2 O perfil lipídico foi calculado sobre os valores de lipídeos

3 AG= ácidos graxos

4 Energia em kcal

Tabela 5.22 – Comparação entre os valores nutricionais encontrados para a espécie Corvina nos dois municípios e os dados obtidos da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO2)

(nutrientes em g/100g de músculo de peixe e umidade em porcentagem)

Localidade Espécie Nutriente	<u>Cubatão</u> Corvina (n=12)	<u>Cananéia</u> Corvina (n=11)	TACO2
Umidade	77,2	77,9	79,4
Cinzas	1,55	1,06	1,1
Proteínas	20,32	19,6	18,6
Lipídios ¹	0,92	1,46	1,6
Perfil Lipídico ²			
AG ³ Saturados	0,31	0,56	0,7
AG Monoinsaturados	0,14	0,45	0,5
AG Poliinsaturados	0,34	0,32	0,1
AG Ômega 6	0,12	0,09	0,1
AG Ômega 3	0,21	0,23	0,02
Energia ⁴	89,6	91,4	94

1 Lipídios calculados a partir de dados de umidade, cinzas e proteínas

2 O perfil lipídico foi calculado sobre os valores de lipídeos

3 AG= ácidos graxos; 4 Energia em kcal

Tabela 5.23 – Comparação entre os valores e nutricionais encontrados para a espécie Pescada nos dois municípios e os dados obtidos da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos TACO2

(nutrientes em g/100g de músculo de peixe e umidade em porcentagem)

Localidade Espécie Nutriente	<u>Cubatão</u> Pescada (n=12)	<u>Cananéia</u> Pescada (n=13)	TACO2
Umidade	76,3	77,8	79,5
Cinzas	1,15	1,07	0,9
Proteínas	18,21	18,8	16,7
Lipídeos ¹	4,32	2,35	4
Perfil Lipídico ²			
AG ³ Saturados	0,99	0,66	0,9
AG Monoinsaturados	1,86	0,98	2,3
AG Poliinsaturados	1,19	0,59	0,3
AG Ômega 6	0,18	0,10	0,03
AG Ômega 3	1,02	0,49	0,02
Energia ⁴	111,8	96,3	107

1 Lipídios calculados a partir de dados de umidade, cinzas e proteínas

2 O perfil lipídico foi calculado sobre os valores de lipídeos

3 AG= ácidos graxos ; 4 Energia em kcal

Tabela 5.24 – Comparação entre os valores nutricionais encontrados para a espécie Pescada nos dois municípios e os dados obtidos do USDA (nutrientes em g/100g de músculo de peixe e umidade em porcentagem)

Localidade	<u>Cubatão</u>	<u>Cananéia</u>	
Espécie	Tainha	Tainha	USDA
Nutriente	(n=5)	(n=14)	
Umidade	73,9	75,1	77,01
Cinzas	1,09	1,26	1,2
Proteínas	20,48	20,9	19,35
Lipídios ¹	4,51	2,71	3,79
Perfil Lipídico ²			
AG ³ Saturados	2,25	1,13	1,116
AG Monoinsaturados	1,63	0,67	1,078
AG Poliinsaturados	0,49	0,72	0,715
AG Ômega 6	0,23	0,24	0,088
AG Ômega 3	0,25	0,47	0,025
Energia ⁴	122,6	108,1	117

1 Lipídios calculados a partir de dados de umidade, cinzas e proteínas

2 O perfil lipídico foi calculado sobre os valores de lipídeos

3 AG= ácidos graxos

4 Energia em kcal

CAPÍTULO 6

6. Conclusões

Pelos dados biométricos (Tabela 5.1), pode-se observar que houve variação entre os indivíduos de uma mesma espécie e também, em relação às mesmas espécies analisadas para a região de Cananéia e Cubatão (Corvina, Pescada e Tainha).

O método de análise por ativação com nêutrons permitiu determinar as concentrações dos micronutrientes (Ca, Fe, K, Na, Se e Zn) e outros elementos traço (As, Br, Co, Cr, Rb, etc) nas amostras de peixes dos dois estuários com exatidão e precisão adequadas, o que foi confirmado pela análise dos materiais de referências utilizados no trabalho.

A técnica de CV AAS se mostrou também adequada, com precisão e exatidão, para determinação de mercúrio total nos peixes dos dois estuários. Os resultados das análises dos materiais de referências confirmaram essa afirmação. Pode-se observar que a etapa da digestão por esta técnica (CVAAS) é simples, rápida e eficaz para esse tipo de matriz .

Comparando-se os valores de concentração entre as espécies de Cananéia e Cubatão, em relação aos teores de micronutrientes Ca, Fe, Na, K, Se e Zn, observou-se que:

- A espécie de Cananéia que apresentou os maiores valores de concentração para os micronutrientes Ca, K e Zn foi o Robalo (RC). A espécie Tainha (TC) apresentou o maior valor de concentração para Fe, a Corvina (CC) para Se e a Pescada (PC), maior valor de Na.

- A espécie de Cubatão que apresentou os maiores valores de concentração para os micronutrientes Ca, Fe, K, Na, Se e Zn foi a Sardinha (SCT). A espécie Corvina (CCT), apresentou valores similares de concentração para Ca em relação à Sardinha, e maiores valores de Se.

Com relação aos contaminantes **As** e **Hg**, observou-se que:

- as espécies de Cananéia, Corvina (CC) e Pescada (PC), apresentaram valores médios de concentração para **As**, que excederam o limite estabelecido pela ANVISA de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Brasil, 1998).

- as espécies de Cubatão, Sardinha (SCT), Corvina (CCT) e Tainha (TCT) também apresentaram valores médios de concentração para **As**, que excederam o limite estabelecido pela ANVISA de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Brasil, 1998).

- com relação ao contaminante **Hg**, tanto as espécies de Cananéia quanto às de Cubatão, não ultrapassaram os limites preconizados pela ANVISA para peixes predadores ($1000 \mu\text{g kg}^{-1}$) e não predadores ($500 \mu\text{g kg}^{-1}$) (Brasil, 1998).

Os resultados obtidos para os contaminantes **Cd** e **Pb** não foram conclusivos, uma vez que somente duas espécies de Cananéia (Corvina e Pescada) foram analisadas para todos os indivíduos. Os resultados aqui apresentados fornecem apenas informações quanto à ordem de concentração desses elementos.

Cananéia

O teor de ácidos graxos saturados variou de 28% na Pescada a 41,8% na Tainha, para as espécies de Cananéia.

O conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e poliinsaturados (AGPI) variaram, respectivamente, de 24,7% na Tainha a 41,9% na Pescada e de 21,9 % na Corvina a 26,4% para Tainha, para as espécies de Cananéia.

Essas espécies apresentaram proporções similares de ácidos graxos poliinsaturados da família ω -3 (média de 17,8%) e da família ω -6 (média de 7,0%), enquanto a espécie Corvina apresentou os teores mais baixos de ácidos graxos da família ω -3 (15,8%) e a espécie Pescada, os maiores teores (20,9 %).

Com relação aos ácidos graxos da família ω -6, a espécie Tainha apresentou os maiores teores (8,9%) e a espécie Pescada, os menores teores (4,4%).

Cubatão

O teor de ácidos graxos saturados totais variou de 23% na Pescada a 50,0% na Tainha.

O teor de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e poliinsaturados variaram, respectivamente, de 15,4% no pool de Corvina a 43,1% para Pescada e de 10,9% na Tainha a 38,4% na Sardinha, para as espécies de Cubatão.

As espécies de Cubatão apresentaram perfis bastante distintos de ácidos graxos poliinsaturados da família ω -3 e ω -6. Para a família de ácidos graxos poliinsaturados ω -3, a espécie Sardinha foi a que apresentou os maiores teores (31,8%) e a Tainha, os menores teores (5,7%). Com relação aos ácidos graxos da família ω -6, a espécie Corvina apresentou os maiores teores (13,3%) e a espécie Pescada, os menores teores (4,1%).

Analisando-se os resultados obtidos para o pool das espécies de Cananéia e Cubatão, verificou-se que a sardinha foi a que apresentou a maior percentagem de ácidos graxos ômega 3 (31,8%), confirmando assim dados da literatura a respeito dessa espécie.

Os resultados da espécie Corvina (Tabela 5.22), disponíveis para consumo nos dois municípios estudados e os dados da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos TACO2 foram comparados. De acordo com os resultados, os valores obtidos no presente estudo foram semelhantes ao encontrado na literatura, no entanto, os valores para ácidos graxos ômega 3 foram maiores, ainda que os valores de lipídeos totais menores.

Os resultados da espécie Pescada (Tabela 5.23), dos dois municípios estudados e os dados da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos TACO2 foram comparados. Os valores encontrados para proteínas mostraram-se superiores aos existentes na literatura, assim como, os ácidos graxos poliinsaturados totais e as frações ômega 6 e 3. Entretanto em Cananéia, houveram diferenças entre os valores obtidos para lipídeos totais, ácidos graxos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados e ômega 3 em relação à literatura e também em relação aos valores da espécie proveniente do município de Cubatão.

Os resultados obtidos para a espécie Tainha (Tabela 5.24) em ambos os municípios e os dados da USDA National Nutrient Database for Standard Reference (Release 18) foram comparados. Para esta espécie, os valores de lipídeos das amostras de Cubatão mostraram-se superiores em relação à literatura e aos valores da espécie do município de

Cananéia, da mesma forma que os ácidos graxos saturados e monoinsaturados. As frações ômega 6 apresentaram valores inferiores aos encontrados na literatura em ambos os municípios, mas em Cananéia os valores para ômega 3 foram superiores aos encontrados em Cubatão e na literatura.

A espécie Robalo não pode ser comparada com tabelas de composição de alimentos, pois as mesmas não possuem dados para essa espécie, e não foram coletadas amostras desta espécie no município de Cubatão, para que se comparasse com os valores obtidos em Cananéia. Para as espécies Sardinha e Perna de Moça de Cubatão, não foi possível a realização das análises de composição centesimal, devido à quantidade insuficiente de amostra disponível.

De uma maneira geral, a partir dos resultados obtidos no presente estudo, pode-se concluir que as espécies disponíveis para consumo e mais consumidas pelas populações de ambas as regiões estudadas, apresentaram teores adequados para os micronutrientes analisados, para os macroelementos e também de ácidos graxos. Com relação aos contaminantes, verificou-se que as espécies estudadas estão próprias para o consumo com relação ao teor de Hg total, não oferecendo risco sanitário imediato para as populações que as consomem, tanto para as espécies carnívoras (Corvina, Perna-de-Moça, Pescada, Robalo) quanto para as não carnívoras (Sardinha e Tainha). Com relação ao As, as espécies de Cananéia, Corvina (CC) e Pescada (PC), apresentaram valores médios de concentração para As, que excederam o limite estabelecido pela ANVISA de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$. As espécies de Cubatão, Sardinha (SCT), Corvina (CCT) e Tainha (TCT) também apresentaram valores médios de concentração para As, que excederam o limite estabelecido pela ANVISA de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$. Com relação a esse contaminante, estudos adicionais devem ser realizados para confirmação desse fato e investigação de uma possível fonte desse elemento.

E os resultados obtidos a partir desse estudo sugerem que a espécie Corvina, pode ser usada como bioindicador para os metais traço uma vez que bioacumula metais e permanece no estuário até alcançar a idade adulta sendo então, um bom indicador das condições da região costeira onde vive.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, S.M. Biological indicators of aquatic ecosystem stress. *Americas Fishers Society*, v. 3, p. 104-112, 2002.
- AFONSO, C.; LOURENÇO, H.M.; ABREU DIAS; NUNES, M.L.; CASTRO, M. Contaminant metals in black scabbard fish (*Aphanopus carbo*) caught off Madeira and the Azores. *Food Chemistry*, v. 101, p. 120-125, 2007.
- AKAGI, H; MALM, O; BRANCHES, F.J.P.; KINJO, Y.; KASHIMA, U.; GUIMARÃES, J.R.D.; OLIVEIRA, R.B.; HARAGUCHI, K.; PFEIFFER, W.C.; TAKIZAWA, Y. & KATO, H. Methylmercury pollution in the Amazon Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 175, p.85-95, 1995.
- AOAC INTERNATIONAL. Official methods of analysis. 16^a ed., 3^a rev. Gaithersburg: Published by AOAC International, 1997. v.2, cap. 32, p.1-43.
- ALMEIDA, O & McGRATH, D. G. *Alternative of commercialisation for the artisanal Fisher in the lower Amazon*. IPAM Internal Report, 2006.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. **Toxicological profile for Arsenic**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>).
- ANDERSON, H.A; HANRAHAN, L.P.; SMITH, A; DRAHEIM, L.; KANAREK, M. & OLSEN, J. The role of sport-fish consumption advisories in mercury risk communication: a 1998-1999 12-state survey of women age 18-45. *Environmental Research*, v. 95, p.315-324, 2004.
- ASCHNER, M. Neurotoxic mechanisms of fish-borne methylmercury. *Environmental Toxicology and Pharmacology* v.12, p.101-104, 2002.
- AZCUE, J. M. P. **Possíveis vias de acesso de metais pesados provenientes do sistema hídrico do Rio Paraíba do Sul – Rio Grande, RJ, até o homem**. 1987. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro (IBCCFO), Rio de Janeiro.

- AZEVEDO, F.A. *Toxicologia do mercúrio*. São Carlos: Editora Rima, 272p, 2003.
- BASCINAR N., OKUMUS I., BASCINAR N. S. & SAGLAM H. E. The influence of daily feeding frequency on growth and feed consumption of rainbow trout fingerlings (*Oncorhynchus mykiss*) reared at 18,5-22,5°C. *Bamidgeh*, v. 53, p. 80-83, 2001.
- BEATY, R. D.; KERBER, J. D. – *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry* – Perkin Elmer, USA, 1993.
- BERAQUET, N. J.; LINDO, M. M. K. **Transformações bioquímicas “post mortem” em pescado**. São Paulo: Boletim ITAL v. 22, p. 169-192, 1985.
- BEVERIDGE, T.J.; HUGLES, M.N.; LEE, H.; LEUNG, K.T.; POOLE, R.K.; SAVIVAIDIS, I.; SILVER, S. & TREVORS, J.T. Metal microbe interactions: contemporary approaches. *Advances in Microbial Physiology*, v. 38, p.177-243, 1997.
- BEYER, W.N.; HEINZ, G.H. & RENMON-NORWOOD, A.W. Environmental Contaminants in wildlife. London, Lewis publishers, 1996.
- BIESTER,H.; GOSAR, M. & MULLER, G. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Fish Diseases*, v. 63, p. 95-204, 1999.
- BISINOTI, M. C. & JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova* v.27, nº 4, p. 593-600, 2004.
- BLANCO, S.L.; GONZALEZ, J.C.; VIEITES, J. M. Mercury, cadmium and lead in samples of the main traded fish and shellfish species in Galicia, Spain *Food Additives and Contaminants*: Part B v. 1 n.1, p. 15-21, 2008.
- BLIGH, E. G. & DYER, W. J., A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. Canadian *Journal of Biochemistry and Physiology* Issued by The National Research Council of Canada, n.8, v. 37, 1959.
- BODE, P. *Instrumental organizational aspects of nêutron activation analysis laboratory*. Delft University of Tecnology, Delft The Netherlands, p.147, 1996.
- BOUDOUN, D.; GEORGESCAULD, D. & DESMAZES, J.P. Ecotoxicological role of the membrane barriers in transport and bioacumulation of mercury compounds. In: *Aquatic Toxicology* (Niriagu, J.O.) John Wiley & Sans, New York, p. 118-136, 1983.

- BRAGA, E. S. *Bioquímica marinha, efeitos da poluição nos processos bioquímicos*. FUNDESPA, São Paulo, 2ª edição, 108 p, 2002.
- BRAGA, E.S.; BONETTI, C.; BURONE, L.; BONETTI FILHO, J. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic waste at Baixada Santista Estuarine System. *Marine Pollution Bulletin*, n.2, v. 40, p. 165-173, 2000.
- Brasil. Portaria nº 685 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.
- BRICHARD ET AL., 1993 S. M. BRICHARD, J. SAAVEDRA, J. KOLANOWSKI AND J.C. HENQUIN , Chrome et vanadium: un rôle dans l'homéostasie glucidique?. *Méd hygiène* v. 51, p. 2814–2821, 1993.
- BURGER, J.; GOCHFELD, M. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. *Environmental Research*, v. 99, p. 403 – 412, 2005.
- CAMPBELL, P.G.; LEWIS, A.G.; CHAPMAN, P.M.; CROWDER, A.A.; FLETCHER, W.K.; IMBER, B.; LUONA, S.N.; STOKES, P.M. & WINFREY, M. *Biologically available metals in sediments national research*, 298p. Ottawa, 1988.
- CANDELA, M., ASTIASARAN, I. & BELLO, J. Effects of frying and warmholding on fatty acids and cholesterol of sole (*Solea solea*), codfish (*Gadus morrhua*) and hake (*Merluccius merluccius*). *Food Chemistry*, v. 58 n. 3 p. 227-231, 1997.
- CELIK, U. & OEHLenschLAGER, J. High contents of Cd, Pb, Zn and Cu in popular fishery products sold in Turkish supermarkets. *Food Control*, 2006.
- CERNICHIARI, E.; BREWER, R.; MYERS, G.J.; MARSH, D.O.; LAPHAM, L.W.; COX, C.; SHAMLAYE, C.F.; BERLIM, M.; DAVIDSON, P.W. & CLARKSON, T.W. Monitoring methylmercury during pregnancy: maternal hair predicts fetal brain exposure. *Neurotoxicology*, v. 16, p. 705-710, 1995.
- CETESB (1979). **Poluição das Águas no Estuário e Baía de Santos**. Relatório Técnico CETESB. v. 1, 71p.
- CETESB (1990). **Contaminantes na Bacia do rio Cubatão e seus Reflexos na Biota Aquática**. Relatório Técnico CETESB. 81p. mais anexos e mapas.

- CETESB (2001). **Programa de controle de poluição programa de assistência técnica sistema estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório Técnico CETESB. 141p. mais anexos e mapas.
- CHEMINFO - CCOHS CANADIAN CENTER FOR OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY. Nov. 2000. Issue 2000-4. Disponível em: <http://www.ccohs.ca>. Acesso em 01 de setembro 2007.
- 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.
- CLARKSON, T. W. Health effects of metals: A role of evolution. *Environmental Health Perspectives*, v. 103, p. 9-12, 1995.
- CLARKSON, T.W. The toxicology of mercury. *Critical Reviews Clinical Laboratory sciences*, v.43, p.369-403, 1997.
- CLARKSON, T. W. The Three modern faces of mercury. *Environmetal Health Perspectives*, v. 110, p.11-23, 2002.
- COETZEE, L., DU PREEZ, H. H. AND VAN VUREN, J. H. J. **Metal concentration in Clarias gariepinus and labeo umbratus form the Olifants and Klein Olifant River, Mpumalanga, South Africa: Zinc, Cooper, Manganese, lead, Chromium, Nickel, Aluminium and Iron**. Rand Afrikaans University, South Africa, 16 pp, 2002.
- COUNTER, S.A. & BUCHANAN, L.H. Mercury exposure in children: a review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 198 p. 209-230, 2004.
- COZZOLINO, S.M.F. *Biodisponibilidade de Nutrientes* 1.ed. São Paulo: Editora Manole Ltda, 2005.
- DALLINGER, R. & RAIMBOW, P.S. **Ecotoxicology of metals in invertebrates**. Chelsea , Lewis publishers, 1993.
- DALMAN, O.; DEMIRAK, A.; BALCI, A. Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, v. 95, p. 157-162, 2006.

- DE VITO, S.C. Mercury. In: KROSCWITZ, J.I. (Ed). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Ed. New York: John Wiley & Sons, v.16, 1995.
- DE SOETE, D.; GILBELS, R.; HOSTE, J., *Neutron Activation Analysis*. New York: Willey-Interscience p.140, 1972.
- DIAS, A. C. M. I. *Avaliação dos níveis de mercúrio e selênio no bagre nos reservatórios de Santana, Vigário e Lajes (RJ) – Brasil Rio de Janeiro*. 2008. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- DIRILGENM, N. AND DOGAN, F., Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity, *Ecotoxicology Environment Safety*, v. 53, p. 397-403, 2002.
- DOMINGOS, F. X. V. *Biomarcadores de contaminação ambiental em peixes e ostras de três estuários brasileiros e cinética de derivados solúveis do petróleo em peixes*. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Paraná.
- DRENNER, R. W. et al. Capture probability. The role of zooplankter escape in the selective feeding of planktivorous fish. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, Ottawa, v. 35, n. 10, p. 370-373, 1978.
- DRI, Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc (2000), <http://www.nap.edu>. Acesso em Janeiro, 2009 **The National Academy of Science**.
- DRI, Institute of Medicine. Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein, and amino acids (macronutrients). 1357p., 2005. Available from : <http://www.nap.edu/catalog/10490.html>. Acesso em Janeiro, 2009. **The National Academy of Science**.
- DRISCOLL, C.T.; YAN, C.; SCHOFIELD, C.L.; MUNSON, R. & HOLSAPPLE, J. The mercury cycle and fish in the Adirondack Lakes.. *Journal of fish biology*, v. 28, p.138-143, 1994.

- DURAL, M.; GOKSU, M.Z.L.; OZAK, A.A. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chemistry*, v. 102, p. 415-421, 2007.
- Environmental Protection Agency (EPA) (1999) **Integrated risk information system (IRIS) on elemental mercury**. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. Available in <http://www.epa.gov/reg3hscd/risk/human/index.htm>. Accessed 11 May 2009
- FAO. **Elementos traços na nutrição e saúde humana**. 1.ed. São Paulo: Editora Roca Ltda. 1998,. 297p.
- FAO **World review of fisheries and aquaculture**. Fisheries resources: trends in production, utilization and trade, 2000. Roma, Itália. 62p.
- FAO. FIGIS. Fisheries Statistics, 2004. Fisheries global information system. Disponível em <http://www.fao.org/figis/servlet/static?dom=root&xml=tseries/index.xml>. Acesso em: 16/01/2009.
- FARIAS, L. A. *Avaliação do conteúdo de mercúrio, metil-mercúrio e outros elementos de interesse em peixes e em amostras de cabelos e dietas de pré-escolares da região Amazônica*. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- FARKAS, A.; SALANKI, J.; SPECZIAR, A. Age and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. Population a low-contaminated site. *Water Reserch*, v. 37, p. 959-964, 2003.
- FDA - UNITED STATES FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Center for drug Evaluation and Research**, 1997. Disponível em: <http://www.fda.gov/cder/fdama/mercuryreport.htm>. Acesso em 15 de outubro 2007.
- FERNANDES, C., FONTAÍNHAS-FERNANDES, A., CABRAL, D., SALGADO, M. A. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz-Paramos lagoon, Portugal. *Environ. Monit. Assess.*, v. 136, p. 267-275, 2008.
- FERREIRA, J. R. Mercury in water and fish from the São Vicente estuary near Santos, Brazil. *Ambio*, v. 8, n.1, p. 210-213, 1979.

- FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; HIANE, P. A.; SOUZA, E. M. T. Perfil lipídico de quatro espécies de peixes da região pantaneira de Mato Grosso do Sul. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas, v. 28, n.2, p. 361-365, abr/jun, 2008.
- FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J. W; MILLER, J. M. *Nuclear and Radiochemistry*. London: Willy & Sons (Eds), p.6, 1964.
- FRIEDMANN, A.S.; WATZIN, A.C.; BRINCK-JOHNSSEN, T. & LEITER, J.C. Low levels of dietary methylmercury inhibit growth and gonadal development in juvenile walleye (*Stizostedion vitreum*). *Aquatic Toxicology*, v. 35, p.165-278, 1996.
- FUKUMOTO, C.J. & OLIVEIRA, C.A.F. Determinação de mercúrio em pescado comercializado no município de São Paulo, SP-Brasil. *Higiene Alimentar*. n. 40, v. 9, p. 27-30, 1995.
- GERMANO, P. M. L., OLIVEIRA, J. C. F., GERMANO, M. I. S. O pescado como causa de toxiiinfecções bacterianas. *Higiene Alimentar*, n. 28, v. 7, p. 40-45, 1993.
- GERMANO, P. M. L e GERMANO, M. I. S. *Higiene e Vigilância Sanitária de Alimentos* 2.ed. São Paulo: Editora Varela, 2003.
- GOCHFELD, M. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, p.174-179, 2003.
- GOLDWATER, L.J. Mercury in the environment. *Scientific American*, v. 224, n. 5, p. 15-21, 1971.
- GOYER, 1995 R. A. GOYER Toxicology of metals: biochemical aspects. *Handb Exp Pharmacol* , v. 115, p. 215–228, 1995.
- GUIMARÃES, J. R. D.; MEILI, M.; HYLANDER, L. D.; CASTRO E SILVA, E.; ROULET, M.; MAURO, B. N.; LEMOS, R. A. de. Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. *The Science of the Total Environment*, v. 261, p. 99-107, 2000.
- GUSMÁN, E. C. *Bioquímica de pescados e derivados*. Campinas; Editora Funep, 1994, 409p.

- GUTIERREZ, L. E. & SILVA, R. C. M. Fatty acid composition of commercially important fish from Brazil *Sci. Agric.*, v. 50, n. 3, p. 478-483, out/dez, 1993
- HAGLUND, O.; WALLIN, R.; WRETLING, S et al Effects of fish oil alone and combined with long chain (n-6) fatty acids on some coronary risk factors in male subjects. *Journal of Nutrition Biochemistry*, v.9, n.11, p. 629-635, 1998.
- HALL, R. A.; ZOOK, E. G.; MEABURN, G. M.; National Marine Fisheries Service survey of trace elements in the fishery resource, U.S. Dep. Commer., NOAA Tech. Rep., NMFS SSRF-721, 1978.
- HALLIWELL, B. & GUTTERIDGE, J. M. C. *Free radicals in biology and medicine* (2nd ed.) Oxford: Clarendon Press, 1996.
- HARA, T.J.; BROWN, S.B. & EVANS, R.G.(1983). Pollutants and chemoreception in aquatic animals. *Aquatic Toxicology*, v. 13, p.247-306, 1983.
- HARADA, M. Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 25, n.1, p.1-24, 1995.
- HARTMAN, L. & LAGO, R. C. A., 1973. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice, Londres*, v. 22, p. 475 – 481, 1973.
- HASWELL, S. J. *Atomic Absorption Spectrometry – Theory, design and applications* Amsterdam-Elsevier, 1991.
- HEATH, A.G. *Water pollution and fish physiology*. Florida, Lewis Publishers, 1995.
- HILTON, J. W.:(1989) The interaction of vitamins, minerals na diet composition in the diet of fish. *Aquaculture*, v. 79, p. 223-244.
- HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON, G.A. & CAIRNS, J. *Handbook of Ecotoxicology*. London: Lewis publisher, 1995.
- HOLLAND, B., WELCH, A. A., UNWIN, I. D., BUSS, D. H., PAUL, A. A. AND SOUTHGATE, D. A. T. 1994. McCance and Widdowson's The Composition of Foods, 5th ed, The Royal Society of Chemistry and Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, p. 8-9 (462 paginas).

- Horvat, M. **Mercury analysis and speciation in environmental samples**. In W. Baeyens et al (eds), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances* (NATO ASI Series, Partnership Sub-Series: 2), The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1996, p.1-31.
- HYATT, K.D. Feeding strategy In: W.S. Hoar, D.J. Randall and J.R. Brett, Editors, **Fish Physiology** vol. VIII, Academic Press, p. 71–113, 1979.
- HYLANDER, L. D.; PINTO, F. N.; GUIMARÃES, J. R. D.; MEILI, M.; OLIVEIRA, L. J.; CASTRO E SILVA, E. de. Fish mercury concentration in the alto Pantanal, Brazil: influence of season and water parameters. *The Science of the Total Environment*, Stockholm, v.261, p. 9-20, 2000.
- IAEA - TECDOC – 564 **Practical aspects of operating a neutron analysis laboratory**, International Atomic Energy Agency, Vienna., 1990.
- IKEM, A. & EGIEBOR, N.O. Assessment of trace elements in canned fishes (Mackerel, Tuna, Salmon, Sardines and Herrings) marketed in Georgia and Alabama (USA). *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 18, p. 771-787, 2005.
- JOBLING, M. *Environmental biology of fish*. London: Chapman e Hall, 1995.
- JOHNSON, L.L.; STEHR, A.M.; OLSON, O.P; MYERS, M.S.; PIERCE, S.M.; WIGREN, C.A.; McAIN, B.B. & VARANASI, U. Chemical contaminants and hepatic lesions in winter flounder (*Pleuronectes americanus*) from the northeast coast of the United States. *Environmental Science of Technology*, v. 27, p.2759-2771, 1993.
- JUNK, W.J. The fish. In: JUNK, W.J. (ed). The central Amazon floodplain: ecology of a pulsing system. *Ecological Studies*, v.126, p.385-408, 1997.
- KAPOOR, B.G. et al. The alimentary canal and digestion in teleosts. In: RUSSEL, F.S.; YONG, M. (Ed.). **Advances in Marine Biology**, New York: Academic Press, 1975.
- KELLNER, R; MERMET, JM; OTTO, M , WIDMER, HM (Eds). Activation analysis. In: Analytical chemistry: **The approved text to the FECS curriculum analytical chemistry**, New York, Wiley-VHC, 1998. cap.8.
- 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. 1018-1023, 2002.

- KEYS, A.; ANDERSON, J. T.; GRANDE, F. Serum cholesterol response to changes in the diet. IV Particular saturated fatty acids in the diet. *Metabolism*, v.14, n.4, p. 776-779, 1965.
- KHANSARI, F.E.; GHAZI-KHANSARI, M.; ABDOLLAHI, M. Heavy metals content of canned tuna fish. *Food Chemistry*, v. 93, p. 293-296, 2005.
- KIMURA, Y.; TAKAKU, T.; NAKAJIMA, S. Effects of carp and tuna oils on 5-fluorouracil-induced antitumor activity and side effects in sarcoma 180-bearing mice. *Lipids*, v.36, n.4, p.353-359, 2001.
- KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. v. 15, 3.ed., Wiley Interscience Publication. 1978.
- KITAHARA, S. E. ; OKADA, I. A. ; SAKUMA, A. M. ; ZENEBON, O. ; JESUS, R. S.; TENUTA FILHO, A. . Mercúrio total em pescado de água-doce. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, São Paulo, v. 20, p. 267-273, 2000.
- KLAASSEN, C. D. Heavy metals and the heavy metal antagonists. In" GOODMAN, R.; GILMANS, M. **The pharmacological basis of therapeutics**, v. 9, p.1592-614, 1990.
- KOJADINOVIC, J.; POTIER, M.; LE CORRE, M.; COSSON, R. P.; BUSTAMANTE, P. Bioaccumulation of trace elements in pelagic fish from the Western Indian Ocean. *Environmental Pollution*, v. 146, p.548-566, 2007.
- KRAUSE, MARIE V., MAHAN, L. KATHLEEN. **Alimentos, Nutrição e Dietoterapia** 1.ed. São Paulo: Livraria Roca Ltda, 1985.
- KROMHOUT, D.; BOSSCHIETER, E. B. & COULANDER, C. J. The inverse relation between fish consumption and 20-year mortality from coronary heart disease. *The New England Journal of Medicine*, v. 312, n.19, p.156-161, 1985.
- KUNO, R. **Avaliação da contaminação por mercúrio em peixes do Alto Pantanal – Mato Grosso – Brasil**, 2003. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- LACERDA, L.D.; BIDONE, E.D.; GUIMARÃES, A.F. & PFFEIFER, W.C. Mercury concentrations in fish from the Itacaiunas-Parauapebas River system, Carajas region, Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 66, p.373-379, 1994.

- LAJUNEN, L. H. J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, University of Oubu, Finland (1992).
- LATKOVSKAYA, E. M. Metals in the tissue of the Starry Flounder *Pleuronectes stellatus* from Nyiskii Bay (Southeastern Sakhalin). *Russian Journal of Marine Biology*, v.26, n.4, p. 292-295, 2000.
- LAZZARO, X. A review of planktivorous fishes: their evolution feeding behavior, selectivities, and impacts. *Hydrobiologia*, v. 146, p.97-167, 1987.
- LEHNINGER, ALBERT L. **Princípios de Bioquímica** São Paulo: Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda, 1986.
- LELAND, H.V. & KUWABARA, J.S. Trace metals in fundamentals of aquatic toxicology, methods and applications. In: *Water pollution and fish physiology* (RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R.) Washington, Hemisphere Publishing, 1985.
- LOGATO, P. V. R. . **Anatomia funcional e Fisiologia de Peixes de água doce**. 1. ed. Lavras: Editora UFLA, 1998. v. 1., 111 p.
- LUNDE, G. Analysis of arsenic and selenium in marine raw materials. *J. Sci. Food Agric.* v.21, n.5, p.242-247, 1970.
- LUOMA, S. M.; RAINBOW, P. S. Why is Metal Bioaccumulation so variable? Biodynamics as a Unifying Concept. *Environ. Sci. Technol.*, v. 39, n. 7, p. 1921-1931, 2005.
- MAHAN AND ARLIN, 1992K. MAHAN AND ARLIN M. J. Arlin Krauser's **Food, nutrition and diet therapy**, W.B. Saunders Company, Philadelphia (1992).
- MAIA, E.L. **Otimização da metodologia para caracterização de constituintes lipídios e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce**. 1992, 284p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- MAIA, E.L.; OLIVEIRA,C.C.S.; SANTIAGO, A.P. Composição química e classes de lipídios em peixe de doce curimatã comum, *Prochilodus cearensis*. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, v. 19, n.3, p. 433-437, 1999.

- MALM, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmetal Research*, v. 77, p.73-78, 1998.
- MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*. Florida: Lewis Publishers, 2000.
- MANSOUR, S.A. & SIDKY, M.M. Ecotoxicological studies. 3. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt. *Food Chemistry*, v. 78, p.15-22, 2002.
- MANTOVANI, D. M. B. **Contaminantes inorgânicos na cadeia produtiva do pescado.** IN: I SIMPÓSIO DE CONTROLE DO PESCADO: QUALIDADE E SUSTENTABILIDADE, 2005
- MARCOVECCHIO, J. E. The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. *The Science of the Total Environment*, v.323, p.219-226, 2004.
- MAURICE-BOURGOIN, L.; QUIROGA, I.; CHINCHEROS, J. & COURAU, P. Mercury distribution inwaters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian poplulations. *The Science of the Total Environment*, v.206, p.73-86, 2000.
- MAURO, J. B. N.; GUIMARÃES, J.R. & MELAMED, R. Aguapé agrava contaminação por mercúrio. *Ciência Hoje*, v. 25, p.68-72, 1999.
- MAZZONI-VIVEIROS, S. C.; TRUFEM, S. F. B. Efeitos da poluição aérea e edáfica no sistema radicular de *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae) em área de Mata Atlântica: associações micorrízicas e morfologia. *Rev. Bras. Bot.*, v. 27, n. 2, p. 337-348, 2004.
- MELAMED, R.; VILLAS BOAS, R. C.; GONÇALVES, G. O.; PAIVA, E. C. Mechanisms of phyco-chemical interation of mercury with river sediments from a gold mining region in brazil: relative mobility of mercury species. *Journal of Geochemical Exploration*, v.58, p.119-124, 1997.
- MENDONÇA, J. T. Gestão dos Recursos Pesqueiros do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-Ilha Comprida, Litoral Sul do Estado de São Paulo, Brasil. 2007 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

- MENEZES, N. A. & FIGUEIREDO, J. L. *Manual de peixes marinhos do Sudeste do Brasil* Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980.
- METELEV, V. V., KANAEV, A. I., AND DZASOKHOVA, N. G., Vodmaya toksikologiya. *Water Toxicology* Moscou: Kolos, 1971.
- MICARONI, R.C.M.; BUENO, M.I.S.; JARDIM, W.F. Compostos de Mercúrio. Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte. *Química Nova*, v.23(4), p. 487-495, 2000.
- MMA, IBAMA,-SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL NO AMAZONAS. Relatório da operação defeso 1996/1997. **Operação defeso**, 1989 à 1997 SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL NO AMAZONAS - Manaus-AM. 1997, 19p.
- MOISEENKO, T.I. & KUDRYAVTSEVA, L.P. Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region. *Russian Environmental Pollution*, v.114, p.285-297, 2001.
- MÖLLERKE, R. DE O., NOLL, I. B., SANTO, M. A. B. E., NORTE, D. M. Níveis de Arsênio total como indicador biológico, na avaliação da qualidade do pescado (*Leporinus obtusidens* e *Pimelodus maculatus*) do Lago Guaíba em Porto Alegre RS-Brasil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.62, n.2, p.117 - 121, 2003.
- MORALES-AIZPURÚA, I. C., TENUTA-FILHO, A., SAKUMA, A. M., ZENEBON, O. Mercúrio total em cação comercializado em São Paulo–SP, Brasil *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, v.19, n.3, p. 429-432,1999.
- MOREIRA, A.B.; VISENTAINER, J.V.; SOUZA, N.E. et al. Fatty acids profile and cholesterol contents of three Brazilian *brycon* freshwater fishes. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.14, p.565-74, 2001.
- MORGANO, M. A., PERZ, A. C. A, MILANI, R. F. ; MANTOVANI, D. M. B. ; NEIVA, C. R. P. ; FURLAN, E. F. ; TOMITA, R. Y. ; LOPES, R. G. ; LEMOS NETO, M. J. . Mercúrio total em pescado da cadeia produtiva da Baixada Santista, estado de São Paulo, Brasil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 66, p. 164-171, 2007.
- NAOZUKA, J. Estudo da influência de processos de conservação na distribuição de espécies elementares em água de coco por espectrometria de absorção e emissão

- atômica** 2004 Mestrado em Química Analítica - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- NENDZA, M. et al. Potential for secondary poisoning and biomagnification in marine organisms. *Chemosphere*, v. 35, n. 9, p.1875-1885, 1997.
- NIOSH - NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. *Pocket guide to chemical hazards*. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 192p. DHHS. Publication n.97-104, 1997.
- NIELSEN, 1994 F. H. NIELSEN **Chromium. Modern nutrition in health and disease**, Lea and Febiger, Baltimore (1994).
- NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H.L. BARAJ, B.; WELLS, D. & SMITH, R. Mercury in fish from Patos and Mirim lagoons, southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, p.1403-1406, 2001.
- NIKOLSKI, G.V. *The ecology of fishes*. London: Academic Press, 1963.
- OLADIMEJI, A. A., QUADRI, S. U., & DEFREITAS, A. S. W. Measuring the elimination of arsenic by the gills of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) by using a two compartment respirometer. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* v.32, p.661-665, 1984.
- OLIVEIRA-RIBEIRO, C.A ; GUIMARÃES, J.R.D. & PFEIFFER, W.C. Accumulation and distribution of inorganic mercury in a tropical fish *Trichomycterus brasiliensis* (Pices, Siluroidei). *Biocell*, v.20, p.43-54, 1996.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C.A.; ROULEAU, C.; PELLETIER, E.; AUDET, C. & TJALVE, H. Distribution kinetics of dietary methylmercury in the arctic charr (*Salvelinus alpinus*). *Environmental Science Technology*, v.33, p.902-907, 1999.
- OLIVEIRA-RIBEIRO, C.A.; SCHATZMANN, M.; SILVA DE ASSIS, H.C.; SILVA, P.H. & PELLETIER, E. Evaluation of tributyltin subchronic effects in tropical freshwater fish (*Astyanax bimaculatus*, Linnaeus, 1758). *Ecotoxicology and Environment Safety*, v.51, p.61-167, 2002.
- PAIN, D.J. Mercury in the environment. In: *Handbook of Ecotoxicology*. (HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON, G.A.; CAIRNS, J.) Boca Raton. Lewis, 1995.

- 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.289-294, 2004.
- PEDREIRA FILHO, W.R.; RIBEIRO, E.F.; LIZARTE NETO, F.S. Elementos metálicos em pescados comercializados na cidade de São Paulo. *ConScientiae Saúde*, Ver. Cient., UNINOVE, SP, v.2, p.61-65, 2003.
- PEREIRA, O.M.; HENRIQUES, M.B.; ZENEBON, O.; SAKUMA, A.; KIRA, C.S. Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 61, n.1, p.19-25, 2002.
- PERKIN ELMER. Hardware Guide. Part number B0993-5242; Publication B320.001.100, Ueberlingen, p. 2-14, 1991.
- PERKIN ELMER. The **THGA Graphite Furnace Techniques and Recommended Conditions**. Part Number B050-5538; Publication B3210, Ueberlingen, p. 2-6, 2-7, 3, 6 and 3-10, 1991.
- PFFEIFER, W. C.; MALM, O.; SOUZA, C. M.; LACERDA, L. D. & SILVEIRA, E.G.A. Ameaça do mercúrio nos garimpos. *Ciencia Hoje*, v. 61, p.12-16, 1990.
- PFFEIFER, W.C.; LACERDA, L.D.; MALM, O.; SOUZA, C.M.; SILVEIRA, E.G. & BASTOS, W.R. Mercury concentrations in inland waters of gold mining areas in Rondonia. *Science of the Total Environment*, v.87, p.233-240, 1989.
- POPP, J.H. 1987. *Geologia Geral*, 4 ed. Rio de Janeiro, 299p.
- POURANG, N., TANABE, S., REZVANI, S. AND DENNIS, J. H. Trace elements accumulation in edible tissues of five sturgeon species from the Caspian Sea. *Environ. Monit. Assess.*, 1999.
- PUC – RIO. Mercúrio no meio ambiente. Certificação Digital nº 0220296/CA (http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0220296_04_cap_01.pdf). Acesso em 11/05/2009.
- QUEIROZ, I. R. Determinação de metilmercúrio em peixes da região de garimpo. 1995. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo- São Paulo.

- RAINBOW, P. S., PHILLIPS, D. J. H. AND DEPLEDGE, M. H. The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates, *Marine Pollution Bulletin*, v.21, p.321-324, 1990.
- RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. *Chemosphere*, v. 55, p. 319-331, 2004.
- RDA from Food and Nutrition Research Council (1989). **Recommended Dietary Allowance**, 10th edn. National Academic Press, Washington, DC.
- RIBEIRO, R. F. et al. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. *Aquatic Toxicol.*, v. 74, n. 1, p. 53-69, 2005.
- RICHARDSON, G.M.; EGYED, M. & CURRUE, D.J. Does acid rain increase human exposure to mercury? A Review and analysis of recent literature. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.14, p.809-813, 1995.
- ROCHE, K. F. & ROCHA, O. **Ecologia Trófica de Peixes com ênfase na planctivoria em ambientes lênticos de água doce no Brasil**. São Carlos: Editora Rima, 2005.
- ROGERO, M. M.; GOMES, M. R.; TIRAPEGUI, J. Lipídeos In: de Angelis, R. C.; Tirapegui, J. (Org) **Fisiologia da Nutrição Humana Aplicada: Aspectos Básicos, Aplicados e Funcionais**. São Paulo: Atheneu, 2007, p. 49-68.
- ROON, V. M. Availability, toxicity and uptake of heavy metals by marine invertebrates – a review with reference to the Manukau Harbour, New Zealand. 1999 Department of Planning Working Paper Series Auckland, New Zealand.
- ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B. & PAES, E. T. Padrões espaciais e temporais da comunidade de peixes demersais do litoral norte do Estado de São Paulo, Ubatuba, Brasil. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, São Paulo, v. 10, p.169-188, 1993.
- RUITER, A. Contaminants in fish. In A. Ruiter (Ed.), *Fish and fishery products composition, nutritive properties and stability* (p. 261-285). Guildford: Cab International, 1995.
- SANTANNA JR, N., COSTA, M. E AKAGI, H. Níveis de mercúrio total e metil mercúrio no cabelo de uma população costeira e peixes do Nordeste do Brasil Departamento de

- Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, National Institute for Minamata Disease, Minamata, Japão.
- SANTOS, E.C.O.; MAURA de JESUS, I.; BRADO, E.S.; LOUREIRO, E.B.; MASCARENHAS, A.F.S.; WEIRICH, J.; CÂMARA, V.C. & CLEARY, D. Mercury exposures in riverside Amazon communities in Pará, Brazil. *Environmental Research Section*, v. 84, p.100-107, 2002.
- SANTOS, K. M. O.; AQUINO, R. C. **Grupo dos óleos e gorduras**, In: Philippi, S. T. (Org), Barueri: Manole, 2008. p. 241-292.
- SCHLEMMER, G. and WELZ, B., Spectrochim. Acta, 41B, 1157 (1986).
- SELLANES, A.G.; MÁRSICO, E. T.; SANTOS, N. N.; CLEMENTE, S. C. S.; OLIVEIRA, G. A.; MONTEIRO, A. B. S. Mercúrio em peixes. *Acta Scientiae Veterinariae*, v.30, n.2, p.107-112, 2002.
- SEMMLER, M. G. M. 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. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- SILVA, J. L.; CHAMUL, R. S. **Composition of marine and freshwater finfish and shelfish species and their products** In: R. E. MARTIN, E. P. CARTER, G. J. FLICK JR, L. M. DAVIS (Eds.) *Marine & Freshwater products handbook*. Lancaster: Technomic, 964p, 2000
- SILVA FILHO, M.V.; OLIVEIRA, M.M. CUNHA, B.V.L.F.; ALVES, M.V. & CUNHA, B. J. Validação de espécies sentinelas para biomarcação com colinesterases de peixes. In: **Ecotoxicologia: perspectivas para o século XXI** (ESPÍNDOLA, E. L. G.; PASNCHOAL, C. M. R. B.; ROCHA, O.; BOHRER, M. B. C. & OLIVEIRA NETO, A. L.) São Carlos, Rima, 2000.
- SIMON, M.; JONK, P.; WUHL-COUTRIEL, G. & DAUNDERER, M. Mercury, mercury alloy, and mercury compounds. In: **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry** (HANS-JURGEN, A.) 5th ed. New York: CVH, v.A16, p.269-298, 1990.

- SKOOG, D. A. & LEARY, J. J., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 4. Ed., Orlando (1992).
- SOARES - GOMES, A., FIGUEIREDO, A. G. *O ambiente marinho*. In: PEREIRA, R.C & SOARES-GOMES, A. (eds.). *Biologia Marinha*. Ed. Interciência, p. 2-33, 2002.
- SUFRAMA, 2000. – Superintendência da Zona Franca de Manaus - Relatório elaborado pela Câmara Setorial da Agroindústria da Zona Franca de Manaus.
- SUTTERLIN, A.M. Pollutants and the chemical senses of aquatic animals perspective and review. *Chemical Senses*, v.1, p.167-178, 1974.
- Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO 2) versão 2, 2ª edição - Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2006.
- TAKATA, M. K. Determinação in vitro de constituintes inorgânicos em tecidos ósseos pelo método de ativação de nêutrons, São Paulo-SP. 2003. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- TENUTA FILHO, A., MOURA, A. F. P., TORRES, R. P., MANCINI-FILHO, J. Caracterização da fração lipídica de amostras comerciais de camarão-rosa, *Archivos Latinoamericanos de Nutrición (ALAN)*, Caracas, v.52 ,n.2, supl.2, jun. 2002
- TERRA, B. F., ARAÚJO, F. G., CALZA, C. F., LOPES, R. T., TEIXEIRA, T. P. Heavy metal in tissue of three fish species from different trophic levels in a Tropical Brazilian River. *Water Air Soil Pollution*, v.187, p.275-284, 2008.
- THURMAN, H. V. & TRUJILLO, A. P. *Essentials of Oceanography*. New Jersey: Prentice Hall, 1999, 527p.
- TOMAZELLI, A. C. *Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo* 2003. Tese (Doutorado) - FFCLRP Universidade de São Paulo, São Paulo.
- TOMMASI, L.R. *Considerações ecológicas sobre o Sistema. Estuarino de Santos, São Paulo*. Tese de Livre Docência, IOUSP, 7p, 1979.
- USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 18 (SR18), <http://www.ars.usda.gov/research/publications> . Acesso em Fevereiro, 2009.

- VALLEE, B.L. & ULMER, D.D. Biochemical effects of mercury, cadmium and lead. *Reviews Biochemical Toxicology*, v. 41, p.91-128, 1972.
- VAZZOLER, A.E.A.M. *Manual de métodos para estudos biológicos de populações de peixes* - Reprodução e Crescimento. Maringá: CNPq, 1982. 51p.
- VISENTAINER, J.V. Composição de ácidos graxos e quantificação dos ácidos LNA, EPA e DHA no tecido muscular de tilápias (*Oreochromis niloticus*), submetidas a diferentes tratamentos com óleo de linhaça. Campinas, 2003. Tese (Doutorado)- Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- von SCHACKY, C. n-3 fatty acids and the prevention of coronary atherosclerosis. *American Journal of Clinical Nutrition*, v.71(suppl), p. 224S-227S, 2000.
- WALKER, P.R.; LEBLANC, J. & SIKORSKA, M. Effects of aluminium and other cations on the structure of brain and liver chromatin. *Biochemistry*, v.28, p.3911-3915, 1989.
- WANG, W. X. Comparison of metal uptake and absorption efficiency in marine bivalves. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 20, n.6, p. 1367-1373, 2001.
- WARREN, L.A. & HAACK, E.A. Biogeochemical controls on metals behaviour in freshwater environmental. *Earth Science Reviews*, v.54, p.261-320, 2001.
- WATANABE, T., KIRON, V.; SATOH, S. Trace minerals in fish nutrition. *Aquaculture*, v. 151, p. 185-207, 1997.
- WEIMIN, Y., AHSANULLAH, M. AND BATLEY, G. E. Accumulation and regulation of heavy metals by the intertidal snail *Polinices sordidus*, *Mar. Biol.*, v. 116, p. 417-422, 1993.
- WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry* 3.ed., Completely revised edition, Wiley – VCH, Weinheim, 1999.
- WOOTON, R. *Ecology of teleost fishes*, 2.ed Dordrecht: Kluwer Academic, 1999 (Fish and fisheries series; 24).
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Inorganic mercury*. Geneva. [Environment criteria n.101]. 140p, WHO 1991.

- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Methylmercury**. Geneve: WHO. 1990. 140p.
[Environmental Health Criteria, n. 101].
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Mercury**. Geneve: WHO. 1989. 115p.
[Environmental Health Criteria, n. 86].
- YUSA,V.; SUELVES, T., RUIZ-ATIENZA, L., CERVERA, M. L., BENEDITO, V.,
PASTOR, A. Monitoring programme on cadmium, lead and Mercury in fish and seafood
from Valencia, Spain: levels and estimated weekly intake *Food Additives and
Contaminants*: Part B v. 1, n.1, p.22-31, 2008.
- YUSOF, A. M., MISNI, M. E WOOD, K. H. A. Determinação de espécies de selênio
inorgânico por meio de Análise por Ativação de Nêutrons em espécies aquáticas depois
de pré-concentração com pirolidinocarboditionato de amônio (APCDT) *Journal of
Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.216, n.1 p.59-63, 1995.
- ZAVALA-CAMIN, L. A. *Introdução aos estudos sobre alimentação natural em peixes*.
Maringá: EDUEM, 1996, p. 15-33.
- ZHOW, H.Y. & WONG, M.H. Mercury accumulation in fresh water fish with emphasis on
the dietary influence. *Water Research*, v.17, p.4234-4248, 2000.
- ZOOK, E. G.; POWELL, J. J.; HACKLEY, B. M. , EMERSON, J. R. National Marine
Fisheries Service Preliminary Survey of Selected Seafoods for Mercury. *J. Agric. Food
Chemistry*, v.24, n.1, p.47-53, 1976.

ANEXOS

As Tabelas 1 a 4 apresentam os dados biométricos dos pescados coletados em Cananéia. As Tabelas 5 a 9, apresentam os dados biométricos das amostras de pescados coletados em Cubatão.

CANANÉIA

Tabela 1. Dados Biométricos das amostras de Corvina (*Micropogonias Furnieri*) coletadas em Cananéia

Identificação	Nome Popular	Espécie	CT(mm)	CP(mm)	PT(g)	PC(g)
CC01	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	447	372	1123	981
CC02	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	450	355	1052	970
CC03	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	444	366	1036	945
CC04	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	414	404	832	786
CC05	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	477	390	1340	1260
CC06	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	478	380	1196	1016
CC07	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	507	422	1711	1486
CC08	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	454	369	1092	961
CC09	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	463	372	1271	1114
CC10	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	452	378	1134	1054
CC11	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	483	383	1399	1159
Média			461	381	1199	1067
Desvio padrão			25	19	231	187
Mínimo			414	355	832	786
Máximo			507	422	1399	1260

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 2. Dados biométricos das amostras de Pescada (*Macrodon ancylodon*) coletadas em Cananéia

identificação	Nome Popular	Espécie	CT (mm)	CP (mm)	PT (g)	PC (g)
PC01	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	321	263	303	287
PC02	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	337	275	367	308
PC03	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	332	270	343	317
PC04	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	334	270	324	292
PC05	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	Sem cauda	256	293	260
PC06	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	Sem cauda	265	274	248
PC07	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	320	239	280	263
PC08	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	307	228	285	259
PC09	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	340	255	339	307
PC10	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	281	206	247	219
PC11	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	293	218	239	224
PC12	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	325	228	310	285
PC13	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	385	320	613	544
PC14	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	352	275	471	421
PC15	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	294	212	220	204
PC16	Pescada	<i>Macrodon ancylodon</i>	300	217	231	217
Média			283	250	321	291
Desvio padrão			113	31	99	85
Mínimo			281	206	239	204
Máximo			340	275	613	544

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 3. Dados biométricos das amostras de Robalo (*centropomus parallelus* e *centropomus undecimalis*) coletadas em Cananéia

identificação	Nome Popular	Espécie	CT (mm)	CP (mm)	PT(g)	PC (g)
RC01	Robalo Pebra	<i>Centropomus parallelus</i>	366	297	476	405
RC02	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	398	324	488	429
RC03	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	401	326	487	455
RC04	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	402	344	584	500
RC05	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	417	333	521	471
RC06	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	401	319	474	424
RC07	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	424	345	563	NT
RC08	Robalo Pebra	<i>Centropomus parallelus</i>	357	285	432	388
RC09	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	398	320	453	434
RC10	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	421	345	526	505
RC11	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	356	272	376	348
RC12	Robalo Flexa	<i>Centropomus undecimalis</i>	318	242	312	292
Media			388	313	474	388
Desvio padrão			32	32	76	136
Mínimo			318	242	312	292
máximo			424	345	563	505

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 4. Dados Biométricos das amostras de Tainha (*Mugil platanus*) coletadas em Cananéia

identificação	Nome popular	Espécie	CT (mm)	CP (mm)	PT (g)	PC (g)
TC01	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	544	433	1902	1673
TC02	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	524	421	1546	1333
TC03	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	563	450	1810	1549
TC04	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	580	462	1936	1705
TC05	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	572	452	1665	1540
TC06	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	505	400	1203	1010
TC07	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	488	384	1272	1078
TC08	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	432	340	840	751
TC09	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	475	377	807	740
TC10	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	579	457	1482	1363
TC11	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	579	446	1588	1466
TC12	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	572	453	1413	1312
TC13	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	600	572	1430	1296
TC14	Tainha	<i>Mugil Platanus</i>	600	481	1665	1539
Média			544	438	1469	1311
Desvio padrão			51	55	347	311
Mínimo			432	340	807	740
Máximo			600	481	1936	1705

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

CUBATÃO

Tabela 05. Dados Biométricos das amostras de Corvina (*Micropogonias furnieri*) coletadas em Cubatão

Identificação	Nome popular	Espécie	CT(mm)	CP(mm)	PT(g)	PC(g)
CCT01	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	447	350	776	735
CCT02	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	453	345	864	810
CCT03	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	435	328	797	714
CCT04	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	455	350	732	720
CCT05	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	394	311	677	641
CCT06	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	392	313	607	602
CCT07	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	365	283	637	603
CCT08	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	400	314	610	606
CCT09	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	437	342	823	794
CCT10	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	440	338	909	861
CCT11	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	418	333	708	677
CCT12	Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	403	319	635	627
Média			420	330	731	699
Desvio padrão			29	20	103	88
Mínimo			365	283	607	602
Máximo			455	345	909	861

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 06. Dados Biométricos das amostras de Perna de Moça (*Menticirrhus americanus*) coletadas em Cubatão

Identificação	Nome popular	Espécie	CT(mm)	CP(mm)	PT(g)	PC(g)
PMCT01	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	265	192	191	169
PMCT02	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	270	211	182	171
PMCT03	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	239	193	161	149
PMCT04	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	253	196	175	163
PMCT05	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	246	185	147	136
PMCT06	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	244	190	156	148
PMCT07	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	260	203	195	180
PMCT08	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	255	203	178	157
PMCT09	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	250	196	172	162
PMCT10	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	256	193	170	152
PMCT11	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	260	191	168	158
PMCT12	Perna de moca	<i>Menticirrhus americanus</i>	282	230	217	203
Média			257	199	176	162
Desvio padrão			12	12	19	17
Mínimo			239	185	147	136
Máximo			282	230	217	203

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 07. Dados Biométricos das amostras de Pescada Foguete (*Macrodon ancylodon*) coletadas em Cubatão

Identificação	Nome popular	Espécie	CT(mm)	CP(mm)	PT(g)	PC(g)
PCT01	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	320	235	284,3	271,7
PCT02	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	328	241	324,2	308,9
PCT03	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	318	236	357,7	324,2
PCT04	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	342	245	353,0	336,5
PCT05	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	301	222	234,0	230,4
PCT06	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	319	230	297,7	261,3
PCT07	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	324	235	306,5	275,6
PCT08	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	321	242	305,0	273,5
PCT09	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	324	247	321,0	294,6
PCT10	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	303	227	260,6	242,0
PCT11	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	368	272	374,1	348,1
PCT12	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	336	255	314,4	287,3
PCT13	Pescada foguete	<i>Macrodon ancylodon</i>	340	256	337,9	310,5
Média			326	242	313	290
Desvio padrão			17	14	39	35
Mínimo			301	222	234	230
Máximo			368	272	374	348

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 8. Dados Biométricos das amostras de Sardinha (*Sardinella Braziliensis*) coletadas em Cubatão

Identificação	Nome popular	Espécie	CT(mm)	CP(mm)	PT(g)	PC(g)
STC01	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	223	175	105,1	90,1
STC02	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	225	151	99,7	93,9
STC03	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	220	165	113,0	99,4
STC04	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	230	150	110,4	98,4
STC05	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	218	142	91,9	83,0
STC06	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	232	175	120,2	109,5
STC07	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	220	168	102,8	92,3
STC08	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	235	146	104,4	94,9
STC09	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	223	172	104,0	90,8
STC10	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	229	180	108,9	98,5
STC11	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	224	172	104,14	94,9
STC12	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	223	162	93,2	86,4
STC13	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	234	160	108,8	97,2
STC14	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	230	165	106,7	93,2
STC15	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	215	170	92,9	83,9
STC16	Sardinha	<i>Sardinella brasiliensis</i>	219	136	91,5	84,1
Média			225	162	104	93
Desvio Padrão			6	13	8	7
Mínimo			215	136	91	83
Máximo			235	175	120	109

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 9. Dados Biométricos das amostras de Tainha (*Mugil liza*) coletadas em Cubatão

Identificação	Nome popular	Espécie	CT(mm)	CP(mm)	PT(g)	PC(g)
TCT01	Tainha	<i>Mugil liza</i>	547	372	1710	1382
TCT02	Tainha	<i>Mugil liza</i>	520	415	1416	1203
TCT03	Tainha	<i>Mugil liza</i>	550	388	1353	1239
TCT04	Tainha	<i>Mugil liza</i>	547	390	1303	1154
TCT05	Tainha	<i>Mugil liza</i>	555	420	1417	1318
Média			544	397	1440	1259
Desvio padrão			14	20	159	91
Mínimo			520	372	1303	1154
Máximo			555	420	1710	1382

CT– comprimento total; CP- comprimento parcial, PT – peso total; PC – peso corpóreo

Tabela 10 - Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Corvina (Cananéia), por AAN (peso seco)

	CC01		CC02		CC03		CC04		CC05		CC06		CC07		CC08		CC09		CC10		CC11	
	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des
As (µg kg ⁻¹)	5033	374	30336	2255	4240	315	13325	1284	8681	879	11520	393	3271	185	4357	289	2055	69	7989	531	1644	129
Br	14,9	0,8	27,5	1,0	21,6	1,1	18,7	0,2	18,4	0,5	24,9	0,7	15,2	1,0	19,7	0,1	22,9	0,1	20,3	0,3	23,3	2,2
Ca	1594	51	1073	90	1335	42	1257	94	1472	103	1177	48	1109	110	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
Co (µg kg ⁻¹ g)	23,8	1,3	38,8	0,7	31,8	1,5	28,4	1,0	17,5	2,0	26,0	2,0	40,4	3,0	25,4	2,0	48,9	4,0	114,9	9,0	25,4	3,3
Cr	0,10	0,01	0,69	0,09	0,27	0,03	0,19	0,01	0,14	0,01	0,08	0,02	n.d.		n.d.		0,56	0,09	0,7	0,2	0,46	0,04
Fe	6,6	0,6	10,3	0,5	11,3	1,5	13,6	1,5	5,9	0,3	20,0	0,1	13,5	0,8	5,6	0,2	18,3	2,5	16,5	1,0	19,0	0,7
K	11621	1137	9148	895	17999	1762	9304	886	13267	1103	11666	741	13188	1172	13102	331	11581	902	15259	440	17438	1342
Na	2147	26	3700	45	3288	40	2935	69	2646	122	3206	111	2252	93	2930	8	3718	470	3366	9	3584	336
Rb	n.d.		n.d.		n.d.		1,9	0,2	2,4	0,2	3,0	0,5	2,4	0,2	2,3	0,1	2,4	0,1	2,9	0,1	2,6	0,4
Se	3184	247	8588	730	3601	134	4238	441	2641	319	3964	240	2182	16	2540	35	3535	150	6722	129	2843	104
Zn	12,0	0,2	13,7	0,2	15,2	0,4	12,6	0,6	12,3	0,5	15,0	1,4	12,0	1,3	12,8	2,1	11,5	0,4	15,1	2,5	12,3	0,9

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 11 - Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Pescada (Cananéia), por AAN (peso seco)

	PC01		PC02		PC03		PC04		PC05		PC06		PC07		PC08		PC09		PC10		PC11		PC12		PC13		PC14		PC15		PC16	
Elemento	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des
As (ng/g)	4,7	0,6	7,8	1,6	3,8	0,1	3,4	0,2	3,6	0,6	6,9	0,5	11,5	0,7	6,4	0,3	3,8	0,2	3,5	0,3	6,3	0,3	3,8	0,2	3,7	0,1	5,8	0,2	2,4	0,3	2,8	0,3
Br	23,8	0,2	20,5	1,0	21,1	0,2	23,7	0,1	26,3	0,0	25,0	0,2	21,4	0,5	31,1	0,1	26,4	0,9	27,3	0,6	27,9	0,1	28,0	0,0	27,0	0,1	22,4	0,1	22,7	2,2	22,5	2,1
Ca	n.d.		907	353	n.d.		1113	122	3132	320	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		1641	383	932	46	775	38	n.d.		n.d.		n.d.	
Co (ng/g)	10,1	1,7	7,7	1,2	16,5	0,8	12,8	1,3	20,4	1,8	15,4	0,5	8,2	1,3	11,8	0,5	13,5	0,2	16,5	0,8	12,8	0,7	13,4	1,5	n.d.		n.d.		16,5	0,2	20,0	0,8
Cr	0,40	0,07	0,24	0,13	0,25	0,04	0,12	0,02	0,73	0,20	0,99	0,24	1,1	0,1	0,19	0,02	0,28	0,04	0,36	0,06	0,12	0,03	0,13	0,01	0,15	0,01	0,25	0,04	0,09	0,02	0,26	0,01
Fe	7,4	1,1	6,3	1,0	11,0	1,1	5,4	1,2	12,5	1,0	12,7	2,3	11,7	0,6	7,3	0,5	4,8	1,0	12,6	0,6	16,2	1,0	17,66	0,01	7,2	0,6	5,5	0,4	13,5	0,4	12,7	0,1
K	13062	1300	15250	1114	12990	916	13574	938	14451	846	14615	1631	12445	1223	11064	812	12632	930	11091	583	8691	1541	12025	123	12609	916	11818	533	8051	618	9248	331
Na	4102	797	4036	450	4305	460	4983	352	3958	278	3337	63	5645	25	6547	917	4844	144	4494	149	6627	387	4605	310	3263	115	3997	269	5398	445	5317	204
Rb	2,35	0,50	2,51	0,10	2,26	0,10	2,54	0,41	2,89	0,47	1,50	0,88	2,23	0,17	n.d.		2,1	0,2	2,6	0,6	0,94	0,04	1,31	0,2	2,3	0,5	2,5	0,5	1,8	0,2	1,9	0,2
Se (ng/g)	1798	135	1741	122	1730	109	2593	342	1927	435	1637	90	2115	77	1860	57	1849	45	2080	74	2156	65	1813	95	1546	16	1907	14	1341	83	1789	74
Zn	14,0	0,4	15,9	1,9	13,5	0,7	13,9	0,9	12,9	2,7	12,0	1,3	16,2	1,5	13,3	0,7	16,6	0,5	15,5	1,2	13,8	0,3	15,3	0,5	12,8	0,4	10,8	0,4	13,1	0,9	13,4	0,5

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 12 – Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Robalo (Cananéia), por AAN (peso seco)

	RC01		RC02		RC03		RC04		RC05		RC06		RC07		RC08		RC09		RC10		RC11		RC12	
	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des
As (µg kg ⁻¹ g)	169	17	319	36	454	55	n.d.		394	41	236	25	457	33	515	35	613	61	112	14	3058	301	2636	176
Br	14,3	0,0	23,8	0,1	22,5	0,1	27,5	0,3	23,5	0,5	19,8	0,1	22,5	0,2	19,19	0,03	22,3	2,0	18,3	0,1	14,9	0,1	16,0	1,2
Co (µg kg ⁻¹ g)	906	49	1124	307	1179	176	1651	288	n.d.		547	33	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		1204	113	1592	319
Cr	n.d.		18,8	2,4	n.d.		16,4	1,6	4,0	0,1	11,7	1,8	n.d.		35,7	4,0	41,5	10,0	41,7	10,0	10,8	1,6	6,99	0,02
Fe	1,5	0,1	1,0	0,1	0,9	0,1	1,0	0,2	0,3	0,1	0,24	0,07	n.d.		0,6	0,1	n.d.		n.d.		0,13	0,01	0,11	0,02
K	101	3	77	1	76	2			n.d.				n.d.		n.d.		n.d.		206	11	n.d.		n.d.	
Na	12,4	2,6	10,9	0,4	9,8	0,4	11,3	1,1	n.d.		3,9	0,4	8,8	2,5	8,7	0,7	n.d.		n.d.		8,7	0,6	6,6	0,1
Rb	17465	1675	17927	1953	22061	3534	18362	949	16978	437	18382	837	22165	347	15474	242	10815	1012	11316	595	13746	1073	14261	792
Se (µg kg ⁻¹ g)	2500	100	2533	101	2662	109	2408	39	2225	119	2240	132	2079	386	2415	120	1917	107	1475	65	2140	41	2058	132
Zn	3,0	0,1	2,8	0,1	2,8	0,1	3,09	0,02	n.d.		3,1	0,2	n.d.		6,4	0,8	2,6	0,3	2,8	0,3	2,7	0,3	2,5	0,3

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 13 – Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Tainha (Cananéia), por AAN (peso seco)

	TC01		TC02		TC03		TC04		TC05		TC06		TC07		TC08		TC09		TC10		TC11		TC12		TC13		TC14	
	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des	Media	des
As (µg kg ⁻¹ g)	1265	48	1149	95	1275	148	1535	116	1118	124	1470	147	1308	94	1541	151	2914	194	2316	275	3343	232	4575	304	3515	65	2886	125
Br	11,4	0,5	13,3	0,1	12,2	0,7	11,8	0,2	8,4	0,3	10,9	0,1	11,5	0,0	12,3	0,2	12,1	0,1	14,1	0,1	14,5	0,1	14,1	0,3	20,9	0,1	13,0	0,5
Co (µg kg ⁻¹ g)	15,4	0,3	18,0	0,8	25,0	0,9	16,4	1,2	31,8	5,3	n.d.		56,3	2,8	n.d.		74,7	5,9	34,9	1,4	40,1	1,1	52,7	7,4	54,7	0,7	34,5	1,5
Cr	0,10	0,01	0,66	0,05	0,27	0,02	0,21	0,01	0,5	0,1	0,33	0,08	0,16	0,07	0,92	0,19	0,6	0,2	0,38	0,09	0,15	0,03	0,16	0,05	0,19	0,03	0,16	0,02
Fe	14,6	0,6	21,0	2,1	22,2	1,4	40,7	0,8	9,5	1,3	10,0	1,4	6,9	0,5	29,6	0,6	14,3	1	32,9	0,6	27,0	0,9	30,1	0,3	40,2	1,0	26,1	2,5
K	12532	4936	16683	2273	18848	2189	17193	1708	15100	1543	16802	2607	15894	4887	15344	2178	14633	422	16929	969	17451	999	18356	529	21692	1040	17471	2207
Na	1412	405	1816	20	1785	100	1491	83	1244	86	2140	227	2096	147	2197	233	1866	6	1698	503	1698	503	2233	6	2909	113	2042	250
Rb	6,7	0,2	5,9	0,2	8,4	0,6	1,7	0,4	5,5	0,4	2,2	0,6	2,5	1,0	5,0	0,2	5,6	0,2	1,9	0,3	3,3	0,3	5,1	0,1	4,5	0,5	4,1	0,5
Se (µg kg ⁻¹ g)	652	12	680	8	627	24	542	22	536	44	776	25	398	19	712	14	783	0	865	21	841	65	1090	16	935	12	911	25
Zn	11,6	1,0	12,3	1,0	10,9	0,4	11,6	0,4	10,6	1,1	12,3	1,4	13,6	1,4	15,1	2,0	12,6	1,3	13,8	0,7	14,1	0,7	14,1	2,3	12,4	0,3	11,9	1,2

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 14 – Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Corvina (Cubatão), por AAN (peso seco)

	CCT01		CCT02		CCT03		CCT04		CCT05		CCT06		CCT07		CCT08		CCT09		CCT10		CCT11		CCT12	
Elemento	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des
As (µg kg ⁻¹ g)	4951	210	6321	73	4459	97	7807	273	6206	194	3527	411	14480	199	5824	457	4451	852	4495	164	5941	29	2907	14
Br	31,1	3,6	32,6	0,3	36,1	0,6	32,6	0,1	29,7	0,2	29,9	0,3	27,6	0,9	31,6	1,7	30,1	3,3	25,6	3,7	32,1	0,7	28,8	1,2
Ca	3577	226	3951	271	4861	85	6395	594	2581	178	3431	353	10916	689	3922	257	n.d.		n.d.		2351	28	4686	57
Co (µg kg ⁻¹ g)	23,4	2,1	69,0	4,5	40,2	1,1	77,2	2,2	45,2	0,2	30,3	1,7	52,1	2,1	30,8	2,1	30,5	0,5	47,2	2,6	36,5	4,5	37,8	3,4
Cr	0,63	0,04	0,18	0,03	0,17	0,02	0,24	0,04	0,17	0,01	0,13	0,03			0,13	0,05	0,05	0,01	0,05	0,01	0,13	0,01		
Fe	23,6	3,2	38,8	0,2	20,6	0,8	47,0	1,2	20,5	1,4	18,0	2,0	28,6	3,2	17,1	4,1	39,1	2,8	37,3	0,9	60,0	9,8	54,8	2,5
K	16387	1124	14112	636	13258	1955	10334	674	15893	572	15598	108	10279	713	12387	650	19182	3690	17382	233	12385	796	11835	760
Na	10157	29	9122	30	4717	170	5490	189	3792	644	4244	812	5246	192	5753	211	4802	76	4284	81	6306	351	5608	312
Rb	3,0	0,6	3,6	0,7	2,7	0,3	2,3	0,3	2,9	0,2	3,1	0,3	2,2	0,5	2,4	0,5	3,0	0,5	3,3	0,5	3,3	0,6	2,9	0,3
Se (µg kg ⁻¹ g)	3482	447	4635	293	4220	12	3566	98	3860	72	3735	25	2885	518	3227	184	2092	35	1919	76	4120	441	3640	149
Zn	19,5	2,3	28,6	2,8	17,5	0,8	18,4	1,7	16,6	0,8	21,5	1,2	19,7	1,6	18,3	1,5	18,1	0,4	20,0	0,4	24,3	2,7	18,9	4,6

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 15 – Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Perna de Moça (Cubatão), por AAN (peso seco)

	PMCT01		PMCT02		PMCT03		PMCT04		PMCT05		PMCT06		PMCT07		PMCT08		PMCT09		PMCT10		PMCT11		PMCT12	
Elemento	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des
As (µg kg ⁻¹ g)	3027	151	5723	286	3682	574	2321	152	4127	177	3058	108	3566	777	3528	278	1865	184	3602	382	4723	279	4091	399
Br	29,1	1,1	25,1	0,9	23,0	0,2	27,1	0,2	45,1	1,7	43,8	2,1	22,0	1,3	21,8	3,7	23,8	1,3	27,5	0,4	29,1	0,1	24,8	0,1
Ca	1971	58	1221	36	n.d.		n.d.		1047	279	515	25	n.d.		n.d.		1303	172	1014	134	769	174	1463	399
Co (µg kg ⁻¹ g)	38,4	4,6	30,6	4,6	49,8	5,4	26,5	3,3	38,0	5,0	60,4	0,8	n.d.		18,4	3,0	26,5	0,1	37,5	1,5	51,1	7,7	50,2	0,7
Cr	n.d.		0,17	0,04	n.d.		0,67	0,12	n.d.		n.d.		n.d.		0,25	0,04	0,25	0,03	0,15	0,02	0,14	0,01	1,60	0,14
Fe	25,6	0,4	26,4	2,1	22,8	5,9	7,2	0,4	12,7	0,6	40,2	0,8	7,2	0,1	22,7	1,8	20,0	0,8	16,7	1,3	21,3	1,2	24,1	2,3
K	17201	1760	16239	2124	14615	999	16257	918	11271	1025	14198	395	12290	995	13495	923	15291	1168	16238	912	15547	156	11334	114
Na	4427	691	3830	597	3135	249	3946	273	4879	406	4636	375	4516	197	4235	150	3939	409	3880	319	4798	376	4333	471
Rb	2,6	0,1	3,0	0,5	2,8	0,0	1,4	0,0					0,9	0,2	1,0	0,2	2,6	0,0	2,6	0,5	3,3	1,1	2,8	1,1
Se (µg kg ⁻¹ g)	2049	304	2191	310	2165	175	2975	212	2086	188	2149	12	2282	73	1379	197	1819	100	1891	41	2920	223	2237	209
Zn	24,1	2,9	21,3	2,7	24,8	0,3	12,3	0,2	18,0	1,3	22,2	1,7	20,0	0,3	17,1	0,3	17,3	1,3	19,5	0,7	19,4	1,0	20,8	1,9

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 16 – Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Pescada (Cubatlão), por AAN (peso seco)

	PCT01		PCT02		PCT03		PCT04		PCT05		PCT06		PCT07		PCT08		PCT09		PCT10		PCT11		PCT12		PCT13	
Elemento	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des
As (µg kg ⁻¹ g)	2684	414	2209	337	4176	140	2903	126	3311	140	2505	121	2151	110	1972	94	2607	305	2340	189	n.d.		2630	28	3111	215
Br	25,5	1,2	21,23	0,04	17,4	2,1	17,8	1,9	25,7	0,3	39,5	0,6	28,6	0,3	27,7	0,1	25,0	0,4	24,9	0,3	28,5	1,5	35,4	0,6	26,8	0,8
Ca	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		1592	650	2396	728	1643	521	1760	543	n.d.		n.d.		n.d.	
Co (µg kg ⁻¹ g)	20,6	1,5			8,1	0,1	11,6	0,6	8,8	1,1	7,3	0,7	22,0	1,8	24,0	7,0	21,2	2,3	21,0	4,3	4,3	2,6	13,4	0,8	11,9	3,6
Cr	1,33	0,14	0,26	0,05	0,07	0,01	0,28	0,07	0,11	0,03	0,24	0,04	0,14	0,03	0,25	0,06	0,13	0,04	0,16	0,05	n.d.		n.d.		0,15	0,04
Fe	14,1	0,7	10,8	1,4	10,3	0,2	8,05	0,02	14,0	2,0	9,7	0,5	26,2	1,0	15,4	2,5	5,3	0,5	14,9	1,1	n.d.		11,9	0,5		
K	13113	346	12606	229	9369	286	9873	285	10586	345	13353	1179	13745	152	12691	134	9792	873	10421	1119	10105	415	15005	753	10550	454
Na	6096	120	4616	105	3792	78	3629	135	5359	393	7961	504	5548	117	5704	145	4657	396	5133	412	5752	401	6461	311	6377	25
Rb	1,6	0,4	n.d.		1,9	0,2	2,4	0,3	1,3	0,4	2,8	0,6	2,2	0,2	1,6	0,5	1,8	0,3	2,2	0,3	9,7	2,7	n.d.		0,2	0,0
Se (µg kg ⁻¹ g)	1673	154	1363	113	1398	39	1565	15	1374	95	1600	84	1792	111	1866	20	1619	10	1321	19	1246	91	1848	175	1396	124
Zn	15,0	1,8	13,2	1,7	13,0	0,9	11,5	0,8	12,2	0,2	13,3	0,3	14,7	0,9	11,8	1,0	13,7	1,9	14,5	2,0	10,9	2,8	17,0	2,5	6,6	0,9

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 17 – Resultados obtidos (mg kg⁻¹) nas análises da espécie Sardinha (Cubatão), por AAN (peso seco)

	SCT01		SCT02		SCT03		SCT04		SCT05		SC06		SCT07		SCT08		SCT09		SCT10		SCT11		SCT12		SCT13		SCT14		SCT15		SCT16	
Elemento	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des
As (µg kg ⁻¹ g)	4634	273	6849	544	5487	645	5230	486	4531	605	4585	405	5458	457	6392	558	6001	80	5441	391	6698	99	5198	186	5209	170	5854	230	7496	573	5589	323
Br	16,3	0,2	16,4	0,5	14,5	0,8	14,1	1,1	12,1	0,3	12,5	0,6	12,6	0,9	15,8	1,5	14,5	0,6	15,0	0,2	13,1	0,5	15,6	0,4	15,4	0,7	13,7	0,2	14,9	0,1	13,9	0,9
Ca	1892	234	3131	97	2935	717	1420	240	1576	113	2897	108	2775	433	4345	64	3422	237	3830	969	2348	458	4821	103	4237	85	3224	191	2041	126	4346	67
Co (µg kg ⁻¹ g)	38,7	0,2	33,9	0,1	35,0	3,3	49,6	1,4	31,9	3,4	39,7	2,4	32,2	1,1	39,2	4,4	42,2	1,3	41,0	0,1	38,0	0,4	29,5	2,5	42,0	1,6	43,6	3,5	40,2	4,3	43,8	3,1
Cr	0,98	0,15	0,42	0,10	0,34	0,03	0,33	0,08	0,33	0,11	0,21	0,06	0,24	0,07	0,29	0,07	0,19	0,04	0,17	0,01	0,12	0,01	0,15	0,03	0,18	0,03	0,45	0,07	0,19	0,07		
Fe	45,1	0,2	58,8	1,0	81,5	1,3	59,2	0,3	55,4	3,4	51,1	0,6	53,3	1,2	57,8	0,7	55,6	1,3	51,7	0,7	58,3	1,4	57,4	2,6	70,8	3,0	69,5	0,6	43,0	2,0	49,1	2,0
K					11154	702	11848	1147	9412	2210	13228	919	12195	315	12643	2550	14415	1718	14076	1366	14788	902	14786	4006	14051	3806	14199	3847	14503	3228	10207	1983
Na	9250	410	8984	301	9124	366	8616	263	6791	600	5478	187	4786	112	6683	163	8161	413	7505	469	6686	389	8480	393	10131	492	7930	450	7354	279	9094	565
Rb	2,6	0,1	2,5	0,1	3,7	1,4	3,8	1,4	3,4	1,2	2,2	0,4	2,0	0,4	2,1	0,4	2,7	0,0	2,1	0,1	2,2	0,0	2,5	0,9	3,5	1,2	3,1	0,3			2,8	0,3
Se (µg kg ⁻¹ g)	2394	203	4177	384	3523	171	2836	199	2818	28	2197	118	2730	28	2995	66	2828	220	2413	184	2654	229	3133	275	3169	37	3086	119	2399	307	2608	98
Zn	37,0	2,1	34,9	1,6	41,2	2,1	36,6	1,8	33,8	1,8	40,0	3,6	34,1	2,9	39,7	3,3	47,1	3,2	40,8	2,7	41,2	3,4	44,5	4,2	59,6	0,9	47,4	0,2	36,1	1,9	51,8	3,6

Média - Média dos resultados de análises feitas em duplicata ; Des- desvio padrão das médias ; n.d. – não determinado

Tabela 18 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) nas análises da espécie Tainha (Cubatão), por AAN (peso seco)

	TCT01		TCT02		TCT03		TCT04		TCT05	
Elemento	media	des	media	des	media	des	media	des	media	des
As										
($\mu\text{g kg}^{-1}\text{g}$)	4172	193	7086	399	1892	75	3756	160	4744	24
Br	7,8	0,1	8,3	0,1	18,7	0,2	25,6	0,2	19,3	0,1
Ca	n.d.		n.d.		1074	60	n.d.		n.d.	
Co										
($\mu\text{g kg}^{-1}\text{g}$)	47,7	2,2	50	2,7	83,6	2,7	51,7	1,6	83,9	5,8
Cr	0,51	0,02	0,17	0,01	0,18	0,01	0,16	0,02	0,28	0,02
Fe	23,5	1,5	35,8	1,1	32,2	2,4	43,8	1,8	57,8	2,0
K	6748	468	7389	513	14766	930	13153	273	12784	275
Na	987	32	985	31	2496	101	3864	169	3636	155
Rb	n.d.		n.d.		3,4	0,3	3,5	0,2	3,3	0,2
Se										
($\mu\text{g kg}^{-1}\text{g}$)	629	63	600	52	1211	95	1538	46	1639	42
Zn	14,5	1,8	15,3	1,2	17,9	1,3	19,5	1,0	24,6	1,2

Tabela 19 - Resultados de Hg total em peso seco ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e seus desvios, para as espécies de Cananéia, por CV AAS

Hg total			Hg total			Hg total			Hg total		
espécie	seco	desvio	espécie	seco	desvio	espécie	seco	desvio	espécie	seco	desvio
CC01	516	37	PC01	194	10	RC01	61	0,9	TC01	21	5
CC02	2008	6	PC02	142	0,1	RC02	134	4	TC02	13	2
CC03	1435	4	PC03	255	2	RC03	119	2	TC03	32	0,5
CC04	723	7	PC04	163	1	RC04	163	0,9	TC04	6	0,3
CC05	924	1	PC05	243	8	RC05	169	6	TC05	32	1
CC06	812	2	PC06	165	0,1	RC06	101	4	TC06	32	1
CC07	727	1	PC07	325	1	RC07	122	1	TC07	32	0,9
CC08	1836	2	PC08	220	2	RC08	116	2	TC08	33	1
CC09	796	4	PC09	456	2	RC09	202	0,9	TC09	9,1	0,6
CC10	1334	2	PC10	101	8	RC10	124	7	TC10	45	1
CC11	667	22	PC11	74	7	RC11	712	3	TC11	30	1
			PC12	56	5	RC12	290	1	TC12	31	2
			PC13	294	20				TC13	98	0,4
			PC14	224	16				TC14	49	0,2
			PC15	74	5						
			PC16	71	5						

Tabela 20 - Resultados de Hg total em peso seco ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e seus desvios, para as espécies de Cubatão, por CV AAS

Hg total			Hg total			Hg total			Hg total			Hg total		
espécie	seco	desvio	espécie	seco	desvio	espécie	seco	desvio	espécie	seco	desvio	espécie	seco	desvio
CCT01	1512	26	PMCT01	878	8	PCT01	216	1	SCT01	107	2	TCT01	12,7	0,1
CCT02	951	20	PMCT02	575	8	PCT02	193	2	SCT02	101	1	TCT02	90	9
CCT03	339	6	PMCT03	206	2	PCT03	132	1	SCT03	135	2	TCT03	30	1
CCT04	719	16	PMCT04	516	3	PCT04	178	2	SCT04	105	1	TCT04	46,4	0,2
CCT05	178	2	PMCT05	513	5	PCT05	176	2	SCT05	73	2	TCT05	30	1
CCT06	426	8	PMCT06	485	7	PCT06	257	4	SCT06	91	2			
CCT07	769	10	PMCT07	277	5	PCT07	172	2	SCT07	71	1			
CCT08	811	20	PMCT08	345	5	PCT08	238	4	SCT08	92	1			
CCT09	880	38	PMCT09	460	8	PCT09	197	1	SCT09	84	1			
CCT10	777	21	PMCT10	222	2	PCT10	202	3	SCT10	77	1			
CCT11	1170	37	PMCT11	683	5	PCT11	189	2	SCT11	82	1			
CCT12	800	62	PMCT12	657	8	PCT12	224	2	SCT12	105	1			
						PCT13	51	1	SCT13	113	1			
									SCT14	92	1			
									SCT15	26,1	0,2			
									SCT16	75	1			

Tabela 21 – Resultados preliminares de Cd e Pb para a espécie Corvina, Cananéia, obtidos pela técnica ETAAS (resultados de uma determinação)

Cananéia	Cd			Pb		
	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD%	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD%	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Corvina						
CC01	9,5 $\pm$ 0,05	0,51	0,15	263,3 $\pm$ 1,5	0,58	4,176
CC02	11,63 $\pm$ 0,01	0,007	0,186	455,8 $\pm$ 2,0	0,43	7,29
CC03	41,78 $\pm$ 0,17	0,42	0,675	793 $\pm$ 13	1,62	12,81
CC04	7,2 $\pm$ 0,22	3,09	0,116	203,7 $\pm$ 1,5	0,75	3,275
CC05	10,45 $\pm$ 0,12	1,12	0,168	<LD		
CC06	9,09 $\pm$ 0,05	0,54	0,147	56,7 $\pm$ 0,6	1	0,918
CC07	9,94 $\pm$ 0,04	0,37	0,159	45,2 $\pm$ 5,2	11,5	0,721
CC08	29,17 $\pm$ 0,14	0,49	0,469	4,35 $\pm$ 0,08		0,07
CC09	8,43 $\pm$ 0,16	1,9	0,134	141,4 $\pm$ 12,9	0,092	2,242
CC10	14,11 $\pm$ 0,15	1,1	0,223	15,4 $\pm$ 3,5	22,4	0,244
CC11	27,06 $\pm$ 0,01	0,031	0,436	<LD		

Tabela 22 – Resultados preliminares de Cd e Pb (peso seco) para a espécie Pescada, Cananéia, obtidos pela técnica ETAAS (resultados de uma determinação)

Cananéia	Cd			Pb		
Pescada	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD%	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD%	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PC01	< LD			62,6 $\pm$ 4,3	6,80	1,00
PC02	< LD			126,1 $\pm$ 0,4	0,30	2,00
PC03	2,61 $\pm$ 0,96	37	0,042	718,0 $\pm$ 2,7	0,38	11,48
PC04	< LD			98,5 $\pm$ 4,0	4,08	1,58
PC05	< LD			59,6 $\pm$ 2,6	4,35	0,96
PC06	< LD			76,8 $\pm$ 0,5	0,68	1,22
PC07	0,81 $\pm$ 0,06	7,2	0,014	387 $\pm$ 3	0,67	6,22
PC08	< LD			155 $\pm$ 2	1,32	2,46
PC09	10,93 $\pm$ 0,31	2,86	0,175	68,9 $\pm$ 5,8	8,38	1,10
PC10	8,08 $\pm$ 0,24	2,95	0,13	338,6 $\pm$ 1,0	0,29	5,44
PC11	17,68 $\pm$ 0,39	2,2	0,281	938,5 $\pm$ 1,5	0,16	14,92
PC12	9,91 $\pm$ 0,12	1,25	0,159	62,8 $\pm$ 8,2	13,05	1,01
PC13	3,30 $\pm$ 0,12	3,56	0,052	813,8 $\pm$ 6,6	0,81	12,93
PC14	10,65 $\pm$ 0,02	0,166	0,169	673,3 $\pm$ 0,3	0,04	10,70
PC15	16,91 $\pm$ 0,17	1,02	0,269	2146 $\pm$ 20	0,95	17,09
PC16	9,56 $\pm$ 0,24	2,49	0,153	102,7 $\pm$ 15,4	15,00	1,65

Tabela 23 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Corvina, Cananéia

Amostra: Corvina Cananéia	
Acido Graxo	% área
C 14:0	2,7
C 15:0	0,7
C 16:0	26,3
C 16:1 w 7	10,7
C 17:0	0,8
C 17:1	0,7
C 18:0	7,0
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,4
C 18:1 w 9	17,3
C 18:2 w 6 <i>T</i>	0,1
C 18:2 w 6	1,3
C 20:0	0,4
C 18:3 <i>T</i>	0,1
C 20:1 w 11	1,4
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	0,7
C 21:0	0,1
C 20:2 w 6	0,8
C 22:0	0,3
C 20:3 w 6	0,2
C 20:3 w 3	0,2
C 22:1	0,2
C 20:4 w 6	3,4
C 22:2 w 6	0,4
C 20:5 w 3	4,6
C 24:1	0,3
C 22:5 w 3	3,0
C 22:6 w 3	7,3
N.I.	8,6
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	38,3
Monoinsaturados	30,6
Poliinsaturados	21,9
ômega 6	6,1
ômega 3	15,8
<i>trans</i>	0,6
NI	8,6
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 24 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Pescada, Cananéia

Amostra: Pescada Cananéia	
Acido Graxo	% área
C 14:0	0,7
C 15:0	0,1
C 16:0	12,1
C 16:1 w 7	12,0
C 17:0	0,2
C 17:1	0,1
C 18:0	13,9
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,4
C 18:1 w 9	28,6
C 18:2 w 6	0,8
C 20:0	0,6
C 20:1 w 11	0,8
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	0,4
C 20:2 w 6	0,5
C 22:0	0,2
C 20:3 w 6	0,1
C 22:1	0,1
C 20:4 w 6	2,7
C 22:2 w 6	0,3
C 24:0	0,2
C 20:5 w 3	3,9
C 24:1	0,3
C 22:5 w 3	2,0
C 22:6 w 3	14,6
N.I.	4,4
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	28,0
Monoinsaturados	41,9
Poliinsaturados	25,3
ômega 6	4,4
ômega 3	20,9
<i>trans</i>	0,4
NI	4,4
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 25 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Robalo, Cananéia

Amostra: Robalo Cananéia	
Acido Graxo	% área
C 14:0	1,5
C 15:0	1,1
C 16:0	27,7
C 16:1 w 7	4,9
C 17:0	1,2
C 17:1	1,4
C 18:0	8,2
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,4
C 18:1 w 9	17,6
C 18:2 w 6 <i>T</i>	0,6
C 18:2 w 6	2,1
C 20:0	0,3
C 18:3 <i>T</i>	0,1
C 20:1 w 11	0,8
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	0,6
C 20:2 w 6	0,3
C 22:0	0,5
C 20:3 w 6	0,2
C 20:3 w 3	0,1
C 22:1	0,1
C 20:4 w 6	5,7
C 22:2 w 6	0,1
C 24:0	0,3
C 20:5 w 3	1,9
C 24:1	0,2
C 22:5 w 3	2,6
C 22:6 w 3	11,8
N.I.	7,7
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	40,8
Monoinsaturados	25,0
Poliinsaturados	25,4
ômega 6	8,4
ômega 3	17,0
<i>trans</i>	1,1
NI	7,7
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 26 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Tainha, Cananéia

Amostra: Tainha Cananéia	
Acido Graxo	% área
C 13:0	0,1
C 14:0	4,4
C 15:0	6,8
C 15:1	0,3
C 16:0	22,5
C 16:1 w 7	8,1
C 17:0	1,7
C 17:1	3,7
C 18:0	4,9
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,3
C 18:1 w 9	11,9
C 18:2 w 6 <i>T</i>	0,2
C 18:2 w 6	3,3
C 20:0	0,2
C 18:3 <i>T</i>	0,5
C 20:1 w 11	0,4
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	1,3
C 20:2 w 6	1,4
C 22:0	1,2
C 20:3 w 6	0,2
C 20:3 w 3	0,1
C 22:1	0,2
C 20:4 w 6	3,4
C 22:2 w 6	0,6
C 20:5 w 3	5,9
C 24:1	0,1
C 22:5 w 3	4,1
C 22:6 w 3	6,1
N.I.	6,1
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	41,8
Monoinsaturados	24,7
Poliinsaturados	26,4
ômega 6	8,9
ômega 3	17,5
<i>trans</i>	1,0
NI	6,1
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 27 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Corvina, Cubatão

Amostra: Corvina Cubatão	
Acido Graxo	% área
C 14:0	0,5
C 15:0	0,4
C 16:0	21,7
C 16:1 w 7	2,7
C 17:0	0,8
C 17:1	1,1
C 18:0	10,7
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,3
C 18:1 w 9	11,3
C 18:2 w 6	1,0
C 20:0	0,3
C 20:1 w 11	0,3
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	0,3
C 20:2 w 6	0,2
C 20:3 w 6	0,2
C 20:3 w 3	0,2
C 20:4 w 6	11,9
C 20:5 w 3	6,2
C 22:5 w 3	3,2
C 22:6 w 3	13,7
N.I.	13
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	34,4
Monoinsaturados	15,4
Poliinsaturados	36,9
ômega 6	13,3
ômega 3	23,6
<i>trans</i>	0,3
NI	13,0
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 28 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Perna-de-Moça, Cubatão

Amostra: Perna-de-Moça Cubatão	
Ácido Graxo	% área
C 14:0	1,5
C 15:0	1,1
C 16:0	27,7
C 16:1 w 7	4,9
C 17:0	1,2
C 17:1	1,4
C 18:0	8,2
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,4
C 18:1 w 9	17,6
C 18:2 w 6 <i>T</i>	0,6
C 18:2 w 6	2,1
C 20:0	0,3
C 18:3 <i>T</i>	0,1
C 20:1 w 11	0,8
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	0,6
C 20:2 w 6	0,3
C 22:0	0,5
C 20:3 w 6	0,2
C 20:3 w 3	0,1
C 22:1	0,1
C 20:4 w 6	5,7
C 22:2 w 6	0,1
C 24:0	0,3
C 20:5 w 3	1,9
C 24:1	0,2
C 22:5 w 3	2,6
C 22:6 w 3	11,8
N.I.	7,7
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	40,8
Monoinsaturados	25,0
Poliinsaturados	25,4
ômega 6	8,4
ômega 3	17,0
<i>trans</i>	1,1
NI	7,7
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 29 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Pescada, Cubatão

Amostra: Pescada Cubatão	
Acido Graxo	% área
C 14:0	0,4
C 15:0	0,1
C 16:0	7,4
C 16:1 w 7	12,6
C 17:0	0,5
C 17:1	0,3
C 18:0	13,5
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,3
C 18:1 w 9	28,5
C 18:2 w 6	1,0
C 20:0	0,6
C 20:1 w 11	0,8
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	0,5
C 20:2 w 6	0,5
C 22:0	0,3
C 20:3 w 6	0,1
C 20:3 w 3	0,1
C 22:1	0,2
C 20:4 w 6	2,2
C 22:2 w 6	0,3
C 24:0	0,2
C 20:5 w 3	4,4
C 24:1	0,7
C 22:5 w 3	2,4
C 22:6 w 3	16,1
N.I.	6
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	23,0
Monoinsaturados	43,1
Poliinsaturados	27,6
ômega 6	4,1
ômega 3	23,5
<i>trans</i>	0,3
NI	6,0
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 30 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Sardinha, Cubatão

Amostra: Sardinha Cubatão	
Acido Graxo	% área
C 12:0	0,1
C 14:0	6,7
C 15:0	0,9
C 16:0	22,7
C 16:1 w 7	4,9
C 17:0	0,7
C 17:1	0,1
C 18:0	5,1
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,1
C 18:1 w 9	9,6
C 18:2 w 6 <i>T</i>	0,3
C 18:2 w 6	2,4
C 20:0	0,4
C 18:3 <i>T</i>	0,2
C 20:1 w 11	2,4
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	1,8
C 20:2 w 6	2,1
C 22:0	0,2
C 20:3 w 6	0,1
C 20:3 w 3	4,1
C 22:1	0,3
C 20:4 w 6	1,5
C 22:2 w 6	0,5
C 20:5 w 3	9,0
C 24:1	1,0
C 22:5 w 3	1,3
C 22:6 w 3	15,6
N.I.	5,9
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	36,8
Monoinsaturados	18,3
Poliinsaturados	38,4
ômega 6	6,6
ômega 3	31,8
<i>trans</i>	0,6
NI	5,9
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados

Tabela 31 – Resultados de análise de ácidos graxos para o pool da espécie Tainha, Cubatão

Amostra: Tainha Cubatão	
Acido Graxo	% área
C 14:0	7,8
C 14:1 w5	0,1
C 15:0	1,3
C 15:1	0,1
C 16:0	35,9
C 16:1 w 7	19,1
C 17:0	0,3
C 17:1	0,4
C 18:0	4,1
C 18:1 w 9 <i>T</i>	0,1
C 18:1 w 9	15,9
C 18:2 w 6 <i>T</i>	0,4
C 18:2 w 6	2,5
C 20:0	0,4
C 20:1 w 11	0,3
C 18:3 w 3 (alfa-linolênico)	0,6
C 20:2 w 6	1,9
C 22:0	0,1
C 22:1	0,1
C 20:4 w 6	0,7
C 22:2 w 6	0,1
C 24:0	0,1
C 20:5 w 3	1,4
C 24:1	0,1
C 22:5 w 3	0,9
C 22:6 w 3	2,8
N.I.	2,5
TOTAL	100,0
Ácidos graxos	Área
Totalizados	%
Saturados	50,0
Monoinsaturados	36,1
Poliinsaturados	10,9
ômega 6	5,2
ômega 3	5,7
<i>trans</i>	0,5
NI	2,5
TOTAL	100,0

N.I. = não identificados