

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM ROBALO (*Centropomus sp.*) E PESCADA (*Cynoscion leiarchus*) CONSUMIDOS NA CIDADE DE SÃO PAULO POR ANÁLISE POR ATIVACÃO COM NÊUTRONS

Karen C. Fabiano¹, Edson G. Moreira¹ e Marina B.A. Vasconcellos¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP
karen.fabiano@usp.br
emoreira@ipen.br
mbvascon@ipen.br

RESUMO

O consumo de peixes no Brasil ainda é pouco expressivo em algumas regiões, porém, nos últimos anos, tem-se observado uma mudança no perfil nutricional da população brasileira tendendo para o consumo de pescado por ser considerado um alimento nutritivo, fonte de proteína, ácidos graxos poliinsaturados, vitaminas e minerais. Assim, o controle da qualidade do pescado por parte das autoridades sanitárias brasileiras tende a se intensificar, preocupando-se com a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos com teores considerados acima dos limites permitidos para consumo. Dentro deste contexto, o Laboratório de Ativação com Nêutrons do IPEN-CNEN/SP tem participado de projeto de cooperação técnica da Agência Internacional de Energia Atômica voltado para a América Latina (IAEA ARCAL CIII) visando à garantia da qualidade alimentar por biomonitoramento de contaminantes em moluscos e peixes. Nesta etapa do projeto, o objetivo foi utilizar a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) para avaliar os teores de elementos essenciais e tóxicos em amostras de pescada (*Cynoscion leiarchus*) e robalo (*Centropomus sp.*) que são uns dos peixes mais consumidos na cidade de São Paulo. Dez espécimes de pescada e de robalo foram adquiridos na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP), principal centro de abastecimento à população da região metropolitana de São Paulo. Depois de eviscerado e limpo, o tecido comestível foi liofilizado, moído e peneirado. Os elementos foram determinados através da utilização de espectrômetro de germânio hiperpuro após irradiação no reator nuclear de pesquisa IEA –R1.

1. INTRODUÇÃO

O brasileiro consome em média 11 kg de pescado por ano, segundo o Ministério da Pesca e Aquicultura, sendo que a recomendação da Organização Mundial da Saúde [1] é de no mínimo 12 kg de pescado por habitante por ano, entretanto o consumo cresce a cada ano. No mundo, a média é de mais de 15 kg por habitante por ano, o que torna o peixe a fonte de proteína animal mais consumida [2].

O consumo de pescado é importante devido ao fato do mesmo ser considerado um alimento altamente saudável sendo fonte de proteína (aminoácidos); ácidos graxos poliinsaturados como o ácido eicosapentaenóico (EPA) e o ácido docosaexaenóico (DHA) e micronutrientes, como vitaminas e minerais. O consumo de peixe auxilia na prevenção da doença cardíaca coronariana, e por ser rico em DHA, auxilia no desenvolvimento do cérebro e do sistema nervoso em seus estágios iniciais [3].

Por estes motivos, o controle da qualidade dos pescados pelas autoridades sanitárias brasileiras aumentou nos últimos anos, já que o pescado pode ser o causador de problemas de saúde como os causados por endoparasitos, biotoxinas, poluentes químicos orgânicos e elementos químicos tóxicos. Alguns contaminantes podem causar uma pequena e passageira intoxicação alimentar, enquanto outras substâncias (como as biotoxinas) podem provocar problemas neurológicos graves[4]. Há também preocupação com a presença de contaminantes inorgânicos com teores considerados acima dos limites permitidos para consumo. Em geral, a ocorrência de inúmeros compostos inorgânicos e orgânicos contendo elementos potencialmente tóxicos está relacionada à contaminação e poluição dos ambientes aquáticos, podendo levar a concentrações anormais de elementos, considerados acima dos limites permitidos para o consumo humano [5].

Dentro deste contexto, o Laboratório de Ativação com Nêutrons do IPEN-CNEN/SP tem participado de projeto de cooperação técnica da Agência Internacional de Energia Atômica, IAEA, voltado ao desenvolvimento da América Latina e Caribe na área de monitoramento ambiental e segurança alimentar utilizando a análise de pescado e moluscos [6]. Esse projeto tem por objetivo avaliar a concentração de elementos essenciais e tóxicos em amostras de peixes mais consumidas na cidade de São Paulo.

As espécies envolvidas no projeto são: anchova, corvina, pescada branca, robalo, salmão, sardinha e tainha. Sendo que nesse trabalho foram analisadas a pescada (*Cynoscion leiarchus* (Cuvier,1830)) e robalo (*Centropomus sp.*) utilizando-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA).

A pescada chega, em média, aos 35 cm de comprimento e pesa, no máximo, 2,0 kg. É encontrada na parte oeste do Atlântico indo do Panamá até Santos no Brasil. Seu habitat é principalmente sobre fundos de lama e areia nos estuários dos rios cerca de 25 cm de profundidade [7] e alimentam-se principalmente de caranguejos (CHAVES e col., 2003 - 8). Na Figura 1 é apresentada a distribuição geográfica da região nativa da pescada.



Figura 1: Distribuição geográfica da região nativa da pescada (*Cynoscion leiarchus*)[7]

O robalo encontrado na costa brasileira pertence ao gênero *Centropomus* e há cinco espécies: *C. undecimalis*, *C. parallelus*, *C. ensiferus*, *C. pectinatuse* *C. mexicanus*; como o nome científico da espécie não foi informado na coleta, neste trabalho, o mesmo é mencionado como *Centropomus sp.*, pois dessa forma abrange todas as espécies. Os peixes deste gênero ocorrem somente nos oceanos Atlântico e Pacífico das Américas, nos trópicos e sub-tropicais [9] e alimentam-se principalmente de peixes e crustáceos.[10] Na Figura 2 é apresentada a distribuição geográfica da região nativa do robalo.



FIGURA 2: Distribuição geográfica da região nativa robalo (*Centropomus sp.*)

Até esta etapa do trabalho foram determinadas as concentrações de As, Br, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Se e Zn em 10 espécimes de pescada branca (*Cynoscion leiarchus*) e robalo (*Dicentrarchus labrax*) utilizando-se a técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Obtenção e Pré-tratamento das amostras

As amostras de pescada branca (*Cynoscion leiarchus*) e robalo (*Centropomus sp.*) foram obtidas através da Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP). Este centro comercial é considerado o maior centro de distribuição de gêneros alimentícios da América Latina, sendo o entreposto terminal de São Paulo da CEAGESP um ponto de referência na venda de pescados. Segundo a transportadora de fornecimento dos pescados ao CEAGESP as amostras de pescada branca e robalo possuem duas procedências. Dos espécimes de pescada 1 ao 6 a procedência é Itajaí em Santa Catarina e dos 7 ao 10 Rio Grande no Rio Grande do Sul, já a procedência dos espécimes de robalo 1 ao 6 é Natal no Rio Grande do Norte e dos 7 ao 10 é São Luiz no Maranhão.

Após a coleta, as amostras foram lavadas com água destilada e limpas. As vísceras foram separadas da parte comestível com uma faca de cerâmica para que não houvesse

contaminação. A parte comestível foi triturada com o auxílio de faca de cerâmica, armazenada em frascos plásticos e congelada para a liofilização.

2.2. Preparo das amostras

Para a realização do método de INAA as amostras devem estar preferencialmente secas, para isso foi utilizado o método de liofilização, porque o risco de volatilização de elementos é menor. As amostras foram liofilizadas à aproximadamente $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $49\text{ }\mu\text{bar}$ sendo pesadas antes e depois da liofilização para o cálculo do teor de umidade.

Após o processo de liofilização, a amostra foi moída num liquidificador com lâmina de titânio para que não houvesse contaminação e peneiradas em peneiras de plástico comum de uso doméstico para garantir maior homogeneidade da amostra.

2.3. Determinação de elementos por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

O método utilizado neste trabalho foi o de INAA para a determinação de As, Br, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Se e Zn nas amostras de pescada e robalo. Para isso, sub-amostras foram irradiadas juntamente com padrões elementares de interesse e com materiais de referência certificados (MRC) para validação do método utilizado.

2.4. Calibração dos pipetadores automáticos

Os pipetadores calibrados foram os de $10 - 100\text{ }\mu\text{L}$, $20 - 200\text{ }\mu\text{L}$, $100 - 1000\text{ }\mu\text{L}$ e $1 - 10\text{ mL}$ para os volumes necessários na preparação de padrão. O procedimento de calibração foi o mesmo para todos os volumes no qual foi pesada em balança analítica (Shimadzu AEM-5200) a massa de um pesa filtro (procedimento de tara), que foi descontada dos volumes posteriormente. Depois foi pipetado o volume a ser calibrado com água Milli-Q e esse volume foi despejado no pesa filtro e pesado, esse valor foi descontado com a massa do pesa filtro para obter a massa real de água. Esse procedimento foi repetido dez vezes para todos os volumes desejados. O valor da massa de água encontrado foi dividido por um fator de conversão massa-volume, em dada temperatura ambiente do dia. Dessa forma determinou-se o volume efetivamente pipetado com maior exatidão.

2.5. Preparo de amostras e padrões elementares

Foram pesadas em balança analítica (Shimadzu AEM-5200) sub-amostras de 200 mg do peixe e de 150 mg dos materiais de referência, apresentados na Tabela 1 em invólucros de polietileno lavados com HNO_3 diluído e água ultra pura (Milli-Q).

Tabela 1: MRCs utilizados na determinação por INAA.

MRC	Nome original do MRC em inglês	Código
Tecido de mexilhão	Mussel tissue (trace elements and methylmercury)	NIST SRM 2976
Tecido de ostra	Oyster tissue	NIST SRM 1566b
Músculo de cação	Dogfish muscle certified reference material for trace metals	NRCC DORM-2

Os padrões elementares foram preparados pipetando-se alíquotas de soluções padrão certificadas em tiras de papel de filtro Whatman nº40, utilizando-se pipetadores automáticos, com volume nominal previamente verificado. Em alguns casos, as soluções foram diluídas antes de serem pipetadas. Após secagem à temperatura ambiente e em capela de fluxo laminar, as tiras de papel de filtro foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno, de modo a se obter a mesma geometria dos invólucros das amostras.

2.5. Irradiação e medição das radiações induzidas

As sub-amostras, o material de referência e os padrões elementares foram envoltos em folhas de alumínio. O conjunto formado pelas sub-amostras, o material de referência e os padrões sintéticos foram colocados em recipiente também de alumínio chamado “coelho” que foi irradiado por 8 horas, sob fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN – CNEN/SP.

As medições foram realizadas em detector semicondutor de germânio hiperpuro modelo Canberra GC2018 HPGe, acoplado a um analisador multicanal Canberra DAS-1000. Os espectros de raios gama foram coletados e processados utilizando-se o programa Genie 2000, versão 3.1 (Canberra).

Após sete dias de decaimento foi feita medição das atividades gama induzidas dos radionuclídeos ^{24}Na , ^{42}K , ^{76}As e ^{82}Br , por um período de 5400 segundos, enquanto que a medição dos radionuclídeos ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{86}Rb , ^{60}Co , ^{75}Se e ^{134}Cs foi feita por período de 36000 segundos após 20 dias de decaimento.

Paralelamente, foi feito o cálculo de incerteza na massa dos padrões elementares. A incerteza do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento associado ao valor da grandeza a ser medida. A recomendação da norma ISO GUM consiste em dividirmos os componentes de incerteza em dois tipos, denominados "A" e "B", a incerteza do Tipo A é a incerteza da repetibilidade de um processo e depende de uma sequência de observações sob as mesmas condições de um evento, já a incerteza Tipo B remete a informações prévias de medição, especificações do fabricante, etc.

A incerteza nas massas dos padrões depende dos valores de concentração nos certificados, do volume de solução pipetada em papel de filtro e a diferença na temperatura do laboratório no momento da calibração.

Na Tabela 2 têm-se os radionuclídeos medidos, bem como seus tempos de meia-vida, energias dos fótons utilizados na análise [11]. Além disso são informadas as massas dos padrões com as respectivas incertezas.

Tabela 2. Radionuclídeos, energias de raios gama, meias vidas e massa dos padrões^a

Radionuclídeo	Energia de raios gama, keV	Meia vida	Massa do padrão pipetado (µg)
76As	559,1	26,32 horas	2,453 ± 0,076
82Br	776,52	35,3 horas	1,219 ± 0,038
60Co	1173,24	5,27 anos	1,219 ± 0,038
134Cs	795,85	2,06 anos	0,1226 ± 0,0016
59Fe	1099,25	44,5 dias	499,4 ± 2,0
42K	1524,58	12,36 horas	1497,4 ± 5,0
24Na	1368,55	14,96 horas	498 ± 2,0
86Rb	1076,6	18,66 dias	9,71 ± 0,34
75Se	264,66	119,77 dias	2,452 ± 0,038
65Zn	1115,55	243,9 dias	24,52 ± 0,31

^aincertezas são incertezas expandidas, $k = 2$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise dos materiais de referência

A validação do método de INAA foi feita a partir da análise dos MRCs NRCC DORM-2, NIST SRM 2976 e NIST SRM 1566b calculando o escore z . Na Tabela 3 é apresentado o valor médio experimental (com o desvio padrão para $n=2$ com o valor do certificado abaixo). O escore z para cada material de referência foi calculado de acordo com a Equação 1 abaixo e é apresentado nas Figuras 3, 4 e 5.

$$z = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sigma} \quad (1)$$

Onde X_{lab} é a concentração obtida pelo laboratório, X_{ref} é o valor certificado da concentração e σ é o intervalo de variação alvo.

Neste estudo, a equação modificada de Horwitz foi utilizada para se estimar o desvio padrão de reprodutibilidade do método (S_R) que foi utilizado como intervalo de variação alvo, de acordo com a Equação 2 [12-14].

$$S_R = \begin{cases} 0,22 c & \text{se } c < 1,2 \times 10^{-7} \\ 0,02 c^{0,895} & \text{se } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \\ 0,01 c^{0,5} & \text{se } c > 0,138 \end{cases} \quad (2)$$

Onde a concentração c é expressa em g/g.

Tabela 3. Concentrações dos elementos, em mg/kg, nos MRCs NRCC DORM-2, NIST SRM 2976 e NIST SRM 1566b.

Elementos	NRCC DORM-2	NIST SRM 2976	NIST SRM 1566b
As	16 ± 0,63 (18 ± 1,1)	13,1 ± 3,7 (13,3 ± 1,8)	7,63 ± 0,0014 (7,65 ± 0,65)
Br	27 ± 1,5 ---	239 ± 45 ---	50 ± 1,2 ---
Co	0,185 ± 0,020 (0,182 ± 0,031)	0,72 ± 0,037 ---	0,35 ± 0,010 ---
Cs	0,23 ± 0,01 ---	N.D. ---	N.D. ---
Fe	137 ± 24 ---	148 ± 2,3 (171 ± 4,9)	198,6 ± 8,8 (205,8 ± 6,8)
K (%)	1,25 ± 0,11 ---	0,522 ± 0,738 ---	0,623 ± 0,051 (0,652 ± 0,009)
Na (%)	0,39 ± 0,044 ---	2,87 ± 0,633 ---	0,3056 ± 0,0036 (0,3297 ± 0,0053)
Rb	5,01 ± 0,55 ---	2,1 ± 2,4 ---	2,87 ± 0,27 (3,26 ± 0,15)
Se	1,38 ± 0,080 (1,40 ± 0,090)	1,8 ± 0,092 ---	1,83 ± 0,10 (2,06 ± 0,15)
Zn	24,5 ± 2,3 (25,6 ± 2,3)	159 ± 10 (137 ± 13)	1468 ± 69 (1424 ± 46)

N.D. - Não detectado.

*Média ± desvio padrão calculado com $n = 2$, valores certificados em parêntesis.

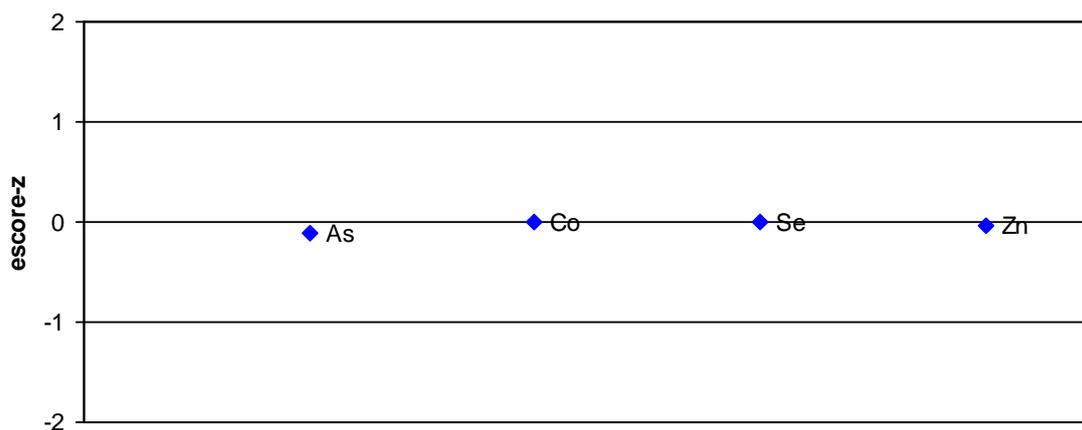


Figura 3: Escore-z para NRCC DORM-2

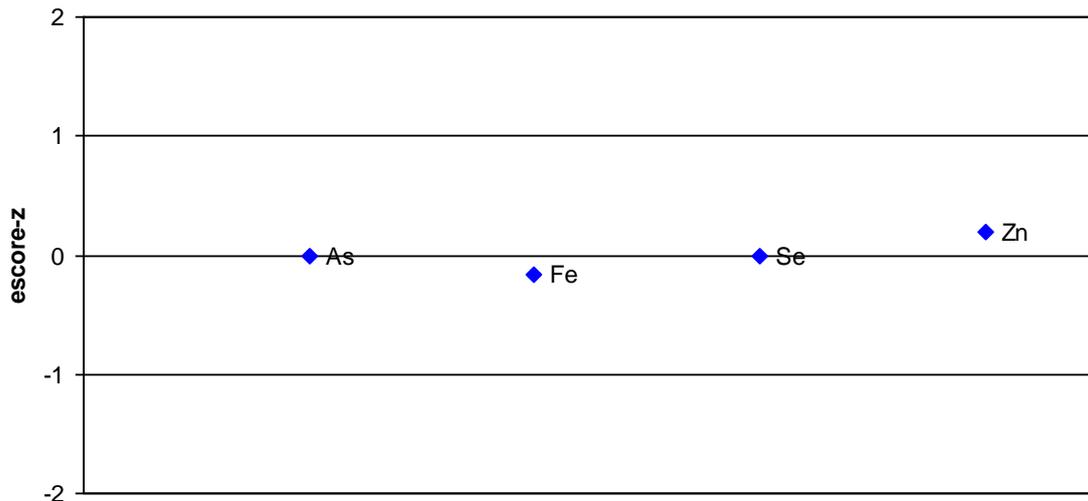


Figura 2: Escore-z para NIST SRM 2976

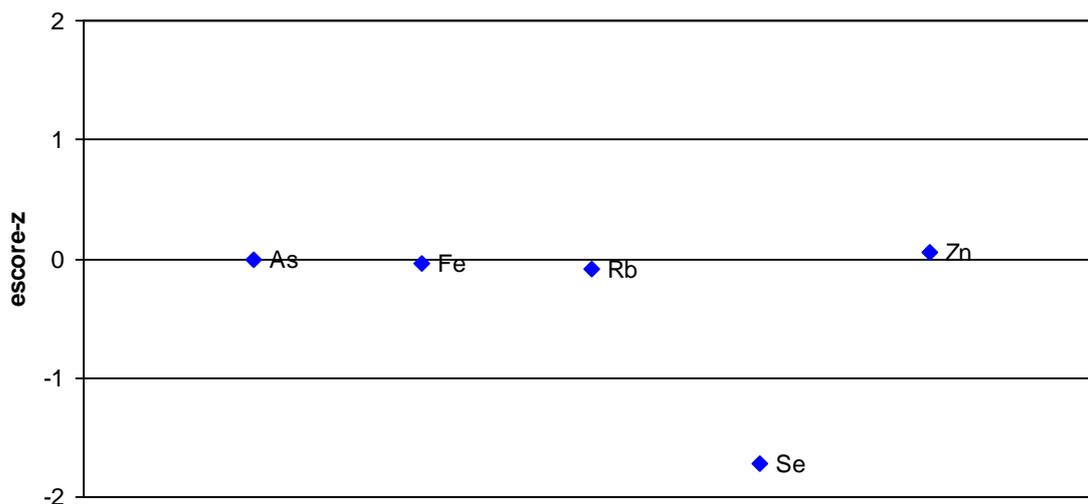


Figura 3: Escore-z para NIST SRM 1566b

Somente os elementos Br e Cs não apresentam valores certificados nos materiais de referência, permitindo a comparação dos resultados. Foi observado que os valores de escore z estão dentro do intervalo $-2 < z < 2$ indicando que o método de INAA utilizado é adequado para a determinação desses elementos em peixe. O único elemento que ficou um pouco fora da média dos outros valores de escore-z para o NIST SRM 1566b é o Se, mas ainda assim está dentro do limite aceitável.

3.3 Resultados obtidos para a pescada (*Cynoscion leiarchus*) e o robalo (*Centropomus sp.*)

A determinação da concentração dos elementos foi realizada em 10 espécimes de pescada e de robalo pelo método comparativo de INAA. Em seguida foi calculada a concentração em peso seco levando em consideração a porcentagem residual de água determinada pela análise na balança determinadora de umidade MB 45 (OHAUS). Os valores corrigidos encontram-se nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Concentrações de elementos em mg/kg, em peso seco, obtidos para dez espécimes de pescada por INAA.

Amostra	As	Br	Co	Cs	Fe	K*	Na*	Rb	Se	Zn
P1	4,6	26,9	0,025	0,045	12,1	12,9	3,9	2,3	1,6	13,2
P2	4	26,8	0,039	0,041	15,6	13,1	3,8	2,4	1,6	13,1
P3	4,4	38,3	0,022	0,05	9,6	15,6	5,4	2,8	2,0	14,6
P4	4,9	26,0	0,041	0,052	14,7	13,8	3,9	2,3	1,4	13,0
P5	4,9	21,1	0,032	0,039	9,9	10,6	3,0	1,8	1,2	12,4
P6	4,3	26,1	0,03	0,043	10,2	14,2	3,8	2,2	1,5	12,0
P7	3,7	31,8	0,053	0,044	12,6	11,1	5,0	2,1	1,8	18,7
P8	4,3	23,3	0,041	0,036	9,8	10,4	3,5	1,8	1,4	15,5
P9	3,7	33,1	0,037	0,036	11,4	9,9	5,0	2,0	1,9	16,7
P10	3,5	25,0	0,036	0,043	7,0	9,7	3,7	2,1	1,7	15,6
MÉDIA	4,2	27,8	0,036	0,043	11,3	12,1	4,1	2,2	1,6	14,5
D.P.	0,51	5,11	0,009	0,0055	2,56	2,06	0,78	0,29	0,24	2,13
D.P.R., %	12	18	25	13	23	17	19	13	15	15

* concentração em g/kg

Tabela 5: Concentração de elementos em mg/kg, em peso seco, obtidos para dez espécimes de robalo por INAA.

Amostra	As	Br	Co	Cs	Fe	K*	Na*	Rb	Se	Zn
R1	0,86	25,5	0,035	0,041	5,5	15,2	2,9	3,7	0,79	21
R2	0,63	29,2	0,046	0,052	5,8	17,9	3,2	4	0,85	21,5
R3	0,8	26,6	0,023	0,058	5,4	15,4	3,1	3,9	0,78	23,3
R4	0,41	34,2	0,028	0,075	9,4	16,7	3,4	3,7	1,4	18,2
R5	0,51	26,4	0,061	0,038	6,2	16,2	2,9	0,35	1,4	15,7
R6	0,84	25,8	0,045	0,039	5,9	15,1	2,9	0,41	0,7	21,1
R7	0,09	17,7	0,027	0,016	6,9	13,9	14,9	6,79	1,1	17,9
R8	0,27	18,2	0,027	0,014	7,8	15,9	14	0,84	1,4	16,4
R9	2,6	31,4	0,036	0,1	5	13,8	15,7	0,31	2,7	15,4
R10	1,3	28,4	0,016	0,016	10	15,8	2,6	3,4	2,5	16,7
MÉDIA	0,83	26,3	0,034	0,045	6,8	15,6	6,6	2,7	1,4	18,7
D.P.	0,71	5,2	0,013	0,028	1,7	1,2	5,8	2,2	0,71	2,8
D.P.R., %	86	20	39	62	26	7,9	88	79	52	15

* concentração em g/kg

Ao analisar as tabelas acima percebe-se que os valores de D.P.R % estão muito elevados principalmente para o robalo. Isso pode ocorrer devido a mobilidade dos peixes, assim alguns indivíduos podem ter sido expostos a determinados elementos e outros não. Outro fator a ser

considerado é a diferença na origem desse peixe, pois como vieram de habitats diferentes, a concentração dos elementos, tanto do ambiente quanto dos alimentos, pode variar.

A partir da perda de água durante o processo de liofilização, que foi cerca de 73 % para a pescada e 79 % para robalo, calculou-se a concentração dos elementos em peso úmido a partir da concentração em peso seco, tornando-se possível a comparação com a legislação brasileira [15], australiana [16] e com o CODEX Alimentarius, que é um ponto de referência internacional [17], apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Concentração em mg/kg, em peso úmido, obtidos para 10 espécimes de pescada e robalo.

Elemento	Pescada ^a	Robalo ^a	Legislação Brasileira [15]	CODEX [17]	Legislação Australiana [16]
As	1,1 ± 0,12	0,18 ± 0,17	1,0	0,1	2,0
Br	7,3 ± 1,6	5,6 ± 1,0	-	-	-
Co	0,010 ± 0,0034	0,0072 ± 0,0025	-	-	-
Cs	0,011 ± 0,0018	0,0094 ± 0,0062	-	-	-
Fe	3,0 ± 0,70	1,4 ± 0,40	-	-	-
K*	3,16 ± 0,43	3,28 ± 0,28	-	-	-
Na*	1,1 ± 0,26	1,47 ± 1,4	-	-	3,4
Rb	0,57 ± 0,10	0,37 ± 0,34	-	-	-
Se	0,43 ± 0,11	0,30 ± 0,18	0,3	-	1,1
Zn	3,9 ± 1,1	4,0 ± 0,61	50	-	5,5

* concentração em g/kg;

^a média ± desvio padrão para $n= 10$

O Na e o Zn encontram-se dentro das legislações, porém só foi encontrado limite de Na na legislação australiana. A concentração determinada de Zn neste trabalho está bem inferior da recomendação da legislação brasileira (50 mg/kg) e um pouco abaixo da recomendação australiana (5,5 mg/kg) pois a concentração encontrada na pescada foi de 3,9 mg/kg, no robalo foi de 4,0 mg/kg.

Para o Se, se comparado com a legislação australiana (1,1 mg/kg), todos os peixes estão abaixo do recomendado já que a pescada analisada possui 0,43 mg/kg e o robalo 0,30 mg/kg de Se. Entretanto a legislação brasileira recomenda que o valor máximo de Se deve ser 0,3 mg/kg, dessa forma o robalo está no limiar da legislação e a pescada está um pouco acima. Segundo o documento da legislação australiana o Se possui funções importante no nosso organismo como a regulação no hormônio da tireóide, metabolismo energético e resposta imune, porém em grandes concentrações pode se tornar tóxico podendo causar fragilidade e perda de unhas e cabelo, distúrbios gastro intestinais, anormalidades no sistema nervoso, etc., mas essa legislação afirma que concentrações um pouco acima, como nesse caso, não são consideradas um risco à saúde humana [16].

Para a discussão dos resultados para o As foi feita uma comparação da concentração permitida pelas legislações para todos os espécimes de pescada e robalo como mostra a Figura 6.

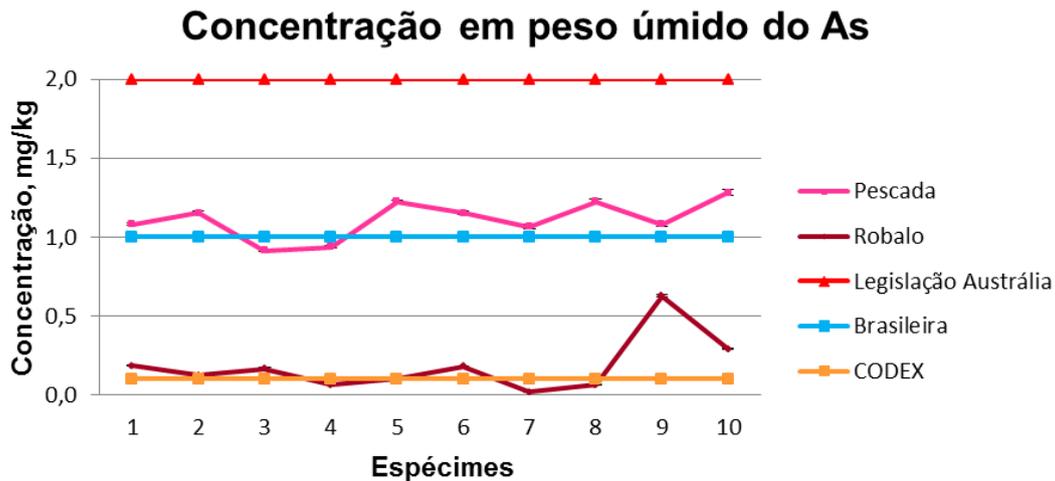


Figura 6: Concentração de As peso úmido, em mg/kg, para todas as espécimes pescada e robalo comparadas com as legislações.

Nota-se da Figura 6 que tanto a pescada quanto o robalo estão abaixo da legislação australiana para As (2,0 mg/kg). Quando comparamos com a legislação brasileira o robalo está abaixo do permitido, porém somente as pescadas 3 e 4 estão dentro do aceitável sendo que o restante está acima. A última comparação é em relação ao CODEX Alimentarius no qual todas as espécimes de pescado estão acima de 0,1 mg/kg, já o robalo, com exceção das espécimes 9 e 10 que ficaram acima do limite permitido, as demais espécimes ficaram bem próximas do valor estipulado.

O acúmulo de metais, como o As, em peixes ocorre essencialmente pela ingestão de materiais particulados suspensos na água, ingestão de alimento e pela troca iônica de metais dissolvidos através da membrana lipofílica.[18]

O As possui uma química complexa, principalmente em ambientes marinhos, onde mais de 50 tipos de compostos de As ocorrem naturalmente. Em peixes e frutos do mar o As é bioacumulado e está presente na maior parte como arsenobetaína que não é considerado tóxico para o ser humano. Outro composto orgânico muito presente, principalmente em peixes com mais gorduras, é o arsenolípido. A forma inorgânica do As, que é tóxica, também é encontrada em pescados, porém em quantidades muito pequenas.[19]

Neste trabalho foi analisado a quantidade total de As, por isso alguns valores podem estar acima dos valores permitidos nas legislações, pois legislações como a australiana e o CODEX Alimentarius são baseados em concentrações de As inorgânico, já a legislação brasileira determina o limite de As total sem especificar em orgânico ou inorgânico. Dessa forma não é possível afirmar se o fato de algum peixe, como a pescada, estar acima do limite permitido é prejudicial a saúde ou não.

4. CONCLUSÃO

A análise do material de referência certificado mostrou que o método de INAA é adequado e produz resultados com exatidão aceitável para o tipo de estudo em andamento, pois os valores calculados de escore-z estão numa faixa aceitável para todos os elementos.

Através da comparação das concentrações de Na, Se e Zn encontradas nos pescados, apesar da pescada e do robalo estarem um pouco acima do permitido para o Se, pode-se dizer que os peixes não apresentam risco a saúde humana.

Com relação ao As, o robalo apresenta os menores valores, porém alguns espécimes ficam acima do limite do CODEX. A pescada só está dentro do limite da legislação australiana e, somente nos espécimes 3 e 4, da brasileira, entretanto não é possível afirmar se a pescada representa um maior risco do que o robalo, pois a maior parte do As encontrados em peixes está na forma orgânica, que não gera risco à saúde humana e neste trabalho foi analisado a concentração total de As, assim precisaríamos de algum tipo de análise que determinasse As orgânico e inorgânico separadamente.

Em etapas subsequentes pretende-se dar continuidade com as pesquisas relacionadas ao As e iniciar a análise de outros elementos tais como cádmio, mercúrio e chumbo em corvina e nas outras espécies de pescado.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro em projetos de pesquisa, e ao programa PIBIC/CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

REFERÊNCIAS

1. “Ministério da Saúde incentiva consumo de peixe.” <http://portalsaude.saude.gov.br/portalsaude/noticia/2264/162/ministerio-da-saude-incentiva-consumo-de-peixe.html> (2011).
2. “Pesquisa do MPA contribui para levar mais pescados para as escolas públicas.” <http://www.mpa.gov.br/index.php/imprensa/noticias/1632-pesquisa-do-mpa-contribui-para-levar-mais-pescado-as-escolas-publicas> (2013).
3. “Algunos problemas de la Pesca y la Acuicultura.” <http://www.fao.org/docrep/013/i1820s/i1820s02.pdf> (2010)
4. “A importância do manejo higiênico-sanitário na qualidade do pescado” <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/a-importancia-do-manejo-higienico-sanitario-na-qualidade-do-pescado/#> (2009).
5. L. D. Hylander, F. N. Pinto, J. R. D.; Guimarães, M. Meili, L. J Oliveira; E. Castro e Silva, “Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil: influence of season and water parameters.”, *Sci. Total Environ.* **261**, pp. 9-20 (2000).
6. IAEA, Internacional Atomic Energy Agency, “*Ensuring seafood safety in Latin America and the Caribbean through a regional programme for the biomonitoring of contaminants in molluscs and fish*”, Project Number RLA/5/054, ARCAL CIII, 2009-2011.
7. “*Cynoscion leiarchus* (Cuvier, 1830)”, <http://www.fishbase.org/Summary/SpeciesSummary.php?ID=1173&AT=pescada> (2013).

8. C. T. P. Chaves; C. S. Umbria, "Changes in the diet composition of transitory fishes in coastal system, estuary and continental shelf", *Braz. Arch. Biol. Technol.*, **46**, pp. 43-44 (2003).
9. C. F. Camila; L. G. F. Antônio, "O robalo no Vale do Ribeira, ocorrência natural e perspectivas para criação comercial", *Pesquisa & Tecnologia*, **8**, pp. 2 (2011).
10. "Centropomus sp.", <http://fishbase.org/Summary/SpeciesSummary.php?ID=345&AT=robalo> (2011).
11. IAEA, Internacional Atomic Energy Agency, *Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory*, TEC-DOC-564, IAEA, Vienna, Austria (1990).
12. M. Thompson, "Recent trends in inter-laboratory precision at ppb na sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing.", *Analyst*, **125**, pp. 385-386 (2000).
13. E. Prichard; V. Barwick, "Quality Assurance un analytical chemistry", *Wiley-LGC*, Teddington (2008).
14. E. G. Moreira; D. Seo; M. B. A. Vasconcellos, M. Saiki, "Trace element determination in a mussel reference material using short irradiation instrumental neutron activation analysis", *J. Radional. Nucl. Chem.* **296** (2), pp. 251-254 (2013).
15. ANVISA, "Portaria n° 785, de 27 de agosto de 1998 fixa limites máximos de tolerância de contaminantes químicos em alimentos.", *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 24 de setembro de 1998, Seção 1, parte 1, pp. 28-29 (1998).
16. FSANZ, Food Standards Australia New Zealand. *The 23rd Australian Total Diet Study* (2011).
17. FAO/WHO, Food and Agriculture Organization of the United Nations / World Health Organization, "Working document for information and use in discussions on the GSCTF (CX/FAC 06/38/18)". *Joint FAO/WHO food standards programme, codex committee on food additives and contaminants*, 38th Session, The Hague, the Netherlands, 24 – 28 April 2006. ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/CCFAC/CCFAC38/fa38_18e.pdf (2006).
18. A. Q. Shah; T. G. Kazi; M. B. Arain; M. K. Jamali; H. I. Afridi; N. Jalbani; J. A. Baig; G. A. Kandhro. "Accumulation of arsenic in different fresh water fish species – potential contribution to high arsenic intakes." *J.Foodchem*, pp. 520 (2009).
19. R. R. RASMUSSEM; R. V. HEDEGAARD; E. H. LARSEN; J. J. SLOTH. "Development and validation of an SPE HG-AAS method for determination of inorganic arsenic in samples of marine origin." *Anal. Bioanal. Chem.*, pp. 2825-2826 (2012).