

## AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E DE MERCÚRIO TOTAL EM PESCADOS COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE CUBATÃO, ESTADO DE SÃO PAULO

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

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

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

### RESUMO

O presente estudo teve por objetivo avaliar as concentrações de Hg total e dos elementos traço As, Br, Co, Cr e Rb em músculo de pescados de importância comercial na região de Cubatão, litoral de São Paulo. As espécies carnívoras analisadas foram: Corvina (*Micropogonias furnieri*), Perna de Moça (*Menticirrhus americanus*), Pescada (*Macrodon ancylodon*) e planctívoras, Sardinha (*Sardella braziliensis*) e Tainha (*Mugil liza*), num total de 58 amostras. Os elementos traço foram determinados por meio da técnica de Análise por Ativação Neutrônica (AAN) e Hg total, por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS). Os elementos analisados apresentaram, em geral, uma grande variação de concentração não somente entre os indivíduos da mesma espécie como também entre as espécies analisadas. A variação de concentração para Hg total foi bastante significativa, com as espécies predadoras Corvina, Perna de Moça e Pescada apresentando concentrações bem maiores do que as espécies não predadoras Sardinha e Tainha. Entretanto, o teor de Hg total ficou abaixo dos limites estabelecidos pela Legislação Brasileira de 500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para espécies não predadoras e de 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , para espécies predadoras (peso úmido). O limite da legislação brasileira para As é de 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e pudemos verificar que 83% dos indivíduos Corvina, 8,3% Perna de Moça, 7,7% Pescada, 100% Sardinha e 60% Tainha, ultrapassaram esse valor. Para o Cr, o limite da legislação é de 0,10  $\text{mg kg}^{-1}$ , e os resultados mostraram que 100% dos indivíduos Sardinha e 60% da Tainha excederam esse limite.

*Palavras chave:* mercúrio, arsênio, cobalto, cromo, rubídio, contaminação, pescados, Cubatão

### INTRODUÇÃO

A região de Cubatão é considerada um pólo industrial e como decorrência dessas atividades, ocorre degradação ambiental. Apesar das indústrias locais possuírem programas para controlar a poluição, o histórico ambiental negativo da região resultou numa carga poluente superior à capacidade de assimilação [1]. Além de a região sofrer com a poluição oriunda do pólo industrial e também da

região portuária local, Cubatão é um estuário situado muito próximo a Serra do Mar, o que interfere na circulação atmosférica local e conseqüentemente na dispersão dos poluentes [2].

Os cuidados em relação à poluição têm se concentrado na propriedade de que muitos poluentes (como metais pesados) possuem a capacidade de se acumular no ambiente, podendo ser transportados via cadeia alimentar para diversos níveis tróficos. Este efeito culmina com a ocorrência das maiores taxas de contaminação nos níveis mais altos da cadeia trófica. Entre as atividades industriais que geram resíduos no Pólo Industrial de Cubatão, destaca-se a indústria siderúrgica de base, por utilizar metais diretamente como matéria prima, liberando para o meio ambiente ampla variedade de produtos poluentes [1].

O acúmulo de poluentes devido à atividade industrial na região pode acarretar em poluição hídrica [2]. Essa poluição afeta seriamente o ambiente marinho, afetando os seres vivos do local.

Hoje em dia os peixes constituem-se em importante fonte de estudo, sendo utilizados como bioindicadores de poluição da região onde se encontram. Os peixes podem absorver e acumular em seus organismos contaminantes de grande interesse por causa dos seus efeitos tóxicos e nos organismos que os consomem, como o próprio ser humano. Esses poluentes podem sofrer bioacumulação e biomagnificação, o que pode transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem. E os efeitos persistem ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões [3].

O arsênio (As) ocorre na natureza associado a sulfetos metálicos e a alguns óxidos e argilas. A fonte do arsênio é essencialmente geoquímica, por oxidação supergênica de sulfetos metálicos (arsenopirita, pirita, pirrotita, calcopirita e outros [4].

A WHO (World Health Organization – Organização Mundial da Saúde), órgão das Nações Unidas, recentemente reduziu o valor máximo aceitável para arsênio em água potável de 50 ppb a 10 ppb, reconhecendo sua alta toxicidade ao homem. A sintomatologia de envenenamento por arsênio aparece como conjuntivite, melnose, despigmentação e queratose (feridas). São também relacionados ao arsênio tumores na bexiga, fígado, pulmões e rins [4].

O bromo (Br) é bastante nocivo tanto no estado líquido como no gasoso. Em estado líquido ataca a pele provocando fortes irritações ou mesmo necroses. A exposição a vapores de bromo causa uma dolorosa irritação dos olhos bem como a inflamação do sistema respiratório. Muitos compostos de bromo têm uma ação fisiológica importante sendo utilizados como sedativos, anestésicos ou anti-sépticos [5].

O cobalto (Co) em pequena quantidade é um elemento químico essencial para numerosos organismos, incluindo os humanos. A presença de quantidades entre 0,13 e 0,30 ppm no solo melhora sensivelmente a saúde dos animais de pastoreio. O cobalto é um componente central da vitamina B12 (cianocobalamina) [6].

O cromo (Cr) trivalente é um elemento essencial para os homens e os animais. Têm função biológica com os complexos organo-metálicos envolvidos na síntese de insulina e no controle dos índices de colesterol e de triglicérides no sangue. É encontrado em ovos, laticínios, temperos, carnes, peixes e cereais. O cromo é absorvido no ambiente gastrointestinal em porcentagem baixa; o cromo (VI) é absorvido preferencialmente ao cromo (III), mas é biologicamente inativo como elemento essencial. Nas águas, o cromo ocorre em solução como Cr (VI), podendo causar deficiências que podem e devem ser combatidas com dietas balanceadas ou por via profilática. O excesso de cromo é tóxico e no caso particular do cromo (VI) pode ser mutagênico a nível celular, podendo reagir com o DNA, induzindo erros “de leitura” durante a duplicação da cadeia nucleotídica do ácido nucleico. A exposição a pós de cromo pode ser responsável de patologias de tumores no pulmão [4].

O rubídio (Rb) representa certo grau de toxicidade para os seres humanos, pode provocar sintomas de hiperirritabilidade neuromuscular e deficiências reprodutivas. Em casos extremos provoca espasmos musculares violentos ou mesmo a morte. Por contato, o rubídio metálico provoca sérias queimaduras cutâneas, ao passo que grande parte dos seus compostos se limita a irritar a pele. Os compostos de rubídio mais tóxicos são o fluoreto, o hidróxido e o cianeto [7].

O mercúrio (Hg) é um metal pesado que além do seu estado elementar, se apresenta nos estados  $Hg^{+1}$  e  $Hg^{+2}$ . Pode ser proveniente de fontes naturais, como o intemperismo, atividades vulcânicas e a degaseificação da crosta e de fontes antropogênicas, incluindo a agricultura, a extração mineral e as atividades industriais. Em um ecossistema aquático, o mercúrio participa de múltiplas reações, uma delas é a metilação, que é a transformação de  $Hg^{+2}$  em metilmercúrio (MeHg), sua forma mais tóxica.[8]

O pescado é a maior fonte de ingestão de mercúrio para o homem. A contaminação do pescado é progressiva e ocorre através da cadeia trófica e da água. O mercúrio 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 [9].

O mercúrio pode gerar alterações irreversíveis para o feto (pode transferir-se da placenta ao feto), mesmo que a mãe não apresente sintomas. Os principais sintomas em bebês e crianças, devido à exposição pré-natal, são paralisia cerebral, distúrbios mentais, retardamento do desenvolvimento de várias funções psicomotoras, convulsões, cegueira e má formação interna e externa dos ouvidos [10].

Os efeitos da intoxicação por mercúrio podem ser agudos ou crônicos. A intoxicação aguda ocorre devido à ingestão de alimentos contaminados por metil mercúrio, gerando um quadro que varia de leve a letal. Os sintomas são: vômitos freqüentes, tremores, ataxia (falta de coordenação nos movimentos), parestesia (alterações sensoriais), paralisia, perda de voz, cegueira, coma e até morte. A intoxicação crônica afeta principalmente o SNC, causando parestesia, ataxia, dificuldade de articular palavras, sensação generalizada de fraqueza, fadiga e incapacidade de concentração, perda de visão e audição, coma e até morte [10].

O objetivo do presente estudo foi avaliar o teor dos elementos traço (As, Br, Co, Cr e Rb) em músculos de pescados mais consumidos pela população de Cubatão, estado de São Paulo, por meio da técnica de análise por ativação com nêutrons (AAN) e Hg total, por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS). Os valores encontrados foram comparados aos limites da legislação brasileira para contaminantes inorgânicos.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Local de estudo**

O município de Cubatão está a aproximadamente 57 km da capital. Faz parte da baixada santista. Possui área de 142 km<sup>2</sup>, e localiza-se no sopé da Serra do Mar, não tendo face voltada para o mar [2]. A localização do município (muito próximo à Serra do Mar) interfere na circulação atmosférica local. A presença de inúmeras indústrias poluidoras, associadas a esse fator, gera um acúmulo de poluentes, que podem ficar confinados junto à Serra, gerando graves conseqüências ambientais. As áreas industriais encontram-se praticamente cercadas pela Serra do Mar. Esse fato vem sendo amenizado nos últimos anos, com a instalação de filtros e à fiscalização mais efetiva tanto do setor público quanto das próprias empresas [2].

## **2.2. Coleta e preparação das amostras**

As amostras de peixes analisadas foram adquiridas em feiras livres da cidade de Cubatão. Essas foram armazenadas em caixas térmicas, de maneira adequada para que permanecessem conservadas durante a viagem de volta a São Paulo. As amostras foram levadas ao laboratório, e os peixes foram armazenados em refrigeradores até a abertura.

No dia da abertura os peixes foram retirados do refrigerador e mantidos a temperatura ambiente para descongelar. Após o descongelamento iniciou-se o processo de identificação e separação das amostras por espécie. As espécies foram classificadas com a ajuda de um especialista do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO) e baseada na chave de identificação de Menezes & Figueiredo (1978) [11] e Menezes & Figueiredo (1980) [12].

Após a identificação e separação de cada grupo de amostras de acordo com a espécie, iniciou-se a abertura seqüencial das amostras de peixes. Primeiramente as amostras foram pesadas, tiveram seus comprimentos medidos com o auxílio de um suporte de madeira contendo uma régua - ictiômetro. A primeira medida, do comprimento total, foi feita até o final da cauda do animal e a segunda, do comprimento parcial, foi feita até a última vértebra da coluna.

Os peixes foram abertos com o auxílio de uma tesoura de aço inox. O músculo foi retirado com o auxílio de lâminas de bisturi cirúrgico e tesoura. As sobras dos peixes foram descartadas. As iniciais de cada espécie são respectivamente: C - Corvina, PM - Perna-de-Moça, P - Pescada, S - Sardinha, T - Tainha. A região de Cubatão foi identificada pelas letras CT.

Os músculos foram triturados em liquidificador da marca Arno adaptado com lâminas de titânio para evitar contaminação das amostras. Após a trituração, foram colocados em placas de Petri e deixados para secar a 45°C em estufa ventilada até peso constante. Após secagem as amostras foram novamente trituradas em liquidificador, homogeneizadas e transferidas para potes de plásticos devidamente identificados e armazenadas em geladeira. Todas as amostras foram pesadas antes e depois do processo de secagem para que fosse determinado a % de umidade das mesmas. Os valores de % de umidade foram: 77 ± 3% para Corvina, 78,6 ± 1,2% para Perna de Moça, 76 ± 4 % para Pescada, 70 ± 2 % para Sardinha e 74 ± 4 % para Tainha.

## **2.3. Determinação da concentração de elementos traço por AAN.**

### **2.3.1. Preparação dos padrões sintéticos**

A partir de soluções padrão de elementos adquiridas da *Spex Certiprep USA* foram preparadas soluções simples ou mistas. Pipetou-se 50µL de cada uma das soluções padrão codificadas (elementos) em tiras de papel-filtro *Whatman N°40* de dimensões 1,5 cm x 1,5 cm. Posteriormente estas tiras foram colocadas em invólucros de polietileno e selados. As massas utilizadas nos padrões pipetados foram as seguintes: As – 2,4 µg, Br – 4,8 µg, Co – 0,98 µg, Cr – 9,7 µg e Rb – 9,6 µg.

### **2.3.2. Preparação e Irradiação das amostras**

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

referência e padrões sintéticos foram separados e montados em suportes para a realização das contagens.

### **2.3.3. Espectrometria gama**

As medidas das atividades gama dos radioisótopos formados foram feitas usando um detector semicondutor de Ge hiperpuro da marca EG&G ORTEC, ligado a um microcomputador e sistema eletrônico associado. Foram feitas duas séries de contagens: a primeira, 7 dias após a irradiação e a segunda contagem, após 20 dias. O tempo de contagem foi de 3000 segundos para amostras e materiais de referência na 1ª contagem. Na 2ª contagem, foram usados os tempos de 30000s para materiais de referência, de 50000 segundos para as amostras e de cerca de 1200 segundos para os padrões pipetados em ambas as séries de contagens. A identificação dos radioisótopos formados foi feita pela meia-vida e energia dos raios gama. Na primeira contagem foram quantificados os radioisótopos  $^{76}\text{As}$  e  $^{82}\text{Br}$ . Na segunda contagem, os radioisótopos  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  e  $^{86}\text{Rb}$ . As concentrações dos elementos foram calculadas utilizando-se o método de análise por ativação - método comparativo.

### **2.3.4. Validação de metodologia de AAN**

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

## **2.4. Determinação de Hg total - (CV AAS)**

Para a determinação da concentração de mercúrio foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS), que requer um prévio processo de digestão das amostras. Para isto, foram pesados cerca de 0,3 a 0,5 g de cada uma das amostras e de materiais de referência, que serviram para validar a metodologia em termos de precisão e exatidão. Essa pesagem foi feita diretamente em frascos de Teflon com capacidade de 50 mL. A cada amostra pesada foram adicionados 8 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado e 4 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado, ambos P.A. da Merck, que foram deixados em repouso para reagir com as amostras durante toda a noite. No dia seguinte, os frascos foram colocados num bloco digestor em sistema fechado numa temperatura de 90°C durante três horas. Após esse processo, os frascos foram deixados esfriar a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  10% (m/v), para a estabilização do Hg. O volume do frasco foi completado até a marca de 50 mL com o uso de água deionizada Milli-Q.

A leitura das amostras foi feita no equipamento FIMS (Flow Injection Mercury System) da Perkin Elmer. Neste equipamento, os compostos de mercúrio são convertidos a íons  $\text{Hg}^{+2}$  com a mistura fortemente ácida de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Posteriormente, o  $\text{Hg}^{+2}$  é reduzido a  $\text{Hg}^0$  através de uso de cloreto estano ( $\text{SnCl}_2$ ). A redução é feita num sistema fechado, usando argônio como gás de arraste, que borbulha na solução [13].

Os átomos de mercúrio são transportados para a cela de absorção, que é colocada no percurso óptico do espectrômetro de absorção atômica. A quantidade de energia absorvida é proporcional a quantidade do elemento de interesse na amostra. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica.[14]

### **2.4.1. Validação de metodologia de CV AAS**

A validação da metodologia, em termos de precisão e exatidão, para a determinação de Hg é feita por meio da análise de materiais de referência (Dogfish Muscle e Dogfish liver, NRCC).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Resultados obtidos pela AAN

A análise dos materiais de referência pela técnica de AAN apresentou desvios padrões relativos de 3,8 a 10,1% e erros relativos de 0,5 a 10,7%, comprovando a precisão e exatidão da técnica, respectivamente.

As Tabelas 3.1 a 3.5 apresentam os resultados das concentrações dos elementos As, Br, Co, Cr, Rb para cada uma das espécies analisadas.

A concentração dos elementos foi obtida sempre em relação ao peso seco, pois as amostras estavam secas para análise por meio da técnica de AAN. Após a finalização dessas análises, os resultados em peso seco foram transformados em peso úmido, pois os valores limites da legislação sempre são expressos na base úmida.

#### Corvina

Com relação aos valores de concentração para os elementos analisados na espécie Corvina, observou-se que houve uma grande variação para todos os elementos analisados entre os indivíduos desta espécie (Tabela 3.1).

A média de concentração, em peso úmido, para o elemento Br foi de  $7,1 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $5,9 - 8,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A média de concentração para o Co foi de  $10,00 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $5,4 - 17,8 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Para o Rb, a média de concentração foi de  $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $0,5 - 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A média de concentração para As foi de  $1368 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $669 - 3330 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ), ultrapassando o limite da legislação. Analisando os resultados individualmente para As, observou-se que 10 dos 12 indivíduos apresentaram concentrações acima do limite permitido pela legislação da ANVISA para peixes e seus produtos, que é de  $1000 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ . [15] A média para o elemento Cr foi  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ . Analisando-se os resultados individualmente para o elemento Cr, somente um indivíduo ultrapassou o limite da ANVISA de  $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ . [15]

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

#### Perna de moça

Todas as concentrações dos elementos analisados entre os indivíduos desta espécie apresentaram grande variação (Tabela 3.2).

Analisando os resultados de As, somente um dos indivíduos ultrapassou o limite estabelecido pela ANVISA, para peixes e produtos de pesca ( $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Dos resultados para Cr, somente um indivíduo ultrapassou o limite da ANVISA de  $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os resultados para este elemento variaram de  $0,03$  a  $0,034 \text{ mg kg}^{-1}$ . As concentrações dos demais elementos variaram de: Br ( $4,6$  a  $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Co ( $3,9$  a  $12,7 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Rb ( $0,22$  a  $0,70 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

#### Pescada

Com relação aos valores de concentrações dos elementos analisados, observou-se que houve uma grande variação para todos os elementos analisados entre os indivíduos desta espécie (Tabela 3.3): Br ( $4,2$  a  $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Co ( $1,0$  a  $5,8 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Cr ( $0,02$  a  $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Rb ( $0,3$  a  $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Observando os resultados de As, verificou-se que houve uma grande variação de concentração e observou-se também que somente um dos 13 indivíduos ultrapassou os limites estabelecidos pela ANVISA para peixes e seus produtos de até  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Dos resultados para Cr, somente um indivíduo ultrapassou o limite da ANVISA de  $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ . [15]

#### Sardinha

Com relação aos valores das concentrações dos elementos analisados (Tabela 3.4), observou-se uma pequena variação para os elementos Br ( $3,6$  a  $4,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Rb ( $0,6$  a  $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ); e uma grande

variação para os demais elementos: Co (8,8 a 14,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), Cr (0,04 a 0,29  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Observou-se que todos os indivíduos apresentaram concentrações maiores que as permitidas pela ANVISA para o As e com variação de concentração muito grande entre os indivíduos. Para os resultados de Cr, 6 indivíduos ultrapassaram o limite da legislação (0,10  $\text{mg kg}^{-1}$ ) [15].

### Tainha

Todos os elementos analisados apresentaram grande variação em suas concentrações (Tabela 3.5): Br (2,0 a 6,7  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Co (12,4 a 21,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), Cr (0,04 a 0,11  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Somente o Rb apresentou uma variação não muito significativa (0,8 a 0,9  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Para o As verificou-se uma grande variação de concentração. Observou-se que 3 dos 5 indivíduos ultrapassaram o limite da legislação vigente no Brasil (ANVISA) (1,0  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Para o Cr, todos os indivíduos ultrapassaram os limites estabelecidos pela ANVISA (0,10  $\text{mg kg}^{-1}$ ). [15]

**Tabela 3.1. Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das análises da espécie Corvina de Cubatão (CCT) por AAN, em peso seco e úmido**

	As		Br		Co		Cr		Rb	
	( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )				( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )					
	Seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
CCT01	4951	1139	31,1	7,1	23,4	5,4	0,63	0,14	3,0	0,7
CCT02	6321	1454	32,6	7,5	69,0	15,9	0,18	0,04	3,6	0,8
CCT03	4459	1026	36,1	8,3	40,2	9,2	0,17	0,04	2,7	0,6
CCT04	7807	1796	32,6	7,5	77,2	17,8	0,24	0,05	2,3	0,5
CCT05	6206	1427	29,7	6,8	45,2	10,4	0,17	0,04	2,9	0,7
CCT06	3527	811	29,9	6,9	30,3	7,0	0,13	0,03	3,1	0,7
CCT07	14480	3330	27,6	6,4	52,1	12,0	n.d.		2,2	0,5
CCT08	5824	1339	31,6	7,3	30,8	7,1	0,13	0,03	2,4	0,6
CCT09	4451	1024	30,1	6,9	30,5	7,0	0,05	0,01	3,0	0,7
CCT10	4495	1034	25,6	5,9	47,2	10,9	0,05	0,01	3,3	0,8
CCT11	5941	1366	32,1	7,4	36,5	8,4	0,13	0,03	3,3	0,7
CCT12	2907	669	28,8	6,6	37,9	8,7	n.d.		2,9	0,7
Media	5947	1368	30,7	7,1	43,4	10,0	0,19	0,04	2,9	0,7
Desv. pad.	3002	691	2,7	0,6	16,2	3,7	0,16	0,04	0,4	0,1
Min.	2907	669	25,6	5,9	23,4	5,4	0,05	0,01	2,2	0,5
Max.	14480	3330	36,1	8,3	77,2	17,8	0,63	0,14	3,6	0,8
Limites (Brasil, 1998)		1000						0,10		

**Tabela 3.2. Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das análises da espécie Perna de Moça de Cubatão (PMCT) por AAN, em peso seco e úmido**

	As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Br		Co ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Cr		Rb	
	Seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
CCT01	4951	1139	31,1	7,1	23,4	5,4	0,63	0,14	3,0	0,7
CCT02	6321	1454	32,6	7,5	69,0	15,9	0,18	0,04	3,6	0,8
CCT03	4459	1026	36,1	8,3	40,2	9,2	0,17	0,04	2,7	0,6
CCT04	7807	1796	32,6	7,5	77,2	17,8	0,24	0,05	2,3	0,5
CCT05	6206	1427	29,7	6,8	45,2	10,4	0,17	0,04	2,9	0,7
CCT06	3527	811	29,9	6,9	30,3	7,0	0,13	0,03	3,1	0,7
CCT07	14480	3330	27,6	6,4	52,1	12,0	n.d.		2,2	0,5
CCT08	5824	1339	31,6	7,3	30,8	7,1	0,13	0,03	2,4	0,6
CCT09	4451	1024	30,1	6,9	30,5	7,0	0,05	0,01	3,0	0,7
CCT10	4495	1034	25,6	5,9	47,2	10,9	0,05	0,01	3,3	0,8
CCT11	5941	1366	32,1	7,4	36,5	8,4	0,13	0,03	3,3	0,7
CCT12	2907	669	28,8	6,6	37,9	8,7	n.d.		2,9	0,7
Media	5947	1368	30,7	7,1	43,4	10,0	0,19	0,04	2,9	0,7
Desv. pad.	3002	691	2,7	0,6	16,2	3,7	0,16	0,04	0,4	0,1
Min.	2907	669	25,6	5,9	23,4	5,4	0,05	0,01	2,2	0,5
Max.	14480	3330	36,1	8,3	77,2	17,8	0,63	0,14	3,6	0,8
Limites (Brasil, 1998)		1000						0,10		

**Tabela 3.3. Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das análises da espécie Pescada de Cubatão (PCT) por AAN, em peso seco e úmido**

	As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Br		Co ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Cr		Rb	
	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
PCT01	2684	644	25,5	6,1	20,6	4,9	1,33	0,32	1,6	0,4
PCT02	2209	530	21,2	5,1	n.d.		0,26	0,06	n.d.	
PCT03	4176	1002	17,4	4,2	8,1	2,0	0,07	0,02	1,9	0,5
PCT04	2903	697	17,8	4,3	11,6	2,8	0,28	0,07	2,4	0,6
PCT05	3311	795	25,7	6,2	8,8	2,1	0,11	0,03	1,3	0,3
PCT06	2505	601	39,5	9,5	7,3	1,7	0,24	0,06	2,8	0,7
PCT07	2151	516	28,6	6,9	22,0	5,3	0,14	0,03	2,2	0,5
PCT08	1972	473	27,7	6,6	24,0	5,8	0,25	0,06	1,6	0,4
PCT09	2607	626	25,0	6,0	21,2	5,1	0,13	0,03	1,8	0,4
PCT10	2340	562	24,9	6,0	21,0	5,0	0,16	0,04	2,2	0,5
PCT11	n.d.		28,5	6,8	4,3	1,0	n.d.		9,7	2,3
PCT12	2630	631	35,4	8,5	13,4	3,2	n.d.		n.d.	
PCT13	3111	747	26,8	6,4	11,9	2,8	0,15	0,04	n.d.	
Media	2716	652	26,5	6,3	14,5	3,5	0,28	0,07	2,7	0,7
Desv. pad.	604	145	6,1	1,5	6,9	1,6	0,35	0,09	2,5	0,6
Min.	1972	473	17,4	4,2	4,3	1,0	0,07	0,02	1,3	0,3
Max.	4176	1002	39,5	9,5	24,0	5,8	1,33	0,32	9,7	2,3
Limites (Brasil, 1998)		1000						0,10		



**Tabela 3.4. Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das análises da espécie Sardinha de Cubatão (SCT) por AAN, em peso seco e úmido**

	As		Br		Co		Cr		Rb	
	$(\mu\text{g kg}^{-1})$				$(\mu\text{g kg}^{-1})$					
	seco	úmido	seco	Úmido	seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
SCT01	4634	1390	16,3	4,9	38,7	11,6	0,98	0,29	2,6	0,8
SCT02	6849	2055	16,4	4,9	33,9	10,2	0,42	0,13	2,5	0,7
SCT03	5487	1646	14,5	4,4	35,0	10,5	0,34	0,10	3,7	1,1
SCT04	5230	1569	14,1	4,2	49,6	14,9	0,33	0,10	3,8	1,1
SCT05	4531	1359	12,1	3,6	31,9	9,6	0,33	0,10	3,4	1,0
SCT06	4585	1376	12,5	3,8	39,7	11,9	0,21	0,06	2,2	0,7
SCT07	5458	1637	12,6	3,8	32,2	9,7	0,24	0,07	2,0	0,6
SCT08	6392	1918	15,8	4,7	39,2	11,8	0,29	0,09	2,1	0,6
SCT09	6001	1800	14,5	4,4	42,2	12,7	0,19	0,06	2,7	0,8
SCT10	5441	1632	15,0	4,5	41,0	12,3	0,17	0,05	2,1	0,6
SCT11	6698	2009	13,1	3,9	38,0	11,4	0,12	0,04	2,2	0,7
SCT12	5198	1559	15,6	4,7	29,5	8,8	0,15	0,05	2,5	0,8
SCT13	5209	1563	15,4	4,6	42,0	12,6	0,18	0,05	3,5	1,1
SCT14	5854	1756	13,7	4,1	43,6	13,1	0,45	0,14	3,1	0,9
SCT15	7496	2249	14,9	4,5	40,2	12,1	0,19	0,06		
SCT16	5589	1677	13,9	4,2	43,8	13,1	0,19	0,06	2,8	0,9
Media	5666	1700	14,4	4,3	38,8	11,6	0,30	0,09	2,8	0,8
Desv. pad.	847	254	1,3	0,4	5,2	1,6	0,21	0,06	0,6	0,2
Min.	4531	1359	12,1	3,6	29,5	8,8	0,12	0,04	2,0	0,6
Max.	7496	2249	16,4	4,9	49,6	14,9	0,98	0,29	3,8	1,1
Limites (Brasil, 1998)		1000						0,10		

**Tabela 3.5. Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) das análises da espécie Tainha de Cubatão (TCT) por AAN, em peso seco e úmido**

	As		Br		Co		Cr		Rb	
	$(\mu\text{g kg}^{-1})$				$(\mu\text{g kg}^{-1})$					
	seco	úmido	seco	úmido	Seco	úmido	seco	úmido	seco	úmido
TCT01	4172	1085	7,8	2,0	47,7	12,4	0,41	0,11	n.d.	
TCT02	7086	1842	8,3	2,2	50,0	13,0	0,17	0,04	n.d.	
TCT03	1892	492	18,7	4,9	83,6	21,7	0,18	0,05	3,4	0,9
TCT04	3756	977	25,6	6,7	51,7	13,4	0,16	0,04	3,5	0,9
TCT05	4744	1233	19,3	5,0	83,9	21,8	0,28	0,07	3,3	0,8
Media	4330	1126	16	4,1	63,4	16,5	0,24	0,06	3,4	0,9
Desv. pad.	1875	488	8	2,0	18,7	4,8	0,11	0,03	0,1	0,04
Min.	1892	492	8	2,0	47,7	12,4	0,16	0,04	3,3	0,8
Max.	7086	1842	26	6,7	83,9	21,8	0,41	0,11	3,5	0,9
Limites (Brasil, 1998)		1000						0,10		

### 3.2 Resultados obtidos para Hg total por CV AAS

Os resultados para Hg total nos materiais de referência apresentaram desvios 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 de CV AAS, respectivamente.

A Tabela 3.6 apresenta os resultados em peso seco, peso úmido, valores médios, mediana, desvio padrão da média, valores mínimos e máximos para Hg total, para todas as espécies analisadas.

Os resultados apresentaram uma grande variação de concentração entre os indivíduos da mesma espécie e entre as espécies analisadas. Dentre as espécies analisadas, a Corvina 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 a 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  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).

Os resultados foram confrontados com os limites estabelecidos 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, sempre considerando o peso úmido das espécies. Verificou-se que nenhuma das espécies predadoras (Corvina, Perna de Moça e Pescada) nem as espécies não predadoras (Sardinha e Tainha), excederam os limites da legislação brasileira para Hg [15].

A partir dessa comparação, verificou-se que as espécies analisadas estão próprias para o consumo humano, não oferecendo risco imediato a saúde com relação ao Hg.

**Tabela 3.6. Resultados de Hg total ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) por CV AAS, peso seco e úmido, para as espécies de Cubatão**

Hg total														
especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	umido	especie	seco	úmido
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, PMCT – Perna de Moça, PCT – Pescada, SCT – Sardinha, TCT – Tainha

## 4. CONCLUSÕES

O presente estudo analisou pescados disponíveis comercialmente e mais consumidos pela população de Cubatão, em relação aos constituintes nutricionais e toxicológicos. O método de AAN permitiu determinar as concentrações dos elementos As, Br, Co, Cr e Rb com exatidão e precisão adequada, conforme confirmado pela análise dos materiais de referência utilizados. O mesmo foi observado para a técnica de CV AAS para a determinação de Hg total.

Em relação aos teores de As, concluiu-se que as espécies Corvina, Sardinha e Tainha apresentaram valores médios de concentrações que excederam o limite estabelecido pela ANVISA de  $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Com relação ao contaminante Hg, todas as espécies predadoras (Corvina, Perna de Moça e Pescada) e não predadoras (Sardinha e Tainha) não ultrapassaram os limites preconizados pela ANVISA de  $500 \text{mg kg}^{-1}$  (não predadoras) e de  $1000 \text{mg kg}^{-1}$  (predadoras). Em relação aos demais elementos analisados, não há limites na legislação.

Os resultados obtidos no presente estudo sugerem que a espécie Corvina pode ser usada como bioindicador, pois acumula metais e permanece no estuário até a idade adulta, indicando assim as condições da região onde vive.

## 5. REFERENCIAS

1. S.C. Nascimento, R. Hypolito, A.A. Ribeiro. “Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica”. *Engenharia Sanitária Ambiental*, **11 (3)**, pp 196-202 (2006).
2. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico Ambiental, “*Relatório de Qualidade das Águas Litorâneas do Estado de São Paulo - Balneabilidade das Praias*”, São Paulo, 72p (2003).
3. T.M. Tavares, F.M. Carvalho. “Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano”. *Química Nova*, **15(2)**, pp 147-154 (1992).
4. Corteci, G. *Geologia e saúde*. Tradutor Wilson Scarpelli. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/artigoind.htm>>. Acesso em: 18 mar. 2009.
5. I.B. Oliveira. Desenvolvimento de cristal semicondutor de brometo de tálio para aplicações como detector de radiação e fotodetector. *Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear*, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 114p (2006).
6. V. M. F. C Viana. Estudo hidrogeoquímico das veredas do rio do Formoso no município de Buritizeiro, Minas Gerais. *Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do título de Mestre em Geologia*, Minas gerais, 107p (2006).
7. A. M. S. Pereira, A. B. Daher, A.L. Fonseca. *Memento terapêutico* - Ministério da Saúde, Fundação Oswaldo Cruz. – Brasília, 302 p (2006).
8. A.S. Ramos, Z.C. Castilhos, A.P.C. Rodrigues. Determinação de teores de mercúrio em corvinas jovens da Baía da Ribeira – RJ. *Comunicação Técnica elaborada para 18ª semana Acadêmica-química limpa- UFF*, Rio de Janeiro, 9p (2004)
9. I.C. Morales--Aizpurúa, A. Tenuta-Filho, A.M. Sakuma, O. Zenebom. “Mercúrio total em cação comercializado em São Paulo”. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, **19(3)**, pp 429-432 (1999).

10. WHO - World Health Organization. International Programme on Chemical Safety. *Environmental health criteria for methylmercury*, Geneve, **1001**, 144p (1990).
11. N.A. Menezes & J.L. Figueiredo. *Manual de peixes marinhos do Sudeste do Brasil*, Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 88 p (1978).
12. N.A. Menezes & J.L. Figueiredo. *Manual de peixes marinhos do Sudeste do Brasil*, Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 90 p (1980).
13. J.F. Krug, J.A. Nobrega, P.V. Oliveira. *Espectrometria de Absorção Atômica. Parte 1- Fundamentos e atomização com chama*, 40p (2004).
14. N. Baccan. *Introdução à espectrometria de absorção atômica - Unicamp*, Campinas (1994).
15. Brasil. Portaria nº 695 de 1998 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 mar.1998. Seção 1, nº 60-E, p.5-6.