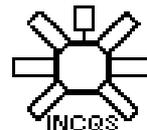


Ministério da Saúde
Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde



Renata Jurema Medeiros

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS E BIFENILAS POLICLORADAS NO
PESCADO COMERCIALIZADO NO MUNICÍPIO DE NITERÓI, RIO DE JANEIRO,
BRASIL**

PPGVS/ INCQS

FIOCRUZ

2011

AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS E BIFENILAS POLICLORADAS NO
PESCADO COMERCIALIZADO NO MUNICÍPIO DE NITERÓI, RIO DE JANEIRO,
BRASIL

Renata Jurema Medeiros

Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
Fundação Oswaldo Cruz

Orientadores:

Dr. Thomas Manfred Krauss

Dra. Ana Maria Cheble Bahia Braga

Rio de Janeiro

2011

Medeiros, Renata Jurema

Avaliação de elementos inorgânicos e bifenilas policloradas no pescado comercializado no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. / Renata Jurema Medeiros, Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2011.

143 f., il., tab.

Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária) - Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde, Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadores: Thomas Manfred Krauss, Ana Maria Cheble Bahia Braga

1. Alimentos. 2. Frutos do Mar. 3. Bifenilos Policlorados. 4. Vigilância em saúde.
I-Título

Evaluation of inorganic elements and polychlorinated biphenyls in fish marketed in the city of Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS E BIFENILAS POLICLORADAS NO
PESCADO COMERCIALIZADO NO MUNICÍPIO DE NITERÓI, RIO DE JANEIRO,
BRASIL

Renata Jurema Medeiros

Tese submetida à Comissão Examinadora composta pelo corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz e por professores convidados de outras instituições, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Aprovado:

_____ (INCQS)
Prof^a.Dr^a. Silvana do Couto Jacob

_____ (UFF)
Prof^a. Dr^a. Eliane Teixeira Mársico

_____ (ENSP)
Prof. Dr. Salvatore Siciliano

Orientadores: _____
Dr. Thomas Manfred Krauss

Dr^a. Ana Maria Cheble Bahia Braga

Rio de Janeiro
2011

À minha família Ana Paula,
Fernanda, Gerson , André,
Clara e Alice pelo carinho e
paciência...

Aos meus pais Elson e
Vanita pelo amor e por
sempre me incentivar e me
ajudar a superar todas as
dificuldades...

Aos meus avós “in memoriam”....

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Dr. Thomas Manfred Krauss e Dra. Ana Maria Cheble Bahia Braga pela orientação, paciência e dedicação ao longo desta jornada.

À toda a equipe do Departamento de Microbiologia INCQS/ Fiocruz pela solidariedade e ajuda com equipamentos fundamentais para a realização deste trabalho.

À Thelma Pavesi pela orientação nas atividades laboratoriais, ajuda na coleta de amostras e acima de tudo pela amizade!

À Aline Soares Freire e Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli pela parceria e suporte laboratorial. Espero que seja o primeiro passo para muitos projetos futuros.

À Dra. Silvana do Couto Jacob, Dra. Lísia Maria do Gobbo Santos, Nádia de Carvalho Vidal, Juliana Matera, Jaylei Gonçalves... faltam palavras para agradecer toda ajuda, ensinamentos e momentos de alegria. Vocês foram o maior presente que ganhei ao longo desses 4 anos. Espero que este seja só o começo de muitas realizações futuras.

Às minha família, às minhas amigas e amigos queridos por todo o carinho e amor, pelo apoio nos momentos difíceis e por não me deixar desanimar e sempre seguir em frente.

Aos profissionais do Mercado São Pedro, Niterói, Rio de Janeiro pelas informações e boa vontade em contribuir com este projeto, em especial Mário.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste projeto e desta etapa da minha vida.

RESUMO

Peixes e frutos do mar podem representar risco para a saúde humana, pois podem acumular contaminantes do ambiente aquático e ampliá-los para a cadeia alimentar. O objetivo deste estudo foi analisar e avaliar os níveis de elementos inorgânicos (alumínio, zinco, ferro, manganês, cobre, cobalto, arsênio, selênio, cádmio, bário, chumbo e bismuto) de bifenilas policloradas (PCBs) marcadores em 11 espécies de peixes (*Salmo Salar*, *Sardinella brasiliensis*, *Pomatomus saltatrix*, *Micropogonias furnieri*, *Cynoscion leiarchus*, *Caranx crysos*, *Priacanthus arenatus*, *Mugil cephalus*, *Genypterus brasiliensis*, *Lopholatilus villarii* e *Pseudopercis numida*) capturados na costa do Estado Rio de Janeiro, Brasil. As faixas das concentrações dos poluentes selecionados foram comparadas com as relatadas em outros estudos. Em alguns casos, a comparação de certos elementos na mesma espécie de peixe foi difícil devido à falta de dados. A concentração de alumínio foi significativamente elevada em todas as amostras. Todas as espécies apresentaram concentrações de arsênio superior ao limite máximo tolerável de $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ exceto *Cynoscion leiarchus*, *Caranx crysos*, *Mugil cephalus*. Nenhuma espécie estudada apresentou valores de Cd e PB acima dos Limites Máximos recomendados pela legislação Brasileira. A análise de risco foi realizada através do cálculo da ingestão diária estimada (EDI) dos elementos traço analisados através do consumo das espécies de peixes marinhos estudadas e a determinação do quociente de risco (HQ). O As foi o único elemento que apresentou valores maiores que 1 para o HQ indicando risco a saúde humana. O percentual de gordura apresentou uma grande variação, semelhante a outros estudos descritos na literatura. As concentrações de PCBs também apresentaram uma grande variação mesmo entre indivíduos da mesma espécie. A pescada foi a espécie que apresentou as maiores concentrações para este poluente, o que pode estar relacionado aos seus hábitos de vida. Ao contrário do esperado os peixes com maior concentração de gordura não apresentaram maiores concentrações de PCBs. As concentrações do somatório dos seis PCBs marcadores nos diferentes espécies variaram de $3,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídio a $4040,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídio.

ABSTRACT

Fish and seafood may represent risk for human health since they can accumulate contaminants from aquatic environment and magnify them up the food chain. The purpose of this study was to analyze and evaluate the levels of inorganic elements (aluminum, zinc, iron, manganese, cobalt, copper, arsenic, selenium, cadmium, barium, lead and bismuth) and marker polychlorinated biphenyls (PCBs) in 11 fish species (*Salmo Salar*, *Sardinella brasiliensis*, *Pomatomus saltatrix*, *Micropogonias furnieri*, *Cynoscion leiarchus*, *Caranx crysos*, *Priacanthus arenatus*, *Mugil cephalus*, *Genypterus brasiliensis*, *Lopholatilus villarii* and *Pseudoperca numida*) captured at Rio de Janeiro State Coast, Brazil. Concentration ranges of the selected pollutants were compared with those reported in other studies. In some cases, comparison of certain elements in the same fish species was difficult due to the lack of data. Aluminum concentration was significantly high in all samples and only *Mugil cephalus*, *Cynoscion leiarchus* and *Caranx crysos* presented arsenic concentrations below $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, limit recommended by Brazilian legislation. No species presented Cd and Pb values above maximum limits recommended by Brazilian legislation. The risk analysis was performed by calculating the estimated daily intake (EDI) from analysis of trace elements through the consumption of marine fish species studied and determination of the risk quotient (HQ). As was the only element with values greater than 1 for HQ, indicating risk to human health. Fat percentage varied widely which is in accordance to other studies described in the literature. PCBs concentrations also showed wide variation even among individuals of the same species. *Cynoscion leiarchus* presented the highest PCBs concentrations, which may be related to the natural habitat of this species. Contrary to expectations, fishes with the highest fat percentage did not presented higher PCBs concentrations. The concentrations of the sum of the six marker PCBs in different species ranged from $3.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lipid to $4040.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lipid.

LISTA DE SIGLAS

ADI - ingestão diária permitida (teórica)

ADN – Ácido desoxirribonucleico

AhR - Receptor aril hidrocarboneto ou receptor arila

AI - Ingestão adequada

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CG/EM – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDI – ingestão diária estimada

EQT-I – Equivalentes Tóxicos Internacionais

FET-I - Fator internacional de equivalência de toxicidade

FET-OMS – Fator internacional de equivalência de toxicidade da OMS

FETs - Fatores de Equivalência de Toxicidade

FIOCRUZ - Fundação Oswaldo Cruz

HQ - quociente de perigo

IARC - International Agency for Research on Cancer

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MMA – Ministério do Meio Ambiente

OMS – Organização Mundial da Saúde

OTAN - Organização do Tratado do Atlântico Norte

PCB – Bifenila policlorada

PMTDI - ingestão Diária máxima provisória tolerável

PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

PTWI - ingestão semanal máxima provisória tolerável

RDA - *Recommended Dietary Allowances* (ingestão diária recomendada- teórica)

RfD - dose de referência (teórica)

UL - Nivel de ingestão máxima tolerável (teórica)

USEPA – United States Environmental Protection Agency

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1a - Comprimento de onda (λ), coeficiente de correlação (r), equação da reta, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) para os elementos traço analisados pelo ICP-OES.	35
Tabela 1b - Isótopos, coeficiente de correlação (r), equação da reta, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) para os elementos traço analisados pelo ICP-MS.	35
Tabela 2 - Íons monitorados de PCBs nativos e marcados.	40
Tabela 3 – Espécies dos peixes analisados, quantidade comercializada em toneladas por semana (T/semana), por semana no Mercado São Pedro em Niterói, RJ e local de captura.	54
Tabela 4 – Dados sobre tamanho (cm), peso (kg), Umidade (%), Gordura (%) das espécies de peixes estudadas.	56
Tabela 5a – Resultados obtidos para os elementos traços e elementos tóxicos na análise dos exemplares de peixes coletados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso líquido).	58
Tabela 5b – Resultados obtidos para os elementos traços e elementos tóxicos na análise dos exemplares de peixes coletados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso líquido).	59
Tabela 6 – Comparação entre os resultados obtidos para as concentrações de As, Cd, Pb, Zn e Fe na análise do MRC NIST 2976 e os valores certificados para os mesmos elementos (Média \pm DP, n=5).	60
Tabela 7a - Ingestão diária estimada (EDI) ($\mu\text{g}/\text{kg mc}/\text{dia}$) e quociente de risco (HQ) por elemento inorgânico e espécie para homens	79

Tabela 7b - Ingestão diária estimada (EDI) (ug/kg mc/dia) e quociente de risco (HQ) por elemento inorgânico e espécie para mulheres	80
Tabela 8a – Concentração dos PCBs indicadores em ng·g ⁻¹ de lipídio em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.	87
Tabela 8b – Concentração dos PCBs indicadores em ng·g ⁻¹ de lipídio em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.	88
Tabela 9a – Concentração dos PCBs indicadores em ng·kg ⁻¹ peso úmido em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.	89
Tabela 9b – Concentração dos PCBs indicadores em ng·kg ⁻¹ peso úmido em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.	90

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Estrutura dos PCBs	17
Figura 2 - PCBs coplanares com substituição na posição não-orto.	21
Figura 3 - Exemplar de namorado.	32
Figura 4 - Exemplar de batata.	33
Figura 5 - Exemplar de congro rosa.	33
Figura 6 – Exemplaes de sardinha.	34
Figura 7 – Exemplar de anchova.	34
Figura 8 – Exemplar de tainha.	35
Figura 9 – Exemplar de olho de cão.	35
Figura 10 – Exemplar de xerelete.	36
Figura 11 – Exemplar de pescada.	36
Figura 12 – Exemplar de corvina	37
Figura 13 – Exemplar de salmão.	66
Figura 14 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie congro rosa comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.	66

- Figura 15** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie salmão comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 66
- Figura 16** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie tainha comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 67
- Figura 17** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie pescada comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 67
- Figura 18** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie olho de cão comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 68
- Figura 19** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie sardinha comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 68
- Figura 20** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie corvina comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 69
- Figura 21** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie namorado comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 69
- Figura 22** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie batata comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 70
- Figura 23** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie xerelete 70

comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

- Figura 24** - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie anchova comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro. 71
- Figura 25** - Distribuição das medianas das concentrações de Al ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas . 72
- Figura 26** - Distribuição das medianas das concentrações de Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 72
- Figura 27** - Distribuição das medianas das concentrações de Ba ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 73
- Figura 28** - Distribuição das medianas das concentrações de Fe ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 73
- Figura 29** - Distribuição das medianas das concentrações de Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 74
- Figura 30** - Distribuição das medianas das concentrações de Mn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 74
- Figura 31** - Distribuição das medianas das concentrações de Se ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 75
- Figura 32** - Distribuição das medianas das concentrações de Co ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 75
- Figura 33** - Distribuição das medianas das concentrações de Cu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 76
- Figura 34** - Distribuição das medianas das concentrações de Bi ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas. 76

Figura 35 - Distribuição das medianas das concentrações de As (mg·kg ⁻¹) nas espécies de peixes estudadas.	77
Figura 36 - Distribuição das medianas das concentrações de Pb (mg·kg ⁻¹) nas espécies de peixes estudadas.	77
Figura 37 - Comparação do valor de %PTWI calculados com a média, o maior valor e 10% do valor máximo das concentrações encontradas para o As relativos a mulheres com idade entre 35 - 44 anos, e peso médio de 62,2 kg.	83
Figura 38 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie xerelete.	92
Figura 39 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie batata.	93
Figura 40 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie sardinha.	93
Figura 41 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie anchova.	94
Figura 42 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie pescada.	94
Figura 43 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie tainha.	95

Figura 44 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie salmão.	95
Figura 45 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie corvina.	96
Figura 46 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie congro rosa.	96
Figura 47 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie olho de cão.	97
Figura 48 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie namorado.	97

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1 - Aquisição alimentar domiciliar <i>per capita</i> anual (kg) de pescado no estado do Rio de Janeiro no ano de 2002 a 2003.	3
Quadro 2 – Quantidade de peixes comercializados pela CEASA/RJ nos municípios de Niterói e Rio de Janeiro nos anos de 2005 a 2010.	4
Quadro 3 - Limites máximos estabelecidos pelo MAPA para contaminantes inorgânicos presentes em pescado de vida livre ou de cultivo.	14
Quadro 4 - Números de isômeros e congêneres de PCBs.	17
Quadro 5 - Relação dos PCBs marcadores.	23
Quadro 6 - Limite de referência estabelecido para Pesticidas, Organosclorados e PCBs, em peixes de cultivo determinados pelo MAPA.	29

SUMÁRIO

	Pág.
1 INTRODUÇÃO	1
2 PRODUÇÃO E CONSUMO DE PEIXE	2
2.1 Elementos inorgânicos	5
2.2.1 <i>Comportamento dos Elementos Inorgânicos Tóxicos no Meio Ambiente</i>	12
2.2.2 <i>Legislação Referente à Presença de Contaminantes inorgânicos no Pescado</i>	13
2.3 Poluentes Orgânicos Persistentes	15
2.3.1 <i>Características e Propriedades dos PCBs</i>	16
2.3.2 <i>Estrutura Química e Características Físico-Químicas dos PCBs</i>	16
2.3.3 <i>Principais Fontes de PCBs</i>	18
2.3.4 <i>Comportamento dos PCBs no Meio Ambiente</i>	20
2.3.5 <i>Mecanismo de Ação, toxicidade e Consequências da Exposição aos PCBs para a Saúde Humana</i>	21
2.3.6 <i>Exposição Humana e Efeitos à Saúde dos PCBs</i>	22
2.3.7 <i>PCBs marcadores e sua importância no monitoramento ambiental e biológico</i>	23
2.3.8 <i>Ingestão de PCBs através de consumo de peixes</i>	24
2.3.9 <i>Estudos Realizados no Brasil</i>	25
2.3.10 <i>Panorama internacional e importância da legislação no monitoramento dos POPs</i>	26
2.3.11 <i>Limites Máximos Permitidos</i>	28
3 OBJETIVOS	30
3.1 Objetivo geral	30
3.2 objetivos específicos	30

4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.2 Identificação das espécies de peixes coletadas	31
4.3 Metodologia Analítica para Determinação dos Elementos Inorgânicos e PCBs	
4.3.1 Análise de elementos inorgânicos	
4.3.1.1 <i>Preparo das amostras</i>	
4.3.1.2 <i>Metodologia Analítica</i>	
4.3. 1.3 <i>Limpeza da vidraria</i>	
4.3.2 Determinação de Bifelilas Policloradas	
4.3.2.1 <i>Preparação das fases estacionárias para o “clean-up”</i>	
4.3.2.2 <i>Limpeza e descontaminação da vidraria</i>	
4.3.2.3 <i>Metodologia analítica</i>	
4.3.2.4 <i>Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas</i>	
4.4 Tratamento Estatístico dos Resultados	
4.5 Avaliação do Risco Proveniente da Ingestão de Elementos Inorgânicos Presente Nos Peixes Estudados	
5 RESULTADOS	47
5.1 Características das Espécies de Peixes Analisadas	47
5.2 Aquisição dos Exemplares de Peixes Analisados	53
5.3 Resultados Obtidos para as Concentrações dos Elementos Inorgânicos	58
5.3.1 Elementos Traço Essenciais	61
5.3.1.1 <i>Selênio</i>	61
5.3.1.2 <i>Ferro</i>	62
5.3.1.3 <i>Manganês</i>	62
5.3.1.4 <i>Zinco</i>	63
5.3.1.5 <i>Cobalto</i>	63
5.3.1.6 <i>Cobre</i>	63
5.3.2 Elementos Traço Tóxicos	64

5.3.2.1 <i>Bismuto</i>	64
5.3.2.2 <i>Alumínio</i>	64
5.3.2.3 <i>Bário</i>	64
5.3.2.4 <i>Arsênio</i>	65
5.3.2.5 <i>Cádmio</i>	65
5.3.2.6 <i>Chumbo</i>	66
5.4 Comparação Entre as Espécies de Peixes Analisadas	72
5.5 Resultados da Avaliação do Risco Proveniente da Ingestão de Elementos Inorgânicos Presente nas Espécies de Peixes estudadas	79
5.5.1 <i>Elementos traço Essenciais</i>	82
5.5.2 <i>Elementos traço Tóxicos</i>	83
5.6 Resultados obtidos para as Bifenilas Policloradas (PCBs)	86
5.7 Comparação entre as espécies estudadas e as variáveis selecionadas	92
6 CONCLUSÃO	99
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICE A	123

1 INTRODUÇÃO

Os peixes são uma importante fonte de proteína de alto valor biológico e de fácil digestibilidade, apresentam elevados teores de minerais e de vitamina A e D. Constituem boa fonte de ácidos graxos polinsaturados da família omega 3 recomendados para uma dieta saudável (GERMANO et al., 1998; MACLEAN, 2003). Segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) foi observada uma diminuição do risco de câncer colorretal em relação a substituição do consumo de carne vermelha por peixe, em estudo realizado com mulheres e homens de 10 países da Europa entre os anos de 1992 e 1998 (NORAT et al., 2005). Nos últimos anos, foi observado o aumento da procura por uma alimentação mais saudável pelas populações de média e alta renda e a oferta de peixes de qualidade pode direcionar o consumo, em especial, por ser considerado um produto que permite uma dieta rica em nutrientes e com baixos índices calóricos (GERMANO et al., 1998).

Por outro lado, o pescado pode apresentar em seus tecidos resíduos oriundos da exposição a substâncias químicas presentes no ecossistema marinho, como resultado da contaminação ambiental tanto por fontes naturais, quanto por fontes antropogênicas (HAHN, 2002). Entretanto, a maior parte da poluição ambiental é de origem antropogênica, devido o rápido processo de industrialização. Entre os poluentes conhecidos destacam-se os contaminantes inorgânicos e os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). A presença de poluentes nos peixes comestíveis e o seu consumo frequente podem afetar de forma adversa a saúde humana. A exposição a poluentes tóxicos através da dieta é conseqüência de dois fatores, a concentração da substância em questão no alimento consumido, no caso o pescado, e a variação de consumo desse alimento diária/ semanal/ mensal em cada grupo específico da população. A espécie do peixe e o tamanho da refeição são igualmente fatores importantes para o balanço entre o benefício à saúde relacionado ao consumo de pescado e os riscos de contaminação (BOCIO et al., 2007).

No Brasil, existem poucos dados sobre metais e poluentes orgânicos em peixes marinhos de consumo humano. No caso das dioxinas existe uma única pesquisa da CESTESB em peixes e frutos do mar capturados no porto de Santos, ambiente considerado de alta poluição, representando possível exposição da população que consome peixe capturado no ambiente costeira do Brasil (CETESB, 2001). Desta forma torna-se importante conhecer os níveis de poluentes em

espécies de peixes comercializadas para avaliação da exposição da população brasileira e direcionar discussões para futuros programas de monitoramento.

2 PRODUÇÃO E CONSUMO DE PEIXE

Segundo dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentos (FAO) a produção mundial de peixes no ano de 2004 foi de cerca de 96 milhões de toneladas sendo cerca de 19% deste total capturado na América do Sul (FAO, 2006). No Brasil a produção de peixe para o mesmo ano, não contando com a aquicultura, foi cerca de 750.000t, 240.000t relativas à pesca industrial e 505.000t relativas à pesca artesanal. A pesca extrativa marinha teve uma produção de cerca de 500.000t. No Estado do Rio de Janeiro a produção no ano de 2004 foi de cerca de 68.000t de peixes marinhos e cerca de 1.000t de peixes de água doce (IBAMA, 2005).

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) realiza a Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF), que tem como objetivo fornecer informações sobre a composição dos orçamentos domésticos, a partir da investigação dos hábitos de consumo, da alocação de gastos e da distribuição dos rendimentos, segundo as características dos domicílios e das pessoas. Os dados mais recentes, referentes aos anos de 2002 a 2003, sobre a aquisição alimentar domiciliar *per capita* demonstram os hábitos de consumo de pescado no estado do Rio de Janeiro, que podem ser observados no quadro 1. Entretanto estes dados por contemplar todo o Estado podem não representar adequadamente os diversos hábitos de consumo, que provavelmente diferem nas regiões litorâneas e serranas do Estado.

Quadro 1 - Aquisição alimentar domiciliar *per capita* anual (kg) de pescado no estado do Rio de Janeiro no ano de 2002 a 2003.

Produto	Aquisição alimentar domiciliar <i>per capita</i> anual (kg)
Anchova fresca	0,111
Corvina fresca	0,853
Pescadinha fresca	0,202
Sardinha fresca	0,234
Outros pescados em filé congelado	0,186
Outros pescados em filé fresco	0,306
Outros pescados frescos	0,506

Fonte: IBGE, 2009.

Ainda sobre o Estado do Rio de Janeiro a Central de Abastecimento do Estado do Rio de Janeiro SA (CEASA/RJ), que tem como objetivos básicos promover, desenvolver, regular, dinamizar e organizar a comercialização de produtos hortigranjeiros no mercado atacadista do estado, divulgou dados referentes a comercialização referentes ao pescado nos municípios de Niterói e Rio de Janeiro. Podemos observar a quantidade elevada de pescado comercializado, principalmente de algumas espécies selecionadas no presente trabalho em dados presentes na quadro 2.

Quadro 2 – Quantidade de peixes comercializados pela CEASA/RJ nos municípios de Niterói e Rio de Janeiro nos anos de 2005 a 2010.

Município	Espécie	Quantidade (kg)/ Ano					
		2005	2006	2007	2008	2009	2010
Niterói	Anchova	13.025	14.490	9.200	n.i.	n.i.	n.i.
	Corvina	535.060	345.960	815.410	196.190	46.000	320.800
	Namorado	640	n.i.	3.000	n.i.	n.i.	n.i.
	Pescadinha	2.000	n.i.	n.i.	n.i.	20.500	2.000
	Sardinha	955.732	307.340	340.300	85.000	52.000	75.100
	Xerelete	68.008	35.000	59.500	n.i.	2.480	3.000
	Tainha	n.i.	27.320	18.460	n.i.	n.i.	1.000
	Outros	9.160.230	9.443.097	9.415.178	5.257.154	2.873.650	5.152.621
Rio de Janeiro	Anchova	14.600	n.i.	3.760	3.749	n.i.	4.000
	Corvina	72.740	18.900	111.870	178.110	507.900	839.300
	Namorado	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	40	8.000
	Pescadinha	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	6.000	10.200
	Sardinha	38.000	26.200	36.880	22.600	57.600	148.740
	Xerelete	3.000	n.i.	n.i.	n.i.	2.600	19.000
	Tainha	1.000	2,0	700,0	n.i.	5.750	8.000
	Outros	2.320.893	803.644	1.251.808	1.912.357	1.150.998	9.194.939

Fonte: CEASA/RJ, 2010; n.i. = não informado

2.1 Elementos inorgânicos

De acordo com a FAO/WHO a definição da necessidade de micronutrientes, incluindo os elementos traço, é definida como “ os níveis de ingestão, o que está de acordo com critérios específicos de adequação, prevenindo riscos de deficiência ou excesso (WHO, 1996). O organismo dos seres vivos necessita de pequenas quantidades de vários elementos para realização de diversas funções vitais (HASSCHÖN et al. 2006). Desta forma, alguns elementos traço como Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Fe e Zn são micronutrientes essenciais que necessitam ser consumidos em quantidades adequadas para manter as funções fisiológicas normais (GOLDHABER, 2003). Entretanto, a exposição através da dieta a outros elementos como Cd, As e Pb vem sendo associados com efeitos adversos e tóxicos à saúde (FAO/WHO, 2007). Todos os elementos traço, incluindo os essenciais, podem ser tóxicos quando absorvidos em quantidades excessivas e parafraseando Paracelsus (1493–1541) "Todas as coisas são tóxicas e não existe nada que não tenha propriedades tóxicas. Apenas a dose faz com que algo seja tóxica” (*All things are toxic and there is nothing without toxic properties. It is only the dose which makes something a poison*) (NASREDDINE et al. 2010).

Metais pesados, metais tóxicos ou elementos-traço são termos comumente utilizados para classificar os metais prejudiciais a saúde do homem. Elemento-traço é o termo mais utilizado pela comunidade científica em publicações na área, devido ao fato de que metal pesado não tenha sido definido por nenhum órgão oficial como a IUPAC. Ainda assim, textos produzidos pela IUPAC (2002) utilizam o termo metal pesado para nomear um grupo de metais e metalóides que são associados à contaminação e potencialidade tóxica ou ecotóxica. São inúmeros os critérios de classificação dos “metais pesados” como: densidade, peso atômico, número atômico, propriedades químicas, etc. Para a IUPAC o termo metal se refere ao elemento puro, em seu estado elementar, que possui propriedades físicas e químicas bem características, e não aos seus compostos ou isótopos, cujas propriedades físicas, químicas, biológicas e toxicológicas são muitas vezes diferentes. Atualmente ainda existem muitas discussões envolvendo a classificação dos metais prejudiciais ao homem e ao meio ambiente (IUPAC, 2002).

Os contaminantes químicos são as chamadas substâncias indesejáveis, não adicionadas intencionalmente, mas presentes nos alimentos como resultado da contaminação ambiental ou decorrente dos processos de manipulação, produção,

manufatura, processamento, preparação, empacotamento, embalagem, transporte, expedição e de descarte (BRASIL, 1998; AZEVEDO & CHASIN, 2003). Essas substâncias, quando presentes na dieta alimentar acima dos limites permitidos pelas legislações vigentes (BRASIL, 1965; BRASIL, 1998), constituem riscos à saúde humana. Entre elas, podemos destacar os contaminantes As, Cd, Pb, Hg e Sn que correspondem a 20% das substâncias químicas mais agressivas à saúde humana, segundo a classificação do CERCLA (Programa de respostas, indenizações e responsabilidades ambientais da ATSDR-EPA) (ATSDR, 2005).

Para avaliar a qualidade nutricional dos alimentos e garantir a segurança do consumidor, a estimativa de exposição é essencial para a avaliação de risco e possibilidade de determinação das relações entre efeitos adversos observados em humanos e a exposição através da dieta a substâncias previamente determinadas. A avaliação da exposição através da dieta consiste na associação dos dados sobre consumo de alimentos com os dados sobre a concentração/ contaminação incluindo aplicações estatísticas que permitem conclusões sobre a quantidade de substâncias que são absorvidas por um consumidor básico “usual” ou por toda a vida (FAO/WHO, 2006; NASREDDINE et al. 2010).

No caso dos nutrientes como os elementos traço essenciais, o processo de avaliação de risco avalia duas possibilidades da relação dose-resposta (GOLDHABER, 2003; RENWICK & WALKER, 2008; RENWICK et al., 2008):

1. Ingestão tão elevada que resulta em toxicidade.
2. Ingestão tão baixa que resulta em deficiência nutricional.

Para os elementos tóxicos presentes em alimentos, o processo de avaliação de risco é semelhante ao descrito anteriormente e se aplica a qualquer substância química não-nutricional. Esta avaliação baseia-se na identificação do(s) efeito(s) adverso(s) produzidos a partir da ingestão de doses elevadas, definição da relação dose-resposta para o(s) efeito(s) adverso(s) e então a seleção de uma margem de segurança para estabelecimento dos níveis de ingestão que possam ser consumidos diariamente por toda a vida sem promover efeitos adversos significativos à saúde (RENWICK, 2006; NASREDDINE et al. 2010).

Com a finalidade de avaliar os riscos à saúde do consumidor em relação a presença de contaminantes nos alimentos a Organização Mundial de Saúde (OMS)

realizou avaliações de risco com a finalidade de estudar os níveis de toxicidade e estabelecer valores de referência para um grande número de produtos químicos, incluindo alguns elementos-traço. Foi estabelecida assim a Ingestão Diária Aceitável (IDA), a Ingestão Diária Máxima Tolerável Provisória (PMTDI), a Ingestão Semanal Tolerável Provisória (PTWI) (NASREDDINE et al. 2010). Esses parâmetros representam a quantidade da substância presente no alimento e/ou água que pode ser ingerida diariamente ao longo da vida sem que ocorram efeitos adversos à saúde. A IDA é normalmente definida para aditivos alimentares, drogas veterinárias e pesticidas, substâncias cuja concentração nos alimentos pode ser controlada pelas autoridades reguladoras. Para contaminantes, parâmetros de ingestão crônica segura são a PMTDI e a PTWI (para substâncias com potencial de acumulação no organismo). Nesse caso, o termo tolerável significa permissibilidade, não a aceitabilidade para a ingestão de contaminantes, cuja associação com os alimentos não pode ser evitada ou totalmente controlada (JARDINS & CALDAS, 2009).

Nos EUA a *Food and Nutrition Board* do *Institute of Medicine* para avaliar questões envolvendo a deficiência nutricional, assim como a toxicidade, desenvolveu as *Dietary Reference Intakes* (DRI), que incluem a ingestão diária recomendada (RDA), a necessidade média estimada (EAR), a ingestão (AI), e o nível de ingestão tolerável (UL) para os elementos traço essenciais (INSTITUTE OF MEDICINE, 2001; GOLDHABER, 2003). As *Dietary Reference Intakes* (DRI) constituem uma padronização dos valores de recomendação para nutrientes adotados pelos Estados Unidos e Canadá, publicados desde 1997 e elaborados por comitês de especialistas, organizados por uma parceria entre o *Institute of Medicine* norte-americano e a agência *Health Canada*. Essas publicações atualizam os sucessivos valores das *Recommended Dietary Allowances* (RDA). Outros parâmetros utilizados para a avaliação nutricional serão descritos a seguir (PADOVANI et al., 2006).

Estimated Average Requirement (EAR)

Valor de referência correspondente à mediana da distribuição das necessidades de um nutriente em um grupo de indivíduos saudáveis do mesmo sexo e estágio de vida.

Recommended Dietary Allowances (RDA)

Valores derivados do EAR que deve atender às necessidades de um nutriente para 97% a 98% dos indivíduos saudáveis do mesmo sexo e estágio de vida.

Adequate Intake (AI)

Valor de consumo recomendável, baseado em levantamentos, determinações ou aproximações de dados experimentais, ou ainda de estimativas de ingestão de nutrientes para grupo(s) de pessoas saudáveis e que se consideraria adequado.

Quando o conjunto de informações sobre o nutriente não for suficientemente consistente para o estabelecimento de EAR, deve-se empregar o valor de AI, possivelmente superior ao valor de RDA, mas sobre o qual ainda há considerável incerteza. O valor de AI é usado quando os valores de EAR ou de RDA não podem ser determinados.

Tolerable Upper Intake Level (UL)

Maior valor de ingestão diária prolongada de um nutriente que, aparentemente, não oferece risco de efeito adverso à saúde em quase todos os indivíduos de um estágio de vida ou sexo.

Desta forma, a EAR e UL são valores de referência direcionados para a avaliação de dietas, enquanto RDA ou AI devem ser utilizados como metas de ingestão. Valores habituais de consumo abaixo do EAR significam uma grande probabilidade de inadequação, e acima do UL, risco de desenvolvimento de efeitos adversos. Desta forma, o consumo habitual acima dos valores da RDA indica uma maior probabilidade das necessidades nutricionais serem atendidas. Na ausência do valor de EAR se apenas o valor de AI estiver disponível, há maior incerteza para avaliar se um determinado nutriente é fornecido pela dieta em quantidade adequada (PADOVANI et al., 2006).

A legislação brasileira através da RDC n. 269, de 22 de setembro de 2005 estabelece o Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Proteínas, Vitaminas e Minerais (BRASIL, 2005). Estes valores são indicados para adultos, lactentes e crianças e gestantes e lactentes. No referido documento a IDR é definida como a quantidade de proteínas, vitaminas e minerais que deve ser consumida diariamente para atender às necessidades nutricionais da maior parte dos indivíduos e grupos de pessoas de uma população sadia.

O selênio (Se) é um elemento traço essencial para a nutrição humana e animal. Foi reconhecido como antioxidante celular, e um agente protetor contra elementos tóxicos, câncer e doenças cardiovasculares. A deficiência de selênio pode causar várias condições patológicas. No entanto, dependendo de sua concentração, este elemento também pode ser tóxico aos seres humanos, certas plantas e animais (AL-SALEH, 2000). A IDA para homens e mulheres adultas é 55 µg (0.7 µmol)/dia (INSTITUTE OF MEDICINE, 2001), segundo a legislação brasileira a IDR de Se é de 34 µg (BRASIL, 2005). Em relação à presença de Se nos alimentos, no Brasil não há limites máximos estabelecidos para a concentração deste elemento em peixes quando contaminante.

A deficiência de ferro (Fé) é frequentemente associada com anemia e, portanto, com reduzida capacidade de trabalho e desenvolvimento intelectual prejudicado. As RDA para crianças (0,5 - 1 ano de idade) e adultos (homens e mulheres) são 11 e 18 mg/dia, respectivamente (SCHÜMANN et al., 2007). De acordo com a legislação brasileira a IDR de Fe são 14 mg com 10% de biodisponibilidade (BRASIL, 2005).

O manganês (Mn), elemento traço essencial, é encontrado em todos os tecidos e está envolvido na função de inúmeros sistemas orgânicos. É necessário para a função imune normal, para a regulação do açúcar no sangue e energia celular, reprodução, digestão, crescimento ósseo e até mesmo como antioxidante celular (ASCHNER & ASCHNER, 2005). Apesar de altas concentrações de Mn podem ter efeitos tóxicos para os seres humanos, nenhuma RDA foi oficialmente instituída. A *United States National Academy of Sciences* (NAS, 2001) estabeleceu uma ingestão adequada (AI) para Mn de 2,3 e 1,8 mg/dia para homens e mulheres adultas, respectivamente. De acordo com a legislação brasileira a IDR de Mn é de 2,5 mg (BRASIL, 2005).

O zinco (Zn) é um elemento traço importante na nutrição humana e cumpre muitas funções bioquímicas no metabolismo humano. A deficiência de Zn no organismo humano leva a várias doenças, mas uma ingestão excessiva de Zn pode causar efeitos adversos agudos (SCHERZ & KIRCHHOFF, 2006). A RDA para Zn é 11 mg/dia e 8 mg/dia para homens e mulheres acima de 19 anos de idade, respectivamente, e o nível máximo de ingestão tolerada (UL) é de 40 mg/dia para esta faixa etária (INSTITUTE OF MEDICINE, 2001). De acordo com a legislação

brasileira a IDR de Zn é de 7 mg com biodisponibilidade moderada, calculada com dietas mistas contendo proteínas de origem animal (BRASIL, 2005).

Quantidades traço de cobalto (Co) são essenciais para os seres humanos e outros mamíferos, uma vez que é um componente integrante do complexo de vitamina B₁₂. Sua deficiência em humanos é semelhante à deficiência de vitamina B₁₂, com sintomas como anemia e distúrbios do sistema nervoso (NAGPAL, 2004; GÁL et al., 2008). Em concentrações mais elevadas, no entanto, o Co é tóxico para seres humanos, animais e plantas (ATSDR, 2004). De acordo com a legislação brasileira a IDR de vitamina B₁₂ é de 2,4 µg (BRASIL, 2005).

O cobre (Cu) é importante no processo de transferência biológica de elétrons, e é vital para a síntese de glóbulos vermelhos e a manutenção da estrutura e funcionamento do sistema nervoso. Deficiência de cobre em adultos pode resultar em sangue e distúrbios do sistema nervoso (DABBAGHMANESH et al., 2011). A RDA é 900 µg/ dia e a UL é de 10 µg/dia para adultos (INSTITUTE OF MEDICINE, 2001). De acordo com a legislação brasileira a IDR de Cu é de 900 µg (BRASIL, 2005).

Efeitos tóxicos do bismuto (Bi) são relatados geralmente após a exposição através de um tratamento terapêutico que afetam principalmente o fígado e rim (FOWLER & SEXTON, 2007). Não existe um nível máximo de Bi estabelecido para os peixes na legislação brasileira. Na literatura, encontra-se dados sobre as concentrações dos radioisótopos ²⁰⁷Bi em peixes após testes nucleares.

A toxicidade do alumínio (Al) em humanos está relacionada principalmente a neurotoxicidade e desenvolvimento de doenças neurodegenerativas (VERSTRAETEN et al., 2008). Não existe um nível máximo de Al estabelecido na legislação brasileira referente à sua concentração máxima permitida em alimentos.

A exposição a sais solúveis de bário (Ba) pode causar vários problemas de saúde, como hipertensão, mau funcionamento renal e cardíaco (OSKARSSON & REEVES, 2007). Não existe um nível Ba máximo estabelecido para os peixes na legislação brasileira.

O arsênio (As) é um elemento presente na natureza que pode ser tóxico para humanos, animais e plantas, no entanto, sua toxicidade varia de acordo com suas formas químicas diferentes (DEVESA et al., 2008). O potencial carcinogênico do As foi observado, pela primeira vez, há 100 anos na pele de pacientes tratados cronicamente com arseniacais. Em 1988, a Agência Americana de Proteção Ambiental (USA-EPA) concluiu que o arsênio é um elemento carcinogênico do grupo

A, conhecido por causar câncer de pele, bexiga e pulmão (WHO, 1980). Além disso, ele pode atravessar a barreira placentária produzindo morte fetal e má formação em muitas espécies animais, incluindo no homem (LIANG et al., 1998; APOSTOLI, 2001). O As, uma vez absorvido, é distribuído para, praticamente, todos os órgãos e tecidos do corpo. A principal via de excreção é a urina, sendo que uma quantidade mínima pode ser excretada via bile. Outras vias de excreção incluem o leite materno e os tecidos ricos em queratina, como cabelo, unhas e pele (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O chumbo (Pb) é um dos contaminantes ambientais que podem provocar danos graves para a saúde humana. A principal via de exposição não-ocupacional está relacionada ao consumo de alimentos com a presença deste elemento (LIU et al., 2010). Para o Pb, a absorção gastrointestinal é influenciada por fatores relacionados à dieta. Se for ingerido com uma refeição, a absorção é cerca de 2% a 16% do total ingerido e, se for ingerido durante um período de jejum, a absorção é cerca 60% a 80%. Em relação ao estado nutricional, sabe-se que um baixo teor de Ca ou Fe na dieta aumenta a absorção do Pb. Em crianças, a absorção é de aproximadamente 50%, enquanto que em adultos é em torno de 15%. O Pb absorvido é distribuído, nos tecidos moles, principalmente no sangue, fígado e rins, e, nos tecidos rígidos, nos ossos e dentes. As principais fontes de eliminação do Pb são através da urina e fezes (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Quanto aos efeitos causados por intoxicação por Pb, sabe-se que, no sistema periférico, ocorrem desmielinização e degeneração axonal, prejudicando as funções psicomotoras e neuromusculares. No sistema nervoso central (SNC), o Pb causa encefalopatia, por isto crianças abaixo de três ou quatro anos são mais vulneráveis por estarem na fase de crescimento e desenvolvimento. Estudos sobre a mortalidade ocasionada por câncer tentam correlacionar a exposição crônica ao Pb e a ocorrência de câncer. A *Agency for Research on Cancer International* (IARC) e a EPA classificam o Pb elementar e seus compostos inorgânicos no grupo 2A (prováveis carcinogênicos para humanos) e os compostos orgânicos no grupo 3 (não classificáveis como carcinogênicos) (WHO, 1980).

O cádmio (Cd) é um elemento tóxico que poderia estar presente no organismo de peixes em altas concentrações (TÜRKMEN et al., 2009). Em média, 5% do total de cádmio ingerido por via oral é absorvido e distribuído pelo organismo, concentrando-se principalmente no fígado e nos rins, onde pode ocasionar a

formação de cálculos. Quando inalado a absorção aumenta de 30 a 50% e o hábito de fumar, que constitui uma importante fonte de exposição ao Cd, normalmente duplica a absorção diária do metal, aumentando o risco de desenvolvimento de câncer de pulmão (WHO, 1993). A excreção do Cd é muito lenta e, conseqüentemente, sua meia vida é muito longa (17-38 anos) (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Em função disso, existe a necessidade de novas pesquisas, devido à margem de segurança relativamente estreita entre o que é consumido através da dieta normal e as concentrações relacionadas aos efeitos tóxicos.

2.2.1 Comportamento dos Elementos Inorgânicos Tóxicos no Meio Ambiente

A poluição aquática por metais pesados tem sido considerada como uma das formas mais nocivas da poluição ambiental, uma vez que tais metais não são degradáveis e tendem a acumular-se em organismos vivos cujas conseqüências poderão ir, desde a dizimação da biota, até a intoxicação e envenenamento permanente de seres vivos (FARIA, 2003).

Ao longo da evolução humana, os metais vêm sendo utilizados em diversas atividades que interferem no impacto e na distribuição natural desses elementos nos ecossistemas e conseqüentemente, afetando os próprios seres humanos. Essas atividades desenvolvidas pelo homem alteram o transporte desses elementos contribuindo com a ampliação da presença dos mesmos e alteração da dinâmica da sua distribuição pelo ar, solo, água e alimentos, e também pela alteração da espécie química do composto ou elemento. A presença dos metais dependendo da dose de exposição e da forma química em que se encontram vai afetar todas as formas de vida presentes em um ecossistema (BEIJER & JERNELOV, 1986).

Quando lançados como resíduo na água (ex.: efluentes industriais e domésticos), no solo (ex.: resíduos sólidos) ou no ar (ex.: queima de combustíveis/florestas), esses elementos podem circular entre esses compartimentos e/ou serem absorvidos pela biota, ao longo da cadeia alimentar, tanto na forma em que foi lançado quanto em outra forma bioquímica transformada no ambiente (BEIJER & JERNELOV, 1986).

A contaminação química no pescado por esses elementos está diretamente relacionada à poluição ambiental, gerada, em parte, pelo rápido processo de industrialização. Desta forma, ocasiona um aumento da exposição do homem aos

metais pesados e outros contaminantes a partir do consumo do pescado, que é a principal fonte de exposição do homem a esses poluentes. Durante o século passado aumentou consideravelmente a preocupação, a nível mundial, com o desenvolvimento de possíveis riscos à saúde associados à exposição a elementos traço (COUNTER & BUCHANAN, 2004).

O pescado incorpora metais pesados por mecanismos de adsorção à superfície do tegumento; via respiração, através das brânquias e tegumento; e via alimentação (FERREIRO, 1976). Sendo assim, torna-se responsável por parte da dinâmica destes poluentes nestes ambientes aquáticos e constituem a principal via de exposição de metais do ambiente aquático, via cadeia alimentar, podendo chegar até o homem (PFEIFFER et al. 1985). A bioacumulação de metais tóxicos em peixes é influenciada por fatores bióticos e abióticos, como o habitat do peixe, a espécie química do metal na água, temperatura e pH da água, concentração de oxigênio dissolvido, transparência da água e até mesmo a idade, gênero, peso/ comprimento padrão e condições fisiológicas do peixe (HAS-SCHÖN et al. 2006)

2.2.2 Legislação Referente à Presença de Contaminantes inorgânicos no Pescado

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece os níveis máximos de contaminantes nos alimentos e que possam constituir riscos à saúde humana. Através da Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998, a ANVISA aprova o regulamento técnico: “Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos” e em seu Anexo: “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. Determina o nível máximo para peixe e produtos de peixe em: $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para arsênio e cádmio, $2,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para chumbo e em relação ao mercúrio estabelece $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para Peixes e produtos da pesca (exceto predadores) e $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para peixes predadores. Para cobre e estanho não foram determinados valores máximos permitidos. Este regulamento técnico está sendo revisto estando recentemente em consulta pública.

Em relação aos Produtos de Origem Animal (POA) destinados a exportação, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabelece partir da Instrução Normativa Nº 8, de 29 de Abril de 2010 no Programa de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) em Pescado para o exercício de 2010, os

limites máximos para contaminantes inorgânicos como descrito no quadro 3 (BRASIL, 2010):

Quadro 3 - Limites máximos estabelecidos pelo MAPA para contaminantes inorgânicos presentes em pescado de vida livre ou de cultivo.

ANALITO	MATRIZ	LIMITE DE REFERÊNCIA (mg·kg⁻¹)
Mercúrio (Hg)	Peixe de captura	1000
Arsênio (As)		1000
Cádmio (Cd)		100
Chumbo (PB)		200
Mercúrio (Hg)	Peixe de cultivo	500
Arsênio (As)		1000
Cádmio (Cd)		60
Chumbo (PB)		300

Fonte: BRASIL, 2010.

2.3 Poluentes Orgânicos Persistentes

Os POPs são substâncias altamente estáveis que podem permanecer inalteradas no ambiente por um longo período. Estão amplamente distribuídos no planeta, acumulam-se nos tecidos gordurosos, possuem alta toxicidade e ecotoxicidade, bioacumulação e grande potencial de transporte à longa distância, podendo ser encontrados mesmo em locais remotos (AMAP, 2002). Entre os POPs, as policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) e os policlorodibenzofuranos (PCDFs), conhecidos trivialmente como dioxinas, e as policlorobifenilas (PCBs) geram uma grande preocupação em relação ao seu potencial risco a saúde do homem.

As dioxinas e os furanos são considerados substâncias não intencionais geradas como subprodutos em diferentes processos da indústria como a síntese de substâncias a base de cloro ou em processos térmicos como incineração de resíduos. No caso de PCBs trata-se de um produto industrial usado muitas décadas principalmente no setor elétrico.

A população em geral está exposta a estes poluentes através do consumo de alimentos, principalmente de origem animal. Estudos realizados no Japão por Sasamoto et al. (2005) demonstram que nos anos de 2003 e 2004 a maior exposição de dioxinas e PCBs semelhante às dioxinas foi através do pescado, contribuindo com 90% da quantidade diária ingerida em relação aos outros grupos de alimentos analisados. Nas últimas décadas, episódios envolvendo a contaminação dos alimentos demonstraram a importância da necessidade de um melhor monitoramento das dioxinas e PCBs e a necessidade de compreender de forma mais aprimorada as fontes que podem contribuir para o aumento de seus níveis na cadeia alimentar (HUWE, 2002). A partir das evidências da toxicidade dessas substâncias, diversos órgãos internacionais como a Organização Mundial da Saúde (OMS), a União Europeia através da Comissão Europeia, entre outros, se unirão com a comunidade científica no desenvolvimento de ações internacionais para identificar e avaliar os danos a saúde humana causados pelos POPs.

Entre as principais ações desenvolvidas com objetivo de reduzir a exposição humana a estas substâncias, destacam-se o aprimoramento dos métodos analíticos empregados na investigação dos níveis de POPs presentes no meio ambiente e na biota, a identificação das fontes poluidoras visando à elaboração de estratégias para a redução das emissões e conseqüentemente dos níveis no meio ambiente e em alimentos, seguido do incentivo à implantação de programas de monitoramento.

2.3.1 Características e Propriedades dos PCBs

As bifenilas policloradas (PCBs) foram utilizados industrialmente desde 1929 (JENSEN, 1972). As misturas técnicas de PCB são muito difundidas devido a sua utilização em transformadores, materiais de construção, lubrificantes, revestimentos, plásticos e tintas (EU, 2006; HUWE, 2002).

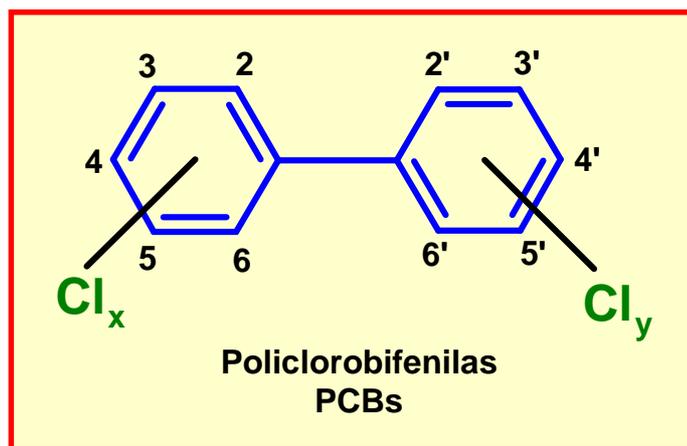
Os PCBs são globalmente distribuídos estando presentes, tanto na água, solos e sedimentos pela combinação de processos de transporte aéreo e aquático sendo assim detectados em maiores concentrações em sedimentos próximos às fontes geradoras de seus rejeitos. São de difícil degradação no meio ambiente e podem persistir por muitos anos nos sedimentos. Além disso, PCBs são bioacumulados por organismos aquáticos e terrestres assumindo papel importante na cadeia alimentar (BRAGA, 2003).

A população pode se expor à estas substâncias ao consumir alimentos contaminados, como no caso dos peixes que podem, assim, acumular PCBs em seus tecidos. Esses compostos podem afetar não somente organismos vivos como todo o ecossistema e devido a sua capacidade de bioacumulação torna-se foco de preocupação uma vez que pode causar efeitos adversos à saúde (BRAGA, 2003).

2.3.2 Estrutura Química e Características Físico-Químicas dos PCBs

Sua estrutura química consiste de um grupamento bifenila, dois anéis hexagonais de átomos de carbono conectados por ligações C-C, formando um composto aromático. Essas substâncias possuem de 1 a 10 átomos de cloro em substituição aos átomos de hidrogênio. A estrutura geral das bifenilas policloradas (PCBs) e a numeração sistemática dos átomos de carbono são apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Estrutura dos PCBs



As diferentes substituições (números e posições) dos átomos de cloro na molécula resulta numa mistura complexa formada por isômeros e compostos que diferem entre si pelo número de átomos de cloro ligados ao grupo bifenila. De acordo com as possíveis substituições, a literatura científica define 209 possíveis estruturas químicas. Desta forma os PCBs podem ser subdivididos em grupos de acordo com o número de átomos de cloro substituídos na molécula bifenílica (p.ex.:triclorobifenilas, tetraclorobifenilas, etc) (Quadro 4) (BRAGA, 2003).

Quadro 4 - Números de isômeros e congêneres de PCBs.

Número de Cloro	Número de isômeros
1 (mono-)	3
2 (di-)	12
3 (tri-)	24
4 (tetra-)	42
5 (penta-)	46
6 (hexa-)	42
7 (hepta-)	24
8 (octa-)	12
9 (nona-)	3
10 (deca-)	1
Número de congêneres	209

Dos 209 congêneres de PCBs, apenas 12 congêneres possuem substituição de quatro ou mais cloros. Entretanto, somente aqueles com no máximo uma substituição na posição orto- apresentam toxicidade relativa à TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina). Estes são classificados como coplanares assumindo a configuração com os dois anéis aromáticos no mesmo plano. Devido a similaridade estrutural estes congêneres possuem similaridade toxicológica a 2,3,7,8-TCDD tornando-se de grande importância a sua avaliação.

Os nomes comerciais para as misturas técnicas de PCBs são: Aroclor (EUA), Clofen (Alemanha), Kaneclor (Japão) e Fenoclor (Itália). Essas misturas foram produzidas mundialmente e utilizadas como resfriantes (coolants) em transformadores e como fluidos dielétricos em capacitores. Além disso, também podem ser encontradas em lubrificantes, vernizes, tintas, plastificantes, colas, fluidos hidráulicos, dielétricos para capacitores e transformadores, lubrificantes, aditivos, dentre outras (WHO, 1992). Acredita-se que cerca de 1.5 milhão de toneladas de PCBs foi produzida entre 1929 e 1989. No final dos anos 70, a maior parte da produção foi interrompida devido, principalmente, a sua toxicidade. Entre 1930 e 1977, a produção foi proibida nos Estados Unidos devido a sua alta persistência e toxicidade e atualmente encontram-se sob proibição na maioria dos países (BRAGA, 2003).

PCBs apresentam-se como fluidos ou resinas sem cor, não são inflamáveis, em condições normais não sofrem oxidação ou redução e são inertes aos ácidos e bases. São substâncias altamente lipofílicas, com baixa volatilidade (semi-voláteis), condutividade elétrica e alta condutividade térmica. Suas propriedades químicas, como estabilidade térmica e química, não inflamabilidade, propriedades dielétricas e solubilidade em compostos orgânicos são responsáveis pela ampla aplicação industrial (LANG, 1992).

2.3.3 Principais Fontes de PCBs

Devido ao grande emprego de PCBs globalmente, acredita-se que a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas. Pode-se estimar que cerca de 40% (300.000 toneladas)

entrou para o ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso, principalmente em equipamentos eletro-eletrônicos antigos (PENTEADO & VAZ, 2001).

No Brasil não há registros da produção de PCBs, sendo este importado principalmente dos Estados Unidos e Alemanha. As restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981. Essa portaria estabelece, entre outras coisas, a proibição de fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional. Entretanto permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou a troca do fluido dielétrico por produto isento de PCBs (PENTEADO & VAZ, 2001).

A produção e uso de diversos compostos organoclorados já foi banida em alguns países, entretanto, consideráveis quantidades de PCBs podem estar armazenadas em áreas de depósitos de resíduos ou equipamentos antigos. Acredita-se que cerca de 15% da produção mundial de PCBs encontram-se localizadas em áreas de países em desenvolvimento. Legislações ambientais restringem o uso de novos equipamentos elétricos com PCBs, mas permitem o uso de equipamentos antigos que contenham PCBs até o término de sua vida útil, tornando-se assim possíveis fontes de contaminação ambiental (IWATA et al., 1994).

As principais vias de contaminação ambiental de PCBs são (PENTEADO & VAZ, 2001):

- Acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs;
- Vaporização de componentes contaminados com PCBs;
- Vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor;
- Vazamento de fluídos hidráulicos contendo PCBs;
- Armazenamento irregular de resíduo contendo PCBs ou resíduo contaminado;
- Fumaça de incineração de produtos contendo PCBs ;
- Efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos.

Na maioria dos países, a produção de PCBs foi proibida. Em 1998, PCBs ainda vinham sendo produzidos na Rússia e na Coreia do Norte (CARPENTER, 1998). O controle dos equipamentos industriais ainda existentes segue as orientações da mesma portaria mencionada anteriormente e proíbe o descarte de

PCBs em recursos hídricos, disposição às intempéries além de regulamentar a área de instalação destes em uso (PENTEADO & VAZ, 2001; BRAGA, 2003).

As fontes já existentes e conhecidas assim como as novas fontes de PCBs são de grande importância influenciando na presença, transporte regional e global além do comportamento dessas substâncias no meio ambiente.

2.3.4 Comportamento dos PCBs no Meio Ambiente

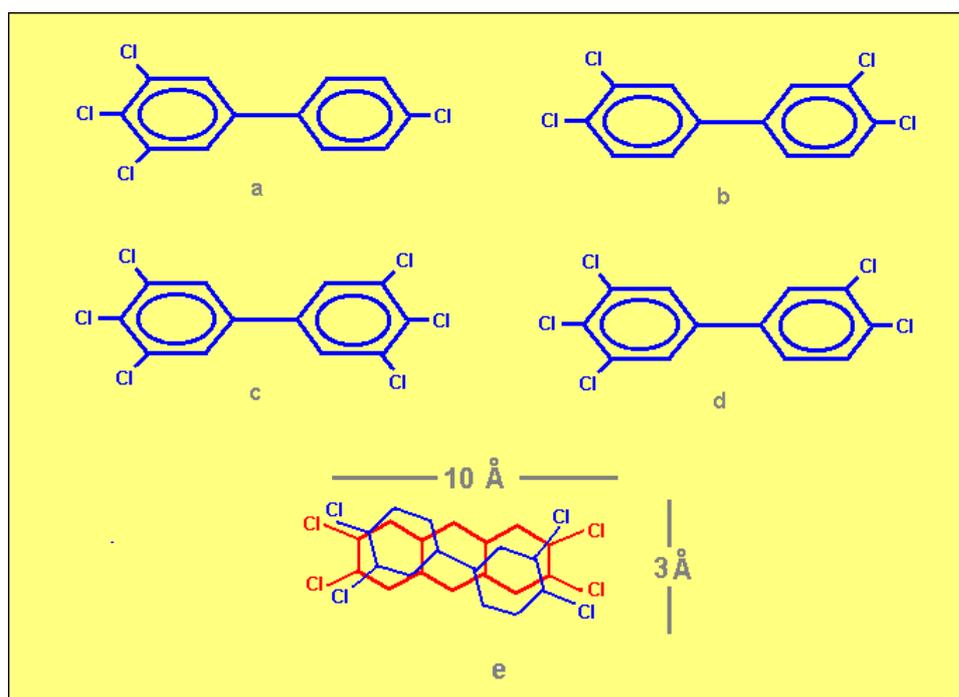
No meio ambiente, essas substâncias são facilmente transportadas pelo ar e pela água presentes nos diversos ecossistemas. No meio ambiente resistem à degradação fotolítica, química e biológica. Conseqüentemente as propriedades químicas mais importantes dessas substâncias são sua estabilidade química e elevada solubilidade em gorduras e solventes orgânicos, com baixa solubilidade em água. Devido a essas propriedades, eles são frequentemente associados ao material particulado e matéria orgânica em amostras ambientais, o que resulta na bioconcentração e bioacumulação em tecidos gordurosos dos organismos vivos com biomagnificação das concentrações nos níveis tróficos da cadeia alimentar e geração de alto potencial de exposição para os seres humanos, mamíferos, pássaros e outras espécies do topo da cadeia alimentar (IPCS, 2006; CORSOLINI et al., 2005). A alta tendência de associação às partículas leva ao acúmulo de PCBs no solo e sedimento onde ocorre a entrada na biota.

A composição da mistura dos congêneres de PCBs presentes no ambiente diferem consideravelmente da mistura industrial original liberada para o ambiente pois a susceptibilidade desses compostos à degradação e à bioacumulação é congênere-específica. Geralmente, os congêneres com o menor número de átomos de cloro substituídos são mais solúveis em água, mais voláteis e possuem maior potencial para a biodegradação. Aqueles com maior número de átomos de cloro são mais resistentes à degradação e à volatilização e adsorvem fortemente em material particulado e são esses que tendem a bioacumular nos tecidos animais (BRAGA, 2003).

2.3.5 Mecanismo de Ação, toxicidade e Consequências da Exposição aos PCBs para a Saúde Humana

O mecanismo de ação e a atividade biológica dos PCBs é específica para cada congêneres desta forma, para cada misturas de PCBs teremos uma atividade toxicológica e biológica diferentes. Grande parte dos efeitos está relacionada à interação com o receptor de hidrocarboneto arila. Utiliza-se como referência a 2,3,7,8-TCDD, principal ligante a este receptor e os efeitos por ela provocados, portanto para os PCBs co-planares, com comportamento parecido a esta substância em relação ao receptor de hidrocarboneto arila sendo denominados “semelhantes às dioxinas”. Os congêneres com substituição não-orto e mono-orto com substituição nas posições 3,4 ou 5 (3, 4, 5 ou 3', 4', 5') são aqueles que despertam interesse toxicológico, pois assumem a conformação planar similar á 2,3,7,8-TCDD além de promoverem efeitos adversos similares (SAFE, 1990, METCALFE e HAFFNER, 1995) (Fig. 2).

Figura 2 - PCBs coplanares com substituição na posição não-orto.



*(a) 3,4,4',5-tetrachlorobifenila; (b) 3,3',4,4'-tetrachlorobifenila; (c) 3,3',4,4',5,5'-hexaclaro bifenila; (d) 3,3',4,4',5-pentaclarobifenila; (e) Comparação entre a forma e tamanho das estruturas de 2,3,7,8-TCDD e de uma bifenila clorada coplanar.

Estes compostos agem através do mesmo mecanismo do 2,3,7,8-TCDD ligando-se ao receptor AhR, ativando-o (BLANKENSHIP et al, 2000).

Cada congênera possui uma afinidade diferente pelo receptor, possuindo um potencial diferente em causar efeitos biológicos. O potencial com o qual cada congênera se liga ao receptor AhR está correlacionado a sua habilidade em causar efeitos semelhantes às dioxinas (comparando-se ao potencial do 2,3,7,8-TCDD) (AHLBOURG et al, 1994; VAN DER BERG et al, 1998). Tais efeitos semelhantes deram origem ao conceito de Fatores de Equivalência de Toxicidade (FET) (BRAGA, 2003).

2.3.6 Exposição Humana e Efeitos à Saúde dos PCBs

A exposição dos seres vivos aos PCBs ocorre através da contaminação ambiental (ar, sedimento e água), como também indiretamente através da dieta.

Os efeitos tóxicos relacionados a exposição ocupacional ou por motivo de incidentes com PCBs, nas últimas décadas, foram observados em algumas ocasiões. Os maiores estudos epidemiológicos foram realizados após acidente no Japão (Yusho) e em Taiwan (YuCheng) (BRAGA, 2003). Estes dois episódios de contaminação por PCBs em Yusho e Yucheng, envolveram a contaminação de alimentos e, neste caso, a ingestão média diária de óleo de arroz contaminado foi estimada em 154.000 pg EQT-l/kg pc/dia valor 5 vezes maior do que a média reportada do valor considerado normal de ingestão para vários países (ROGAN et al, 1988).

O primeiro ocorreu no Japão em 1968 e envolveu mais de 1.600 indivíduos que ingeriram óleo de arroz contaminado com PCBs. Os efeitos incluíram cloracne, hiperpigmentação da pele, dor, neuropatia periférica e fortes dores de cabeça. Os bebês nascidos de mães contaminadas apresentaram efeitos similares além de baixo peso ao nascer e dano no desenvolvimento (KIMBROUGH, 1987; SAFE, 1994). O incidente em Taiwan ocorreu em 1979 onde cerca de 2.000 pessoas consumiram óleo de arroz contaminado com óleo de PCBs. A doença foi chamada de YuCheng que significa “doença do óleo” em chinês (BRAGA, 2003).

Os dados sobre efeitos à saúde humana a partir da exposição a PCBs baseados na exposição ocupacional ou no consumo de peixes contaminados

correlacionaram elevados níveis de exposição com efeitos subclínicos potenciais. Os principais efeitos observados foram perda contínua de peso corporal e alterações no fígado (WHO, 1992; ATSDR, 2000).

Também já foram descritas alterações de desenvolvimento fetal como baixo peso no nascimento, alterações hormonais, baixo desenvolvimento intelectual, problemas comportamentais, alterações do sistema imune e endócrino (disruptores), alterações no sistema nervoso central, danos hepáticos e na pele (CORSOLINI et al., 2005). Devido ao seu potencial carcinogênico a Agência Internacional para a Pesquisa sobre o Câncer (IARC) anunciou em 14 de fevereiro de 1997, que a dioxina o mais potente, a 2,3,7,8-TCDD, é considerada carcinogênico Classe 1 (IARC, 1997).

Em crianças as conseqüências para a saúde podem incluir o desenvolvimento de câncer, imunotoxicidade e efeitos tóxicos relacionados ao aparelho reprodutivo (CHARNLEY e KIMBROUGH, 2006).

2.3.7 PCBs marcadores e sua importância no monitoramento ambiental e biológico

No estudo proposto foram analisados os 6 congêneres de PCBs que são conhecidos como PCBs marcadores (Quadro 5).

Quadro 5 - Relação dos PCBs marcadores.

Congêneres
2,4,4'-TriCB (IUPAC #28)
2,2',5,5'-TCB (IUPAC #52)
2,2',4,5,5'-PeCB (IUPAC #101)
2,2',3,4,4',5'-HxCB (IUPAC #138)
2,2',4,4',5,5'- HxCB (IUPAC #153)
2,2',3,4,4',5,5'- HpCB (IUPAC #180)

Fonte: BRAGA, 2003.

Os PCBs marcadores são usados historicamente para avaliar/determinar o total dos PCBs numa amostra. O método da análise dos PCBs marcadores foi desenvolvido como alternativa de análise rápida determinando as concentrações de somente seis congêneres representativos (maior abundância) para calcular o conteúdo total de PCBs numa amostra usando multiplicadores definidos para diferentes matrizes analisadas (BRAGA, 2003).

2.3.8 Ingestão de PCBs através de consumo de peixes

Em relação às dioxinas a Divisão de Proteção a Saúde e ao Consumidor da União Européia (EU), o Comitê Científico para Alimento (SCF) e a OMS estabeleceram novos valores para a ingestão diária tolerável (IDT). A IDT foi reduzida de 10 pg/kg de peso corporal para uma variação de 1-4 pg/kg de peso corporal e ainda limitou a Ingestão semanal tolerável (IST) em 14 pg 2,3,7,8-TCDD/kg de peso corporal (WHO, 1999; WHO, 2001; SCF, 2001; VAN LAREBEKE, et al. 2002;).

Estudos desenvolvidos na Alemanha em 2002 dos níveis de dioxinas e PCBs semelhantes às dioxinas em peixes comercializados no mercado varejista no período de 1995 a 1998 demonstraram uma ingestão diária de 6.2 pg EQT-OMS (somente PCDD e PCDFs) por pessoa por dia, relativos a um consumo diário médio de 20g de peixes por pessoa (KARL et al., 2002). Na Itália Corsolini et al. (2004) observaram que para um consumo semanal médio de 100g de peixe por pessoa os valores da ingestão semanal média de dioxinas e PCBs semelhantes às dioxinas variaram entre 197 e 465 pg EQT-OMS/semana. Entretanto para um consumo semanal médio de 400 g por pessoa esse valores variaram entre 788 e 1860 pg EQT-OMS/semana. Em Tóquio, no Japão, estudo semelhante, realizado no período de 1999 a 2004, Sasamoto et al. (2005) observaram a variação da ingestão diária de dioxinas entre 1,25 e 2,18 pg EQT-OMS/kg mc/dia. A maior contribuição para este valor ocorreu pela presença de PCBs presentes no peixe, consumido em uma quantidade média de 79 g/pessoa/dia.

Estes dados mostram que a exposição aos PCBs através de consumo de peixe é significativa e o monitoramento desta matriz é de grande importância.

Entretanto, cabe ressaltar a escassez de dados nacionais sobre essas substâncias em peixes consumidos pela população brasileira.

2.3.9 Estudos Realizados no Brasil

No Brasil, estudos realizados por Mazzilli em 1975 sobre os hábitos alimentares da população de duas cidades do litoral sul de São Paulo, Icapara e Pontal de Ribeira, demonstram um consumo elevado de peixe pela população local com quantidades diárias de 130,5 g/dia/pessoa e 180,4 g/dia/pessoa respectivamente. Entretanto, com relação ao padrão alimentar da população brasileira, existe poucos dados disponíveis quanto ao consumo de alimentos. A nível nacional, um dos levantamentos mais importantes ocorreu há quase 30 anos (ENDEF - Estudo Nacional de Despesa Familiar/1974). Desde então o Brasil apresentou diversas mudanças em seu perfil socioeconômico e demográfico e, conseqüentemente, alimentar (AQUINO e PHILIPPI, 2002). Torna-se necessário estudo mais abrangente do perfil dos hábitos alimentares brasileiros, principalmente relacionados ao pescado.

Estes dados mostram que a exposição às dioxinas e PCBs através de consumo de peixe pode ser significativa e o monitoramento desta matriz é de grande importância. Cabe ressaltar a escassez de dados nacionais sobre as dioxinas, furanos e PCBs. Um dos poucos dados existentes no Brasil de estudos avaliando os níveis de dioxinas no pescado foi o relatório desenvolvido em 2001 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Neste documento foi descrita a contaminação da água, dos sedimentos e dos organismos aquáticos do sistema estuarino de Santos e São Vicente e a Baía de Santos, relacionando-a com as fontes potenciais de poluentes existentes na região. Como valor de referência foi utilizado o critério da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA, 1999), em que concentrações acima de 0,15 ppt EQT permitem o consumo de, no máximo, três refeições de 227 gramas ao mês. Foi observado que amostras de ostras, mexilhões e siris apresentaram valores mais elevados do que o limite máximo utilizado como padrão estando impróprios para consumo (CETESB, 2001).

Um dos poucos dados nacionais envolvendo a contaminação do pescado por esses poluentes foi o estudo desenvolvido por Silva et al. (2007). Nesta pesquisa foram analisadas as concentrações de PCBs e dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) em duas espécies de peixes predadores, tubarão azul (*Prionace glauca*) e meka

(*Xiphias gladius*) capturados na costa brasileira. Os autores encontraram uma concentração média de 430,94 ng de Σ PCBs/g de lipídio (variando entre 185,13 e 714,74 ng de Σ PCBs/g de lipídio) para o tubarão azul e uma concentração média de 127,16 ng Σ PCBs/g de lipídios (variando entre 19,67 e 319,57 ng Σ PCBs/g de lipídios) para o meka. Os autores enfatizam que apesar da concentração de PCBs encontradas nessas duas espécies, estar dentro do limite considerado seguro pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o estabelecimento de um limite máximo permitido para o pescado é importante para minimizar a exposição da população brasileira a essas substâncias. Ainda alertam para a interferência da sazonalidade e local de captura dos peixes como fatores importantes, de interferência, na concentração desses poluentes no pescado.

Entretanto, apesar das espécies de pescado analisadas serem destinadas a exportação, principalmente para o mercado asiático, os resultados encontrados apontaram indícios da presença desses poluentes. Torna-se evidente a importância do desenvolvimento de estudos mais específicos relacionados às características de cada região do Brasil quanto à contaminação do pescado. Entretanto é de fundamental importância estudos paralelos relacionados à identificação dos diferentes hábitos alimentares no país, assim como a identificação das diferentes espécies capturadas e cultivadas de maior comercialização, assim como seu destino final de comercialização no mercado externo ou interno.

Desta forma possibilitam as autoridades nacionais competentes implementar medidas adequadas de controle sanitário que garantam a segurança da saúde da população e que possuam, para os produtos destinados a comercialização no mercado interno, o mesmo rigor estabelecido para os produtos de exportação uma vez que este último muitas vezes sofre uma fiscalização muito mais rigorosa devido às exigências impostas pelos países importadores.

2.3.10 Panorama internacional e importância da legislação no monitoramento dos POPs

Algumas ocorrências de caráter econômico, social e diplomático ilustram o impacto dos PCBs na Vigilância em Saúde. Essas substâncias são encontradas em nível de traços em diversos compartimentos ambientais e biológicos, e cerca de 90 a 95 % da exposição humana a esses compostos ocorre através de alimentos com elevada concentração de gordura. Isto caracteriza a existência de fatores de risco à

saúde humana, cujo controle é de competência das Vigilâncias Ambiental e Sanitária.

No âmbito internacional, após longo processo de reuniões e negociações entre diversos países, sob a responsabilidade do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), foi assinada uma convenção que trata desses poluentes, na cidade de Estocolmo, Suécia no ano de 2001. A Convenção de Estocolmo ou Convenção dos POPs teve como objetivo proteger a população e o meio ambiente através do controle do uso, produção e monitoramento dessas substâncias. Após sua entrada em vigor no início de 2004, os países signatários, como o Brasil, possuem a responsabilidade de planejar ações de implementação da convenção, como a construção do inventário de fontes emissoras e o desenvolvimento de programas de monitoramento dos níveis de PCDD, PDDF e PCBs em matrizes ambientais e biológicas (ROSA, 2006).

Episódios passados relacionados ao consumo de alimentos contaminados, como os incidentes ocorridos na Alemanha e na Bélgica e que envolveram o Brasil, reforçam a discussão quanto à definição de limites máximos, aprimoramento técnico, programas de monitoramento e o incentivo ao aporte laboratorial. E intensificam a importância do controle das barreiras sanitárias internas e externas garantindo a segurança e saúde do consumidor.

Em consequência destes dois episódios surgiram no Brasil as primeiras legislações direcionadas ao controle dos níveis de PCDDs, PCDFs e PCBs. Primeiramente, o incidente de contaminação de pellets de polpa cítrica exportados para União Européia levou o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a estabelecer um limite de 500 pg EQT-I/kg em farelo de polpa cítrica e na cal (BRASIL, 1999a). Em conjunto a esta ação, a Instrução Normativa N° 10, de 18 de maio de 1999, institui o programa de monitoramento contínuo de cal utilizada na fabricação de produtos destinados à alimentação animal (BRASIL, 1999e).

Em 2 de agosto de 1999 é publicada em Diário Oficial da União (D.O.U.), a Resolução N° 364, de 29 de julho de 1999, que dispõe sobre importação de alimentos industrializados de origem belga que tenham na sua formulação carne bovina, suína, carne de aves, ovos, leites e derivados destes produtos e estabelece a necessidade de Certificado Sanitário Oficial devido à contaminação de ração animal ocorrida neste país (BRASIL, 1999b). Esta resolução fixava valores nulos para dioxinas e produtos de origem belga, e foi revogada pela Resolução - RDC N°

15, de 5 de novembro de 1999 (BRASIL, 1999c) e em 19 de novembro de 1999 a Resolução – RDC N° 19 dispõe sobre os limites de dioxinas em produtos de origem animal provenientes da Bélgica, fixando em 3 pg/g de gordura como limite máximo permitido (BRASIL, 1999d).

A partir desta ocorrência inicia-se a discussão quanto à definição de limites, considerando-se a escassez de dados nacionais sobre as dioxinas, furanos e PCBs. Assim como à necessidade de controle interno destas substâncias, com aprimoramento técnico e laboratorial, implantação de programas de monitoramento. Como consequência foi estabelecido o Primeiro Programa Nacional de Controle da Presença de Dioxinas em Alimentos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, que se limitou na análise de somente 54 amostras de leite Longa Vida (KRAUSS et al., 2000).

2.3.11 Limites Máximos Permitidos

Atualmente com o aumento do fluxo de importações e exportações de alimentos e produtos relacionados, é de extrema importância que os países com base nos estudos e pesquisas desenvolvidas e aplicação direta dos órgãos de vigilância sanitária, se preocupem cada vez mais em estabelecer valores de segurança para os possíveis contaminantes dos alimentos.

Por esta razão, a Comissão Européia, com o apoio do Comitê Científico para Alimento (SCF), determina níveis máximos permitidos para esses contaminantes em gêneros alimentícios, implantando a regulamentação EC N° 2375/2001 e EC N° 466/2001. Para o pescado o limite máximo permitido é de 4 pg EQT-OMS/g de lipídio para PCDD/PCDFs e 8 pg EQT-OMS/g de lipídio para PCBs (UE, 2006). A Divisão de Proteção a Saúde e ao Consumidor da UE, o SCF e a FAO/WHO *Expert Committee on Food Additives* (JECFA) estabeleceram novos valores para a ingestão diária aceitável (IDA). A IDA foi reduzida de 10 pg EQT-OMS/kg de massa corporal (mc) para uma variação de 1-4 pg EQT-OMS/kg de mc e ainda limitou a Ingestão semanal aceitável (ISA) em 14 pg 2,3,7,8-TCDD/kg de mc (WHO, 1999; WHO, 2001; SCF, 2001; VAN LAREBEKE, et al. 2002). Nos Estados Unidos os níveis do máximo permitidos para PCBs e DDT são 2 e 5 µg/g, respectivamente (FDA/EPA, 2001).

No Brasil, para os PCBs, MAPA através do Programa Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) estipula o nível máximo permitido de 50 µg/kg

de alguns POPs para peixes de cultivo, presentes na Instrução Normativa Nº 8, de 29 de Abril de 2010 como demonstrado no quadro (BRASIL, 2010). Entretanto não estão contemplados os limites de referência para dioxinas, furanos e outros organoclorados nesta matriz. Além disso, o PNCRC não contempla valores de referência para nenhum POP para a matriz “peixe de captura” como observado nas legislações de diversos países assim como dos órgãos internacionais relacionados à segurança alimentar (Quadro 5).

Quadro 5 - Limite de referência estabelecido para Pesticidas, Organosclorados e PCBs, em peixes de cultivo determinados pelo MAPA.

Grupo	Analito	Matriz	Limite de Referência (µg/kg)
Pesticidas, Organosclorados e PCBs	Alfa-HCH	Peixe cultivo	50
	Beta - HCH		
	Delta - HCH		
	Aldrin		
	Dieldrin		
	Endrin		
	Heptaclo		
	Dodecaclo		

Fonte: Brasil, 2010.

Frente à grande quantidade de estudos internacionais envolvendo a contaminação por pescado por PCBs e a contribuição deste alimento para a ingestão diária humana destes poluentes, a escassez de dados científicos brasileiros nesta área torna evidente a necessidade de ampliação dos estudos nesta área.

A determinação dos seus níveis deve ser adotada considerando-se a importância da presença dessas substâncias nos alimentos, assim como as diferentes formas de contaminação dos mesmos e as possíveis barreiras sanitárias que envolvem os processos de importação e exportação. Outro fator importante é a elaboração de uma legislação adaptada às características brasileiras, que junto com programas de monitoramento contínuo, utilize os mesmos parâmetros internacionais adotados. A colaboração conjunta dos órgãos de controle competentes como o MAPA e a ANVISA são fundamentais para a fiscalização e controle sanitário visando à qualidade e segurança do pescado consumido no país.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo avaliar as concentrações dos elementos inorgânicos e bifenilas policloradas no pescado comercializado no município Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

3.2 Objetivos específicos

- Levantar as espécies de peixe oferecidas no mercado varejista do Estado de Rio de Janeiro, incluindo dados sobre a quantidade comercializada;
- Determinar os níveis de Al, Fe, Mn, Zn, Co, Cu, As, Se, Cd, Ba, Pb e Bi nas espécies estudadas;
- Avaliar a distribuição das concentrações dos diferentes elementos em cada espécie de peixe analisada;
- Determinar os níveis de PCBs nas espécies estudadas;
- Comparar os valores encontrados dos elementos traço e dos PCBs com os limites seguros indicados pela legislação nacional e internacional;
- Avaliar o grau de risco à exposição a partir dos cálculos de ingestão média e comparação com os valores de referência;
- Gerar dados para subsidiar estudos da estimativa de contaminação das espécies de peixes estudadas;
- Estimar a possibilidade de risco da população do Rio de Janeiro expostas a contaminantes inorgânicos e PCBs através do consumo de peixe;
- Fornecer dados à Agência Nacional de Vigilância Sanitária para a discussão sobre a futura implantação de medidas de monitoramento e controle desta substância no pescado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Seleção e identificação das espécies de peixes a serem estudadas

A escolha das espécies de peixes analisadas foi feita baseada em um levantamento prévio das espécies de peixes de maior comercialização junto às principais redes de supermercados, frigoríficos especializados em pescado e aos próprios comerciantes do mercado São Pedro no município de Niterói, local escolhido para a coleta das amostras. Para o presente estudo as espécies selecionadas foram capturadas próximo ao litoral do estado do Rio de Janeiro.

4.2 Identificação das espécies de peixes coletadas

A identificação das espécies dos peixes analisados no presente trabalho foi feita no Departamento de Tecnologia de Alimentos (MTA) da Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade Federal Fluminense (UFF), pelo Professor Doutor Sergio Carmona de São Clemente professor titular da disciplina de Inspeção e Tecnologia de Pescado e Derivados.

Os peixes foram selecionados pelo tamanho e peso correspondente ao animal adulto. Com auxílio de pinças, faca e bisturi foi retirado o músculo dorsolateral de cada espécime (filé). Cada filé foi pesado individualmente (Fig. 14), sendo todos os tecidos musculares de uma mesma espécie homogeneizados formando uma amostra composta. Em seguida ETA amostra composta foi separada em cinco alíquotas (três com 100g e duas com 150g) acondicionadas em papel alumínio exceto uma alíquota de 100g acondicionada em saco plástico para análise de elementos inorgânicos.

Uma alíquota de 100g de cada espécime foi pesada em balança analítica para obtenção do peso úmido, acondicionada em placas de petri (previamente rinsadas com hexano) e acetona e congeladas em freezer a -80°C por no mínimo 24h. A secagem foi realizada com o liofilizador modelo Liotop® K105. Os tecidos liofilizados foram pesados em balança analítica para obtenção do peso seco, e posteriormente macerados e homogeneizados no triturador modelo IKA® A11. As amostras tratadas foram transferidas para frascos com tampa vedados e guardados sob refrigeração.

A partir dos valores do peso úmido e seco do tecido muscular foi possível obter a porcentagem de umidade para cada espécie através da fórmula:

$$\% \text{ de massa seca do tecido} = (\text{massa final/massa inicial}) \times 100$$

$$\% \text{ umidade do tecido} = 100 - \% \text{ peso seco do tecido}$$

4.3 Metodologia Analítica para Determinação dos Elementos Inorgânicos e PCBs

4.3.1 Análise de elementos inorgânicos

As análises de elementos inorgânicos foram realizadas no Laboratório de Contaminantes Inorgânicos localizado no Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) da Fiocruz em parceria com o GPEAA – Grupo de Pesquisa Espectroanalítica, Automação e Ambiental do departamento de Geoquímica Ambiental da UFF. Os contaminantes orgânicos foram analisados no Laboratório de POPs localizado no Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH) da Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP), ambos localizados na Fiocruz, Rio de Janeiro.

Os materiais e reagentes utilizados estão descritos a seguir:

- Balança analítica Ohaus Adventurer™ Pro, Toledo do Brasil, modelo AV264CP;
- Cadinhos de porcelana;
- Chapa aquecedora IKA® C-MAG HS 7, modelo 186;
- Ácido nítrico (HNO₃) 65% P.A. – F. Maia, Indústria e comércio Ltda;
- Nitrato de magnésio (Mg (NO₃)₂ x 6 H₂O) – Merck, Art. 5853;
- Forno mufla - Fan®, modelo 412;
- Tubos de polipropileno Falcon 14ml.

4.3.1.1 Preparo das amostras

As amostras foram tratadas segundo a metodologia descrita por Santos (2004). Inicialmente foram pesados cerca de 5 g de cada amostra liofilizada, em cadinho de porcelana em duplicata, em seguida foram adicionados 5 mL de HNO₃ p.a. e 5 mL de Mg(NO₃)₂·6 H₂O. As amostras foram colocadas em chapa de aquecimento para secar e levadas para o forno mufla em uma temperatura inicial de 150°C e posteriormente aumentada a cada 30 minutos em 50°C até 450°C e calcinadas por no mínimo 12 horas. Após a diminuição da temperatura as amostras foram retiradas da mufla e adicionados 5mL de HNO₃ (10%), em seguida as amostras foram transferidas cuidadosamente para tubos graduados de 14mL e completou-se o volume com água deionizada em sistema de purificação Milli-Q (Millipore).

4.3.1.2 Metodologia Analítica

Os elementos analisados foram: Al, Fe, Mn, Zn, Co, Cu, As, Se, Cd, Ba, Pb e Bi. Para os a leitura da concentração de Al, Zn, Fe, Mn foi utilizado o Espectrômetro de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-OES), modelo iCAP 6300, com configuração dupla (axial e radial) e Software operacional: iTEVA (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, England).

As condições operacionais foram:

- Potência da radiofrequencia: 1350W
- Fluxo de gás do plasma: 15L/min
- Fluxo de gás auxiliar: 1,5 L/min
- Pressão do nebulizador: 0,2 bar
- Tempo de integração: 1s
- Tempo de estabilização: 5s
- Tipo de nebulizador: MiraMist
- Tipo de câmara de nebulização: Ciclônica

Comprimentos de onda utilizados:

- Al: $\lambda = 167,079 \text{ nm}$
- Fe: $\lambda = 259,940 \text{ nm}$
- Mn: $\lambda = 257,610 \text{ nm}$
- Zn: $\lambda = 213,856 \text{ nm}$

A solução padrão multielementar estoque para preparo das soluções de calibração de As, Co, Bi e Se em uma concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizada, foi comprada do fabricante SPEX CertiPrep (Greater London, UK) para Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Ba e Pb na concentração de $10000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi comprada do fabricante Ultra Scientific (Rhode Island, USA) e para Cd na concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi comprada do fabricante SpecSol (São Paulo, Brazil).

Para a leitura da concentração dos elementos Co, Cu, As, Se, Cd, BA, Pb e Bi foi utilizado Espectrômetro de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) marca modelo X-Series II com Software operacional: PlasmaLab (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany).

As condições operacionais foram:

- Potência do plasma: 1400W
- Fluxo do gás frio: 13,0 L/min
- Fluxo do gás auxiliar: 0,70 L/min
- Fluxo do gás do nebulizador: 0,95 L/min
- Fluxo do gás adicional: 0,14 L/min
- Aquisição de amostra: 0,90 mL/min
- Resolução: 300
- Extração: -125
- Tempo de leitura: 10 ms
- Canais por unidade de massa atômica: 1
- Tipo de nebulizador: Meinhard
- Tipo de câmara de Nebulização: Cônica

Padrões internos utilizados:

Isótopos utilizados: ^{45}Sc , ^{72}Ge , ^{103}Rh e ^{205}Tl , para concentração final de 50 ppb.

Isótopos determinados dos analitos:

^{59}Co ; ^{65}Cu ; ^{75}As ; ^{82}Se ; ^{111}Cd ; ^{137}Ba ; ^{208}Pb e ^{209}Bi

As figuras de mérito para os elementos analisados estão resumidas na tabela 1a e 1b.

Tabela 1a - Comprimento de onda (λ), coeficiente de correlação (r), equação da reta, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) para os elementos traço analisados pelo ICP-OES.

Elemento	λ (nm)	r	Equação da reta	LOD	LOQ
Al	167.079	0.9997	$y = 60.24 x - 1.68$	$0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Fe	259.940	0.9999	$y = 397.5 x - 0.53$	$0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Mn	257.610	0.9999	$y = 2581.93 x + 2.45$	$0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Zn	213.856	0.9998	$y = 32536.75 x + 21.33$	$0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabela 1b - Isótopos, coeficiente de correlação (r), equação da reta, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) para os elementos traço analisados pelo ICP-MS.

Elemento	Isótopos	r	Equação da reta	LOD	LOQ
Co	^{59}Co	0.9996	$Y = 126359.03 x - 26902.16$	$0.05 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Cu	^{65}Cu	0.9998	$Y = 12469.44 x + 4947.68$	$1.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$10.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
As	^{75}As	0.9999	$y = 6370.21 x + 245.47$	$1.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$10.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Se	^{82}Se	0.9999	$y = 835.45 x + 14.31$	$0.01 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Cd	^{111}Cd	0.9999	$Y = 5401.23 x + 1656.98$	$0.01 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Ba	^{137}Ba	0.9999	$Y = 15329.46 x + 596.86$	$0.05 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$5.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Pb	^{208}Pb	0.9999	$Y = 90225.45 x + 14137.64$	$0.05 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$5.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Bi	^{209}Bi	0.9998	$Y = 74149.14 x - 11454$	$0.05 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

y = absorvância e x = concentração dos elementos correspondentes

4.3. 1.3 Limpeza da vidraria

Todo o material utilizado nas análises dos elementos inorgânicos foi lavado com detergente e água e foi deixado de molho em uma solução de Extran[®] 10% por no mínimo 24 horas. Posteriormente foi lavado com água desionizada, deixado em uma solução de HNO₃ 10% e após 24 horas foi novamente lavado com água desionizada.

4.3.2 Determinação de Bifelilas Policloradas

A avaliação da contaminação dos peixes por PCBs foi realizada em quatro etapas seguindo a metodologia de Yang et al. (2010) com algumas modificações:

- Liofilização;
- Extração por Soxhlet e determinação de teor de gordura;
- Fortificação da gordura com padrão interno marcado (^{13}C);
- *Cleanup* que consistiu em tratamento do extrato por cromatografia líquida em coluna aberta multicamada;
- Análise Instrumental por cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas.

Os materiais, reagentes e solventes utilizados estão descritos a seguir:

- Vidrarias de borosilicato calibradas, previamente limpas e descontaminadas;
- Bastões de vidro;
- Beckers;
- Balões de vidro de 500 ml;
- Colunas de vidro de 30 cm de comprimento
- Extrator Soxhlet
- Frascos de 4 e 7 ml
- Pipeta Pasteur
- Pérolas de vidro
- Pipetas
- Seringa de 50 e 100 μl (Hamilton)
- Cartuchos de celulose de 12,3 cm de comprimento e 41 mm de diâmetro interno (Whatman)
- Espátulas
- Pêras
- Picetes
- Mantas de aquecimento para balões de 500 ml (Fisatom)

- Rotavapor com bomba de teflon e válvula controladora de pressão (Büchi)
- Evaporador de nitrogênio

Insumos

- Acetona PA (Merck)
- Acetona RP (Merck)
- Ácido sulfúrico PA (Merck)
- Água ultra-pura (MiliQ)
- Detergente neutro (Extran)
- Diclorometano RP (Merck)
- Florisil (100 –200 mesh) (Merck)
- Hexano RP (Merck)
- Hidróxido de Sódio PA (Merck)
- Isoctano RP (Merck)
- Nitrogênio UP (White Martins)
- Sulfato de sódio anidro (Merck)
- Sílica Gel 60 (70 –130 mesh) (Merck)
- Padrão interno em nonano contendo os PCBs 28, 52, 101, 138, 153, 180 marcados com carbono treze ($^{13}\text{C}_{12}$) (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA, USA)

4.3.2.1 Preparação das fases estacionárias para o “clean-up”

O material cromatográfico deve estar livre de contaminação orgânica e a sua atividade pré-definida. Para este fim, todas as fases estacionárias, receberam um tratamento por aquecimento em mufla, a temperatura de 550 °C por, pelo menos, 10 horas. O material tratado permaneceu em resfriamento até 100 °C na própria mufla e, depois, foi transferido para um dessecador. O ajuste da atividade e modificação química de cada material utilizado encontra-se descrito a seguir.

Silica gel com 5% de água

95 g de sílica gel tratada foram pesadas num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturados com 5 g de água ultra-pura. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso para entrar em equilíbrio.

Silica gel com ácido sulfurico

56 g de sílica gel tratada foram pesadas num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturadas a 44 g de ácido sulfúrico PA. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso para entrar em equilíbrio.

Silica gel com NaOH

100 g de sílica gel tratada foram pesadas num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturadas com 30 ml de uma solução 1M de NaOH PA. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso para entrar em equilíbrio.

Florisil

97 g de florisil tratado foram pesados num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturados com 3 g de água ultra-pura. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por 24 horas para entrar em equilíbrio. A validade deste material é de um mês.

4.3.2.2 Limpeza e descontaminação da vidraria

Antes da limpeza, a vidraria utilizada foi descontaminada com acetona P.A. Em seguida, lavada com uma solução 15% v/v do detergente (Extran) em água. Posteriormente, colocou-se o material imerso nesta solução por 24 horas e após este intervalo, lavou-se com o auxílio de escovas e esponjas. Na etapa seguinte, realizou-se a rinsagem do material com água da torneira e deionizada, deixando-o secar a temperatura ambiente. Finalmente, fez-se a rinsagem com acetona e hexano RP.

4.3.2.3 Metodologia analítica

Extração e determinação de teor de gordura

As amostras foram extraídas por cerca de 20 horas (cerca de 200 ciclos), em extrator soxhlet, utilizando-se uma mistura 1:1 (v/v) de diclorometano e hexano (250 ml). Cerca de 25 g de amostra liofilizada foi pesada no cartucho de celulose. Após adicionar uma camada de aproximadamente 1 cm de sulfato de sódio anidro, o cartucho com a amostra foi cuidadosamente colocado no aparelho de soxhlet e realizada a extração. Evaporou-se o solvente no rotavapor até permanecer somente

a gordura. Em seguida a mesma foi tratada com um leve fluxo de nitrogênio ultra puro (UP) para retirada de qualquer resíduo de solvente. A massa exata da gordura foi determinada através de pesagens consecutivas até se obter o peso constante.

Coluna de multi-camada

Inicialmente, com auxílio de seringa de vidro previamente rinsada com hexano e acetona, uma alíquota de cerca de 0,5g da gordura extraída foi fortificada com 30 µL (300 ng/ml) do padrão interno contendo uma mistura dos congêneres de PCBs marcados ($^{13}\text{C}_{12}$). O tratamento de limpeza foi realizado em uma coluna de multi-camadas. A coluna de 45 cm de comprimento foi preenchida de baixo para cima conforme descrito a seguir:

- Lã de vidro
- 1cm de Na_2SO_4 anidro
- 1g de florissil
- 1g de sílica gel com 5% de água ultra-pura
- 5g de sílica gel com 30% p/p de solução 1 M de NaOH PA
- 1g de sílica gel com 5% de água ultra-pura
- 10g de sílica gel com H_2SO_4 PA, 56:44 (p/p)
- 1g de sílica gel com 5% de água ultra-pura
- ~ 1cm de Na_2SO_4 anidro

O ácido sulfúrico e hidróxido de sódio tem a finalidade de eliminar as substâncias interferentes co-extraídas da matriz. Após o condicionamento da coluna com 30 ml de hexano RP e a introdução da amostra, os compostos de interesse foram eluídos com 125 ml de hexano RP. Após a eluição, o eluato foi evaporado até a secura e resuspendido com diclorometano RP e transferidos para frascos de 4 ou 7 ml. Em seguida o eluato foi evaporado novamente até a secura e transferido com 100 µL de diclorometano RP para frascos de vidro de 4 ou 7 mL. Em seguida o eluato foi novamente evaporado em fluxo de nitrogênio UP. Na etapa final de limpeza o eluato foi resuspendido com 30 µL de isoctano.

4.3.2.4 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

A análise das PCBs foi executada com um cromatógrafo a gás (Agilent 6890N Series) acoplado ao detector seletivo de massas (Agilent 5973). Os parâmetros do cromatógrafo estão listados a seguir:

- Injetor → modo: sem divisão de fluxo (“splitless”), temperatura: 300 °C; volume injetado 2 µl;
- Coluna → DB-5ms (J&W) com 60m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 µm, modo: vazão constante, vazão da coluna: 2,1 ml/min, gás de arraste: hélio ultra-puro;
- Programa de temperatura do forno → 90 °C por 1 min, 20 °C/min até 240 °C, 240 °C por 0,6 min, 3 °C/min até 280 °C, 280 °C por 4,5 min, 20° C/min até 300 °C, 300 °C por 8,07 min.

Os parâmetros do espectrômetro de massas estão listados a seguir:

- Temperatura da linha de transferência: 300 °C, temperatura da fonte de íons: 230 °C, temperatura do quadrupolo: 150 °C;
- Ionização: impacto de elétrons, energia do feixe de elétrons: 70 eV;
- Modo de detecção: varredura de íons múltiplos (Tabela 2).

Tabela 2 - Íons monitorados de PCBs nativos e marcados.

Congêneres	Nativo		Marcado ¹³ C	
	m/z	m/z	m/z	m/z
PCB 28	256	258	268	270
PCB 52	290	292	302	304
PCB 101	326	328	338	340
PCB 138	360	362	372	374
PCB 153	360	362	372	374
PCB 180	394	396	406	408

Cada congênera foi considerado identificado quando a relação dos íons estava dentro da faixa de $\pm 15\%$ do valor da relação teórica dos íons e a faixa de variação do tempo de retenção absoluto cerca de ± 10 segundos em relação ao tempo de retenção absoluto determinado com a solução padrão.

A recuperação foi calculada através de comparação da resposta de cada congênera do padrão interno marcado na amostra com a resposta de cada congênera do padrão interno marcado numa solução padrão. A concentração da solução padrão foi a concentração teórica que deve se encontrar na amostra sem nenhuma perda (massa de PCB fortificada / volume final). A solução padrão foi incluída em cada sequência de determinação. A recuperação dos seis congêneres variou entre 78% e 91%.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados através da relação sinal/ruído comparando a resposta do padrão interno com o ruído nos traços de íons nativos da amostra. Os limites de detecção variaram entre 0,05 e 0,08 ng/g de lipídio e os limites de quantificação entre 0,15 e 0,27 ng/g de lipídio.

4.4 Tratamento Estatístico dos Resultados

um estudo estatístico das concentrações dos elementos traço obtidas foi feito utilizando o teste de Kolmogorov-Smirnov para verificar se as variáveis (peso (kg), comprimento (cm), concentração individual de cada elementos traço ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)) respeitavam uma distribuição normal.

Em seguida a avaliação dos teores dos elementos traço encontrados foi realizada a partir de uma comparação entre as concentrações de cada elemento individualmente determinado para cada espécie onde foi aplicado o Teste de Kruskal-Wallis a um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$) a um grau de repetição de 10 vezes para cada espécie. Em seguida foi realizado o teste de Dumm a um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$) para comparação pareada e identificação das espécies onde foi observada diferença estatisticamente significativa das concentrações dos elementos analisados.

Para a análise de correlação entre as concentrações dos elementos traço foi utilizado um teste de correlação não paramétrico, o teste de Coeficiente de Correlação de Postos de Spearman a um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

A correlação entre as espécies e a concentração dos elementos traço estudados foi realizada a partir do teste de Teste Qui-Quadrado de Pearson com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, para a análise estatística dos resultados das concentrações obtidas de PCBs foi realizado teste de Kolmogorov-Smirnov para verificar se as variáveis selecionadas (peso (kg), comprimento (cm), gordura (g), concentração individual dos congêneres de PCBs marcadores ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) e somatório das concentrações totais dos PCBs marcadores ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) respeitavam uma distribuição normal.

Em seguida para a análise de correlação entre as variáveis selecionadas optou-se por utilizar um teste de correlação não paramétrico, o teste de Coeficiente de Correlação de Postos de Spearman a um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

A análise entre a correlação entre as espécies e o peso (kg), o comprimento (cm), a gordura (g), a concentração individual dos congêneres de PCBs marcadores ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) e o somatório das concentrações totais dos PCBs marcadores ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), foi realizada a partir do teste de Teste Qui-Quadrado de Pearson com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Os programas computacionais utilizados foram o Bio Stat 5.0 ano 2007 e SPSS Statistic 17.0.0 ano 2008.

4.5 Avaliação do Risco Proveniente da Ingestão de Elementos Inorgânicos Presente Nos Peixes Estudados

A análise de risco foi realizada para os elementos traços essenciais e tóxicos, porém foram selecionados somente elementos com valores de referência para RDA, Rfd, PTWI e PMTDI estabelecidos pelos órgãos internacionais, sendo eles: Se, Fe, Mn, Zn, Cu, As, Cd e Pb.

De acordo com a FAO/WHO para avaliar o risco de elementos traços essenciais, que podem causar efeitos adversos em altas concentrações ou deficiência se estiverem em baixas concentrações, foram estabelecidos parâmetros de ingestão seguros: ingestão diária aceitável (ADI); ingestão diária máxima provisória tolerável (PMTDI); ingestão diária recomendada (RDA); Ingestão adequada (AI) e o nível de ingestão máxima tolerável (UL). Para os elementos traços tóxicos, que mesmo em baixas concentrações podem apresentar risco a saúde, foram estabelecidos valores de ingestão semanal máxima provisória tolerável (PTWI) e doses de referência (Rfd) (INSTITUTE OF MEDICINE, 2001; WHO, 1996; WHO, 2002; FDA, 1993).

A ADI é normalmente determinada para aditivos alimentares, drogas veterinárias e pesticidas, substâncias cuja concentração nos alimentos pode ser controlada pelas autoridades reguladoras. Para contaminantes, parâmetros de ingestão crônica segura são a PMTDI e a PTWI (para substâncias com potencial de acumulação no organismo). Nesse caso, o termo tolerável significa permissibilidade, não a aceitabilidade para a ingestão de contaminantes, cuja associação com os alimentos não pode ser evitada ou totalmente controlada (INSTITUTE OF MEDICINE, 2001; WHO, 1996; WHO, 2002; JARDIM & CALDAS, 2009).

Para a análise do risco proveniente da ingestão de elementos inorgânicos presentes nas diferentes espécies de peixes estudados foram utilizados três parâmetros: as concentrações médias dos elementos inorgânicos determinadas no tecido muscular das espécies de peixes analisadas, o peso médio da população brasileira baseado em dados do IBGE. O peso médio de um adulto brasileiro do sexo masculino com idade entre 35-44 é 75,5 kg e para as mulheres é 62,2 kg e o consumo médio diário de peixes marinhos no Brasil de 25 g/ pessoa/ dia (MPA, 2009).

O possível risco à saúde foi estimado através da exposição aos contaminantes pela dieta, comparando os valores encontrados com os parâmetros

de ingestão seguro: ADI, PMTDI, PTWI, e Rfd. Esses parâmetros representam a quantidade da substância presente no alimento e/ou água que pode ser ingerida diariamente ao longo da vida sem que ocorram efeitos adversos à saúde (JARDIM & CALDAS, 2009).

A ingestão diária aceitável (ADI), calculada a partir da PTWI ou PMTDI determinado pela Joint Food and Agriculture Organization/WHO Expert Committee on Food Additives (2003) para cada elemento é: Se = 5 µg/kg mc/dia ; Fe =800 µg/kg mc/dia ; Mn = 140 µg/kg mc/dia, Zn = 300 µg/kg mc/dia; Cu = 500 µg/kg mc/dia; As= 2,14 µg/kg mc/dia; Cd = 1 µg/kg mc/dia; Pb = 3.6 µg/kg mc/dia.

E as doses de referência (Rfd) dos elementos traço, conforme estabelecido pela USEPA (2005) para cada elemento é: Se = 5 µg/kg mc/dia; Fe =700 µg/kg mc/dia; Mn = 140 µg/kg mc/dia, Zn = 300 µg/kg mc/dia; Cu = 40 µg/kg mc/dia; As= 0.3 µg/kg mc/dia; Cd = 1 µg/kg mc/dia; Pb = não possui valor estabelecido (Onsanit et al., 2010).

O risco à saúde humana pode ser expresso em % e pode existir quando a quantidade de cada contaminante ingerida ultrapassa 100% do PTWI ou PMTDI (Jardim & Caldas, 2009). Outra forma de avaliar o risco associado ao consumo de peixe é através do quociente de risco (HQ) que avalia o risco potencial de dano crônico não carcinogênico à saúde humana, quando o valor de $HQ > 1$ há risco de dano.

O cálculo da exposição foi baseado no procedimento recomendado pela Organização Mundial da Saúde e descrito para resíduos de pesticidas em Caldas, 2000 e Santos, 2005.

A metodologia se baseia no cálculo, para cada alimento, da Ingestão Diária estimada (EDI) -equação 1 -que é definida como sendo a concentração do elemento, em µg/g, multiplicada pelo consumo (C), do respectivo alimento, em kg por dia. A caracterização do risco foi calculada através equações 2 e 3 e o quociente de risco (HQ) foi calculado dividindo-se ingestão diária estimada (EDI) pelo Rfd (Equação 4).

Equação 1

$$EDI = \frac{(C_{\text{do elemento}} (\mu\text{g/g ww}) \times \text{Consumo do alimento} (\text{kg/dia}))}{\text{Peso corpóreo} (\text{kg})}$$

Equação 2

$$\%PTWI = \frac{EDI \times 7(\text{dias})}{PTWI_{\text{teórico}}}$$

Equação 3

$$\%PMTDI = \frac{EDI}{PMTDI_{\text{teórico}}}$$

Equação 4

$$HQ = \frac{EDI_{\text{mg/kg mc/dia}}}{Rf_{\text{(mg/kg mc/dia)}}}$$

5 RESULTADOS

Inicialmente foram selecionadas 10 espécies, sendo incluída posteriormente mais uma espécie, o salmão, que embora não seja capturado na região descrita acima é um peixe de importância econômica, e de grande comercialização e consumo no estado do Rio de Janeiro. Não existem dados suficientes sobre a presença desses poluentes nos exemplares comercializados no estado do Rio de Janeiro, portanto foi considerada importante incluir esta espécie no presente estudo.

A seguir estão listadas as onze espécies de peixes selecionadas com os nomes populares seguido dos nomes científicos:

- Namorado - *Pseudopercis numida*
- Batata - *Lopholatilus villarii*
- Congro Rosa - *Genypterus brasiliensis*
- Sardinha - *Sardinella brasiliensis*
- Anchova - *Pomatomus saltatrix*
- Tainha - *Mugil cephalus*
- Olho de Cão - *Priacanthus arenatus*
- Xerelete - *Caranx crysos*
- Pescadinha Perna de Moça - *Cynoscion leiarchus*
- Corvina - *Micropogonias furnieri*
- Salmão - *Salmo Salar*

No presente trabalho cada espécie de peixes será mencionada utilizando seu nome popular para facilitar a leitura e compreensão do texto.

5.1 Características das Espécies de Peixes Analisadas

Namorado

Pseudopercis numida (Ribeiro, 1903) é uma das principais espécies comerciais capturadas por liners ao longo da costa sudeste do Brasil. É um peixe bentônico que habita águas profundas do substrato de areia da plataforma continental, endêmica da ictiofauna marinha do Brasil (PAIVA, 1996) (Fig. 3).

Figura 3 - Exemplar de namorado.



Batata

Lopholatilus villarii (Ribeiro, 1915), é uma espécie, com distribuição geográfica no Atlântico Ocidental, desde o arquipélago de Abrolhos (Brasil) até o norte da Argentina. Encontrado em fundos de cascalho e rocha, nas partes externa da plataforma e superior do talude continental, sendo capturado em barcos pesqueiros com até 650m de profundidade. Alimenta-se de peixes, crustáceos e equinodermos (CARVALHO et al. 1998) (Fig. 4).

Figura 4 - Exemplar de batata.



Congro Rosa

Genypterus brasiliensis (Regan, 1903) é um peixe ósseo marinho, de hábito demersal, que se alimenta principalmente de crustáceos e peixes. Esta espécie ocorre no Atlântico Ocidental do Rio de Janeiro à Argentina e constitui um importante recurso pesqueiro no litoral sul e sudeste do Brasil (Alves et al. 2002) (Fig. 5).

Figura 5 - Exemplar de congro rosa.



Sardinha

Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879), é endêmica da costa Brasileira, geograficamente isolada das demais espécies do gênero, no Oceano Atlântico. Distribui-se desde Rio de Janeiro até Santa Catarina. É o mais importante recurso pesqueiro marinho do Brasil, em volume de produção, com desembarques concentrados nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Santa Catarina (WHITEHEAD, 1985) (Fig. 6).

Figura 6 – Exemplos de sardinha.



Anchova

Pomatomus saltatrix (Linnaeus, 1766), Ocorre em águas oceânicas e costeiras. São mais comuns ao longo das praias e costões em águas límpidas, embora os adultos também sejam encontrados em estuários e na água salobra. Os peixes pequenos podem ser encontrados em águas litorâneas rasas, com pelo 2 m de profundidade. Alimentam-se de outros peixes, crustáceos e cefalópodes. Voraz e agressivo migram para águas mais quentes durante o inverno e de águas mais frias no verão. Comercializada principalmente como peixe fresco, mas também na forma seca e/ou salgada e congelada (FISHBASE, 2009) (Fig. 7).

Figura 7 – Exemplar de anchova.



Tainha

Mugil cephalus (Linnaeus, 1758), espécies costeiras que muitas vezes entram em estuários e rios. Ocorrendo também em águas tropicais, subtropicais e temperadas. Alimentam-se principalmente de zooplâncton como larvas, detritos, micro-algas e organismos bentônicos assim como peixes juvenis e adultos. A reprodução ocorre no mar, em várias épocas do ano, dependendo da localização. Comercializados frescos, secos, salgados, congelados ou defumados (FISHBASE, 2009) (Fig. 8).

Figura 8 – Exemplar de tainha.



Olho de Cão

Priacanthus arenatus (Cuvier, 1829) Encontrados nos recifes de coral e fundos rochosos, forma pequenas agregações pequeno perto do fundo. Se alimenta durante a noite, principalmente de pequenos peixes, crustáceos e poliquetas. Carne considerada de excelente qualidade; comercializado como pescado fresco (FISHBASE, 2009) (Fig. 9).

Figura 9 – Exemplar de olho de cão.



Xerelete

Caranx crysos (Mitchill, 1815) Espécie que vive próximo a costa, os jovens freqüentemente são encontrado em associação com o sargaço flutuante. Alimentam-se de peixes, camarões e outros invertebrados. Reprodução em mar aberto de janeiro a agosto. Os ovos são pelágicos. Podem ser comercializados frescos, congelados, e salgados. Muitas vezes usado como isca (FISHBASE, 2009) (Fig. 10).

Figura 10 – Exemplar de xerelete.



Pescada - Perna de Moça

Cynoscion leiarchus (Cuvier, 1830) encontrado sobre fundo de lama e areia de estuários dos rios a cerca de 2m de profundidade. Comercializado fresco e salgado (FISHBASE, 2009) (Fig. 11).

Figura 11 – Exemplar de pescada.



Corvina

Micropogonias furnieri (Desmarest, 1823) Encontrados sobre fundos lodosos e arenosos em águas costeiras e em estuários onde se localiza a reprodução e alimentação. Hábitos alimentares variam de acordo com o desenvolvimento ontogênico e estação do ano. Os peixes jovens se alimentam de crustáceos bentônicos sésseis e migratórios e moluscos, os adultos são bentônicos e, ocasionalmente, se alimentam de peixes. Sofre migração sazonal. Constitui um peixe importante na alimentação, sendo normalmente comercializado fresco e salgado (FISHBASE, 2009) (Fig. 12).

Figura 12 – Exemplar de corvina



Salmão

O salmão (*Salmo salar*) é originário das águas geladas do Atlântico Norte e do Pacífico Sul. Ele nasce nas cabeceiras dos rios e, na vida adulta, parte para o oceano para se alimentar. Entretanto, o salmão consumido no Brasil é produzido em grandes fazendas de criação (salmonicultura). Em 1996, o Brasil tornou-se o terceiro maior importador de salmão do Chile. Em 2006, as importações brasileiras de salmão, alcançaram 12 mil toneladas (PAULO FILHO & SIQUEIRA, 2008; DAMASCENO, 2009) (Fig. 13).

Figura 13 – Exemplar de salmão.



5.2 Aquisição dos Exemplares de Peixes Analisados

Durante a coleta de amostras, foi levantado junto ao coordenador do Mercado São Pedro a quantidade de peixes comercializados, apesar de não obter dados oficiais, o mesmo informou que por semana, circulam em média 4.000 a 5.000 pessoas, que compram cerca de 18 a 20 toneladas de peixes e frutos do mar. Ainda foi relatado que nas datas comemorativas e feriados religiosos onde uma parte da população opta por não ingerir carne vermelha (bovina ou suína), este número torna-se bem maior. O Mercado São Pedro é o maior entreposto de pescado do município que abastece toda a região de Niterói, São Gonçalo e parte da cidade do Rio de Janeiro.

O local escolhido para a coleta dos peixes foi o Mercado São Pedro em Niterói, Rio de Janeiro por ser um local de referência em comercialização de pescado fresco. Foram realizadas 11 coletas de amostras nos dias:

- 28 de abril,
- 30 de março,
- 12, 15, 27 e 28 de maio,
- 18 de junho,
- 08, 16, 18 e 22 de julho.

As coletas foram realizadas em datas e estandes diferentes com o objetivo de tornar a amostra mais diversificada e assim avaliar de forma mais abrangente os contaminantes químicos de interesse.

Inicialmente para cada espécie de peixes selecionada seriam coletados 5 exemplares constituindo 55 amostras com 55 peixes no total. Entretanto isto só foi possível para Corvina, Namorado, Batata, Tainha. Para a Anchova, Olho de Cão e Congro Rosa foram necessários em algumas coletas complementar a amostra com mais de um exemplar devido ao pequeno tamanho e baixo peso dos peixes. O Xerelete, a Sardinha e a Pescadinha por possuírem naturalmente pequeno tamanho e baixo peso, todas as amostras foram constituídas de mais de um exemplar. Ao final da coleta, obtivemos 5 amostras constituídas de um ou mais peixes de cada espécie. No total foram coletados 144 peixes.

Os peixes selecionados, exceto o salmão, foram capturados próximos ao litoral do estado do Rio de Janeiro, concentrando a pesca na região próxima a cidade de Cabo Frio. A precisão dos locais de pesca não foi possível determinar, uma vez que muitos comerciantes do Mercado São Pedro são apenas revendedores e não souberam informar com detalhes os locais de captura dos peixes. O salmão adquirido foi importado do Chile, criado em vida livre e encaminhado ao Brasil através de transporte aéreo.

Para as espécies namorado, tainha, batata e corvina foram adquiridos exemplares de no mínimo 2,0kg para olho de cão, congro-rosa e anchova no mínimo 1,5kg para pescada e xerelete no mínimo 0,5 kg e para sardinha no mínimo 07kg. As espécies menores foram complementadas com outros exemplares de igual tamanho e peso para mantermos uma maior uniformidade das amostras.

Após a coleta, os peixes foram encaminhados ao laboratório de POPs do CESTEH/ ENSP onde foram pesados e mensurados quanto ao comprimento total e comprimento padrão estes dados estão descritos na tabela 3.

Tabela 3 – Espécies dos peixes analisados, quantidade comercializada em toneladas por semana (T/semana), por semana no Mercado São Pedro em Niterói, RJ e local de captura.

Espécie	Quantidade comercializada (T/semana)	Local de captura
Tainha	2 a 2,5	Região costeira de Cabo-frio e região oceânica de Niterói (Itaipu e Piratininga)
Corvina	2 a 2,5	Região costeira do Sul e Norte Fluminense em uma distância de 5 a 10 milhas náuticas
Batata	1 a 1,5	Região costeira de Cabo-frio em uma distância de 40 a 50 milhas náuticas
Namorado	1	Região costeira de Cabo-frio
Anchova	0,8	Região costeira de Cabo-frio em uma distância 2 a 3 milhas náuticas
Pescadinha	1 a 1,5	Região costeira de Cabo-frio, Rio das Ostras, Barra de São João e São Pedro D'aldeia em uma distância 2 a 3 milhas náuticas
Xerelete	1 a 1,5	Norte Fluminense, região costeira de Barra de São João e Farol de São Tomé em uma distância de cerca de 10 milhas náuticas
Congro rosa	1 a 1,5	Angra dos Reis e Parati uma distância de cerca de 40 a 50 milhas náuticas
Sardinha	2 a 3	Norte Fluminense, região costeira de Cabo Frio, Barra de São João e Farol de São Tomé em uma distância de cerca de 10 milhas náuticas
Olho de cão	1	Região costeira de Cabo Frio
Salmão	2,5 a 3	Importado do Chile, pescado no mar (importação de peixes de vida livre)

As espécies de peixes também foram classificadas quanto ao seu valor comercial (menor valor comercial ou maior valor comercial). Foi observada uma grande variação nos preços em reais por kilograma de peixe, entre as espécies selecionadas em ordem decrescente de preço observamos como a espécie mais cara o Congro Rosa seguido do Namorado, Pescada, Anchova, Batata, Olho de cão, Xerelete, Corvina, Tainha e Sardinha (R\$ 18,00/ kg – R\$ 4,25/ Kg)

Como descrito anteriormente, após a coleta, os peixes foram pesados e mensurados e foi determinado o teor de umidade e gordura para cada espécie. Para o salmão, por ser um peixe de elevado valor comercial, não foi possível no presente trabalho adquirir exemplares inteiros devido ao custo excessivamente elevado. Optou-se por coletar as amostras desta espécie em filé com cerca de 1kg. Além disso, o salmão comercializado no Brasil é importado de outros países,

principalmente o Chile, e segue normas de comercialização onde no seu transporte aéreo até o Brasil o mesmo é previamente eviscerado o que tornou inviável a determinação de seu peso real. Os dados completos estão descritos na tabela 4.

Tabela 4 – Dados sobre tamanho (cm), peso (kg), Umidade (%), Gordura (%) das espécies de peixes estudadas.

Espécie	n		Tamanho (cm)	Peso (kg)	Umidade (%)	Gordura (%)
Xerelete	Pool	Média ± DP	33,4 ± 3,8	0,780 ± 0,2	73,3 ± 3,2	10,0 ± 3,8
<i>C. crysos</i>	(12)	Mediana	32,6	0,767	71,9	9,4
		Variação	28,5 – 42,0	0,6 -1,1	66,4 – 73,7	5,4 – 15,5
Batata	5	Média ± DP	52,0 ± 5,7	2,70 ± 0,8	74,2 ± 2,5	5,1 ± 2,4
<i>L. villarii</i>		Mediana	51,7	2,89	74,6	4,57
		Variação	43,2 – 56,4	1,5 – 3,8	70,8 – 77,3	2,5 – 8,1
Corvina	5	Média ± DP	52,8 ± 3,9	2,50 ± 0,7	76,8 ± 1,8	2,6 ± 2,0
<i>M. furnieri</i>		Mediana	53,1	2,6	76,5	1,7
		Variação	48,0 – 57,1	1,9 – 2,9	75,1 - 79,9	0,9 – 5,0
Olho de cão	Pool	Média ± DP	42,2 ± 5,3	1,80 ± 0,7	79,0 ± 2,1	1,8 ± 1,4
<i>P. arenatus</i>	(6)	Mediana	43,6	2,1	78,6	1,2
		Variação	33,5 – 48,3	0,9 – 2,8	76,9 - 8,5	0,3 – 3,7
Anchova	Pool	Média ± DP	55,6 ± 9,3	1,49 ± 0,6	69,7 ± 3,1	8,4 ± 4,9
<i>P. saltatrix</i>	(6)	Mediana	50,5	1,6	69,5	9,2
		Variação	37,6 – 56,1	0,8 – 2,5	65,9 – 74,3	2,4 – 15,2
Congro rosa	Pool	Média ± DP	64,2 ± 5,7	1,67 ± 0,45	79,5 ± 0,9	0,8 ± 0,7
<i>G. brasiliensis</i>	(6)	Mediana	62,0	1,7	78,6	0,5
		Variação	61,0 – 77,0	1,1 – 2,5	78,7 – 80,5	0,4 – 2,0
Salmão	5	Média ± DP	-	-	64,5 ± 3,5	13,7 ± 3,8
<i>S. salar</i>		Mediana	-	-	63,8	12,1
		Variação			59,9 – 68,1	10,3 – 20,1
Tainha	5	Média ± DP	51,3 ± 5,9	2,16 ± 0,3	72,2 ± 5,2	5,1 ± 5,9
<i>M. cephalus</i>		Mediana	53,7	2,2	74,1	1,5
		Variação	42,6 – 57,0	1,6 – 2,5	64,2 – 77,1	0,5 – 13,5
Pescada	Pool	Média ± DP	34,6 ± 2,1	0,58 ± 0,6	76,6 ± 1,4	3,1 ± 0,9
<i>C. leiarchus</i>	(15)	Mediana	35,0	0,6	76,4	3,2
		Variação	29,6 – 37,2	0,5 - 0,7	75,4 – 75,9	1,7 – 4,0
Sardinha	Pool	Média ± DP	17,0 ± 1,6	0,074 ± 24,3	70,0 ± 2,0	7,6 ± 2,4
<i>S. brasiliensis</i>	(74)	Mediana	17,3	0,076	69,8	7,6
		Variação	13,7 - 21,5	0,03 – 0,1	68,4 – 73,2	4,0 – 10,0
Namorado	5	Média ± DP	52,9 ± 3,1	2,26 ± 0,5	74,5 ± 2,6	2,3 ± 1,7
<i>P. numida</i>		Mediana	52,8	2,2	73,9	1,8
		Variação	48,0 - 56,2	1,6 – 2,8	72,1 - 78,8	0,5 – 5,0

n= número individual de exemplares analisados e amostras compostas seguidas do número de componentes individuais.

Após a conclusão das etapas anteriores as amostras foram divididas em duas porções: na primeira foram analisados os elementos traço descritos anteriormente e em uma segunda etapa foram analisadas os PCBs pertencente ao grupo dos POPs. Os resultados referentes a cada análise serão descritos e discutidos a seguir.

5.3 Resultados Obtidos para as Concentrações dos Elementos Inorgânicos

Os dados das concentrações dos elementos analisados obtidos em peso seco foram convertidos em peso úmido, para posterior comparação com os valores limites estabelecidos pelas agências reguladoras nacionais e internacionais. Estes dados estão descritos da tabela 5a e 5b.

Tabela 5a – Resultados obtidos para os elementos traços e elementos tóxicos na análise dos exemplares de peixes coletados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso líquido).

Espécies		Elementos traço essenciais						Elementos traço tóxicos					
		Se	Fe	Mn	Zn	Co	Cu	Bi	Al	Ba	As	Cd	Pb
Xerelete	Média ± DP	0,05 ± 0,3	7,5 ± 2,6	1,1 ± 1,9	6,1 ± 1,6	0,02 ± 0,02	2,9 ± 1,3	0,006 ± 0,0006	64,7 ± 42,4	0,4 ± 0,07	0,6 ± 0,2	0,01 ± 0,02	0,3 ± 0,3
<i>C. crysos</i>	Mediana	0,02	7,4	0,2	6,1	0,01	2,8	0,006	53,8	0,3	0,6	0,001	0,2
	Variação	0,009 - 0,2	4,6 - 13,0	0,1 - 5,4	3,9 - 8,1	0,009 - 0,09	1,3 - 6,1	0,006 - 0,006	12,7 - 136,5	0,1 - 1,2	0,4 - 0,9	0,003 - 0,06	0,07 - 0,9
Batata	Média ± DP	0,05 ± 0,06	1,9 ± 1,0	0,6 ± 0,6	3,6 ± 1,1	0,01 ± 0,008	2,6 ± 2,2	0,006 ± 0,001	77,3 ± 46,5	0,4 ± 0,3	6,1 ± 3,3	0,01 ± 0,007	0,2 ± 0,1
<i>L. villarii</i>	Mediana	0,02	1,6	0,4	2,9	0,01	1,9	0,006	78,3	0,3	5,8	0,009	0,2
	Variação	0,003 - 0,1	1,1 - 3,9	0,1 - 1,9	2,5 - 5,1	0,008 - 0,03	0,6 - 6,7	0,005 - 0,01	16,6 - 149,4	0,02 - 1,1	1,9 - 11,8	0,008 - 0,02	0,05 - 0,5
Corvina	Média ± DP	0,07 ± 0,06	2,2 ± 0,8	0,3 ± 0,1	3,3 ± 0,5	0,01 ± 0,001	1,4 ± 0,6	0,01 ± 0,006	76,1 ± 46,8	0,2 ± 0,1	1,2 ± 0,5	0,007 ± 0,007	0,2 ± 0,1
<i>M. furnieri</i>	Mediana	0,05	1,9	0,2	3,3	0,01	1,3	0,01	70,8	0,2	1,2	0,006	0,1
	Variação	0,02 - 0,1	1,4 - 3,8	0,1 - 0,4	2,5 - 4,2	0,009 - 0,01	0,7 - 2,6	0,007 - 0,03	10,1 - 163,3	0,1 - 0,5	0,5 - 1,9	0,002 - 0,02	0,09 - 0,3
Olho de cão	Média ± DP	0,05 ± 0,05	3,7 ± 4,4	1,4 ± 1,8	4,0 ± 4,7	0,02 ± 0,02	2,5 ± 1,7	0,005 ± 0,001	205,5 ± 228,3	0,5 ± 0,6	1,0 ± 0,3	0,06 ± 0,1	0,2 ± 0,1
<i>P. arenatus</i>	Mediana	0,03	2,3	0,4	2,4	0,01	2,0	0,005	86,6	0,4	1,0	0,01	0,2
	Variação	0,002 - 0,2	1,0 - 15,9	0,2 - 4,4	2,0 - 17,3	0,008 - 0,06	0,6 - 5,1	0,004 - 0,006	15,0 - 638,1	0,1 - 2,1	0,7 - 1,6	0,002 - 0,3	0,06 - 0,4
Anchova	Média ± DP	0,07 ± 0,05	3,5 ± 1,8	0,3 ± 0,3	5,6 ± 1,2	0,01 ± 0,002	2,3 ± 1,7	0,006 ± 0,001	103,2 ± 87,4	0,3 ± 0,3	0,4 ± 0,2	0,01 ± 0,02	0,2 ± 0,1
<i>P. saltatrix</i>	Mediana	0,07	2,6	0,2	5,7	0,01	2,0	0,006	65,7	0,2	0,3	0,01	0,2
	Variação	0,02 - 0,2	1,6 - 6,5	0,1 - 1,0	2,5 - 6,9	0,009 - 0,01	0,7 - 6,4	0,006 - 0,006	14,3 - 257,5	0,003 - 0,03	0,2 - 1,0	0,02 - 0,1	0,07 - 0,6
Congro rosa	Média ± DP	0,05 ± 0,03	1,7 ± 0,7	0,6 ± 0,9	3,7 ± 0,6	0,01 ± 0,01	1,3 ± 0,9	0,005 ± 0,001	90,2 ± 53,0	0,2 ± 0,2	2,7 ± 1,8	0,008 ± 0,006	0,1 ± 0,08
<i>G. brasiliensis</i>	Mediana	0,05	1,8	0,1	3,6	0,008	1,1	0,005	92,2	0,2	1,6	0,01	0,1
	Variação	0,02 - 0,1	0,7 - 2,7	0,1 - 2,4	2,9 - 4,8	0,006 - 0,04	0,4 - 23,5	0,004 - 0,006	28,3 - 209,1	0,1 - 0,9	1,1 - 5,5	0,006 - 0,02	0,05 - 0,3

Tabela 5b - Resultados obtidos para os elementos traços e elementos tóxicos na análise dos exemplares de peixes coletados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso líquido)

Espécies		Elementos traço essenciais						Elementos traço tóxicos					
		Se	Fe	Mn	Zn	Co	Cu	Bi	Al	Ba	As	Cd	Pb
Salmão <i>S. salar</i>	Média ± DP	0,06 ± 0,1	4,7 ± 7,5	0,9 ± 1,5	6,8 ± 11,4	0,02 ± 0,02	2,4 ± 1,6	0,4 ± 0,3	394,2 ± 64,5	0,5 ± 0,4	0,5 ± 1,0	0,09 ± 0,2	0,04 ± 0,03
	Mediana	0,03	2,4	0,4	3,2	0,01	2,3	0,3	48,9	0,4	0,2	0,008	0,03
	Variação	0,01 - 0,3	1,3 - 26,1	0,2 - 5,1	2,3 - 39,3	0,01 - 0,08	0,4 - 5,7	0,07 - 0,9	10,2 - 1934,3	0,05 - 1,4	0,1 - 3,4	0,004 - 0,2	0,01 - 0,09
Tainha <i>M. cephalus</i>	Média ± DP	0,01 ± 0,02	4,0 ± 1,9	1,0 ± 1,8	3,9 ± 1,4	0,007 ± 0,01	1,2 ± 1,0	0,006 ± 0,002	70,4 ± 63,7	0,6 ± 0,9	0,4 ± 0,1	0,007 ± 0,005	0,2 ± 0,1
	Mediana	0,01	3,7	0,2	4,2	0,003	1,0	0,006	58,1	0,6	0,4	0,008	0,1
	Variação	0,003 - 0,06	0,5 - 6,9	0,07 - 5,3	0,6 - 5,6	0,003 - 0,03	0,03 - 2,7	0,006 - 0,008	3,0 - 215,0	0,07 - 2,5	0,05 - 0,5	0,003 - 0,01	0,04 - 0,5
Pescada <i>C. leiarchus</i>	Média ± DP	0,02 ± 0,01	1,6 ± 0,7	0,3 ± 0,2	2,7 ± 0,9	0,009 ± 0,001	1,9 ± 1,5	0,005 ± 0,001	49,1 ± 38,3	0,3 ± 0,5	0,1 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,3 ± 0,5
	Mediana	0,01	1,5	0,2	2,9	0,009	1,6	0,005	43,7	0,2	0,1	0,01	0,1
	Variação	0,008 - 0,05	0,4 - 26,1	0,9 - 0,1	0,06 - 3,3	0,007 - 0,01	0,5 - 5,1	0,005 - 0,007	9,4 - 135,5	0,03 - 1,6	0,002 - 0,15	0,002 - 0,02	0,05 - 1,7
Sardinha <i>S. brasiliensis</i>	Média ± DP	0,1 ± 0,1	7,0 ± 2,4	1,7 ± 2,3	9,3 ± 1,4	0,02 ± 0,02	2,6 ± 1,2	0,007 ± 0,001	92,2 ± 69,3	0,7 ± 0,9	1,0 ± 0,2	0,02 ± 0,01	0,3 ± 0,3
	Mediana	0,05	6,5	0,5	9,4	0,02	2,3	0,006	78,8	0,3	1,0	0,01	0,2
	Variação	0,004 - 0,2	4,6 - 12,6	0,3 - 7,3	6,7 - 12,0	0,01 - 0,08	1,1 - 4,7	0,006 - 0,009	8,9 - 209,8	0,09 - 2,8	0,7 - 1,2	0,006 - 0,04	0,06 - 0,9
Namorado <i>P. numida</i>	Média ± DP	0,04 ± 0,02	2,2 ± 1,5	0,3 ± 0,2	2,9 ± 0,5	0,01 ± 0,002	2,9 ± 3,8	0,006 ± 0,0005	215,5 ± 278,9	0,3 ± 0,3	2,9 ± 0,9	0,007 ± 0,008	0,1 ± 0,09
	Mediana	0,04	1,5	0,2	2,8	0,01	1,5	0,006	148,8	0,3	2,5	0,004	0,1
	Variação	0,01 - 0,08	0,9 - 5,7	0,1 - 0,8	2,4 - 4,1	0,008 - 0,01	0,6 - 12,3	0,005 - 0,005	12,0 - 871,6	0,05 - 0,9	2,1 - 4,8	0,003 - 0,005	0,07 - 0,3

Com o objetivo de garantir a qualidade dos resultados obtidos nas amostras foi utilizado o material de referência certificado (MRC) SRM 2976 – “*Mussel Tissue*” do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). O MRC foi analisado em quadruplicata seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente utilizada para as amostras e posteriormente os valores foram comparados com os declarados pelo fabricante, como observado na tabela 6. A precisão baseada no desvio padrão relativo foi de 14,1% para o As, 7,8% para o Pb, 1,3% para o Cd, 8,7% para o Zn e 19,2 % para o Fe.

Tabela 6 – Comparação entre os resultados obtidos para as concentrações de As, Cd, Pb, Zn e Fe na análise do MRC NIST 2976 e os valores certificados para os mesmos elementos (Média ± DP, n=5).

Elementos	Valores certificados (mg·kg ⁻¹)	Resultados obtidos (mg·kg ⁻¹)	Recuperação (%)
As	13.3 ± 1.8	7.9 ± 1.4	70
Pb	1.19 ± 0.18	1.4 ± 0.1	119.8
Cd	0.82 ± 0.16	0.78 ± 0.03	94.6
Zn	137 ± 13	125.7 ± 11.0	91.7
Fe	171.0 ± 4.9	165.3 ± 31.9	103.5

Também foram realizadas leituras dos brancos dos reagentes, seguindo a mesma metodologia utilizada para as amostras e MRC, para garantir a pureza e qualidade dos reagentes utilizados.

Os parâmetros, sensibilidade, linearidade, seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação, foram estabelecidos em ensaios com as amostras certificadas.

5.3.1 Elementos Traço Essenciais

5.3.1.1 Selênio

A concentração de Se mais baixa obtida foi de 0.002 mg·kg⁻¹ para o olho de cão e a concentração mais elevada obtida foi 0.3 mg·kg⁻¹ para o salmão. Em outros estudos semelhantes a variação da concentração de Se foi 0,19 – 0,85 mg·kg⁻¹ (TUZEN, 2009) e 0,73 – 2,34 mg·kg⁻¹ (LAVILLA et al., 2008) para diferentes espécies de peixes. A concentração média para a tainha foi de 0,01 mg·kg⁻¹, para a

anchova foi de $0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, para o salmão foi de $0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, para a corvina foi de $0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, para a pescada foi de $0,02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e para a sardinha foi de $0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Na literatura encontra-se descritos valores mais elevados para as mesmas espécies de peixes como $0,63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a tainha (TUZEN, 2009), $0,690 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a anchova, $0,123 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o salmão e $0,567 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a sardinha (GUÉRIN et al., 2011). Tetuna Filho et al. (2010) também encontrou valores mais elevados como $0,62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a corvina, $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a pescada, e $0,64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a sardinha.

5.3.1.2 Ferro

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Fe foram $0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $26,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na pescada. Guérin et al. (2011) descrevem valores médios para o Fe $11,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a sardinha, $19,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a anchova, e $1,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o salmão. As concentrações encontradas neste estudo são menores para a sardinha ($7,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e anchova ($3,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), e mais elevadas para o salmão ($4,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). A concentração média de Fe obtida para a tainha foi de $4,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ menor do que a média ($125 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) descrita por Tuzen (2009). Outros autores descrevem variações da concentração de Fe de $36,2 - 110 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (TUZEN, 2009) e $6,5 - 70,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (MENDIL, et al. 2010) em peixes da Turquia, $27,2 - 218,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em peixes do Camboja (ROOS et al., 2007), e $8,8 - 19,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em peixes da Itália (MINGANTI et al., 2010).

5.3.1.3 Manganês

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Mn foram $0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a tainha e $7,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a sardinha. As concentrações de manganês descritas por Tuzen (2009) e Mendil et al. (2010) variaram respectivamente de $2,76$ a $9,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $1,0$ a $9,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em amostras de peixes, sendo mais elevadas do que os valores encontrados no presente estudo. O valor médio para a tainha foi de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, que é menor do que o valor descrito por Tuzen (2009) para a mesma espécie ($8,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

A concentração média de Mn para a sardinha ($1,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e salmão ($0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) foram maiores do que as descritas por Guérin et al. (2011) de $0,648 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $0,110 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, Guérin et al. (2011) encontrou um valor médio maior de Mn para a anchova ($1,72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) em comparação com o encontrado no presente estudo ($0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

5.3.1.4 Zinco

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Zn foram $0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a pescada e $39,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o salmão. A concentração média para a tainha foi de $3,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ menor do que $86,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ descrita por Tuzen (2009). A concentração média de Zn obtida para a sardinha ($9,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e para a anchova ($5,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) foram mais baixas do que $15,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $16,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente, descritas por Guérin et al. (2011). A concentração média de Zn para o salmão ($6,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) foi mais elevada do que $3,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ encontrada pelos mesmos autores. Outros estudos descrevem uma concentração de Zn de $4,83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em mostras de peixes da Austrália (JONES et al., 2000) e $38,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em outras espécies de peixes do Brasil (COSTA & HARTZ, 2009). Mendil et al. (2010) relatam valores de Zn em amostras de peixes da Turquia variando entre 11,6 e $63,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

5.3.1.5 Cobalto

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Co foram $0,003 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a tainha e $0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para xerelete. Comparando, os níveis de Co apresentaram uma variação de $<0,01$ a $0,45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em peixes do Mar Egeu (TÜRKMEN et al., 2009) e de 0,01 a 0,03 em peixes da China (ONSANIT et al., 2010). A concentração média de Co foi $<0,002 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em peixes do Líbano (NASREDDINE et al., 2010) e $0,005 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em peixes comercializados na França (GUÉRIN et al., 2011). O valor médio da concentração de Co para o salmão ($0,020 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e sardinha ($0,025 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) foram maiores do que $0,004 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $0,008 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente, descritos por Guérin et al. (2011). Entretanto, o valor médio na a anchova foi de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, levemente menor do que $0,019 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ descrito pelos menos autores (GUÉRIN et al., 2011).

5.3.1.6 Cobre

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Cu foram $0,03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a tainha e $23,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para congro rosa. Em outras espécies de peixes originárias do Brasil, os valores de Cu variaram de 0,56 a $1,64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (COSTA & HARTZ, 2009) e, em peixes do mar Egeu e Mediterrâneo, de 0,51 a $7,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (TÜRKMEN et al., 2009). Em outro estudo descrito na literatura a concentração de Cu apresentou uma variação de 1,0 a $2,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em peixes da

Turquia (MENDIL et al., 2010) e de 0,06 a 0,22 mg·kg⁻¹ em peixes da China (ONSANIT et al., 2010). A concentração média de Cu encontrada para a anchova (2,3 mg·kg⁻¹), para o salmão (2,4 mg·kg⁻¹) e para a sardinha (2,6 mg·kg⁻¹), são mais elevadas que 2,01 mg·kg⁻¹, 0,58 mg·kg⁻¹ e 1,15 mg·kg⁻¹ para as mesmas espécies, respectivamente, descritas por Guérin et al. (2009). Nasreddine et al. (2010) descrevem uma concentração média de Cu de 0,255 mg·kg⁻¹ em peixes do Líbano. No presente estudo o valor médio para a concentração de Cu para a tainha foi de 1,2 mg·kg⁻¹, menor que 2,14 mg·kg⁻¹ descrito por Tuzen (2009).

5.3.2 Elementos Traço Tóxicos

5.3.2.1 Bismuto

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Bi foram 0,004 mg·kg⁻¹ para o olho de cão e congro rosa, e 0,9 mg·kg⁻¹ para o salmão. O salmão apresentou a maior concentração média de Bi (0,3 mg·kg⁻¹) seguido em ordem decrescente pela corvina (0,01 mg·kg⁻¹), xerelete, anchova, tainha, sardinha, batata, namorado (0,006 mg·kg⁻¹), olho de cão, congro rosa e pescada (0,005 mg·kg⁻¹).

5.3.2.2 Alumínio

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Al observados foram 3,0 mg·kg⁻¹ para a tainha e 1934,3 mg·kg⁻¹ para o salmão. As concentrações médias foram 103,2 mg·kg⁻¹ para a anchova, 394,2 mg·kg⁻¹ para o salmão e 92,2 mg·kg⁻¹ para a sardinha. As mesmas espécies coletadas na frança demonstraram concentrações médias de Al muito menores na ordem de 3,1 mg·kg⁻¹, 0,53 mg·kg⁻¹ e 1,9 mg·kg⁻¹, respectivamente (GUÉRIN et al., 2011). Existem poucos dados disponíveis sobre a concentração de Al em peixes, entretanto, Yilmaz et al. (2010) descrevem concentrações médias variando entre 2,23 e 4,93 mg·kg⁻¹ em peixes da Turquia.

5.3.2.3 Bário

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Ba foram 0,003 mg·kg⁻¹ para a anchova e 2,8 mg·kg⁻¹ para a sardinha. A sardinha (0,7 mg·kg⁻¹) apresentou a maior concentração média de Ba seguida em ordem decrescente pela tainha, salmão, olho de cão, xerelete, batata, namorado, pescada,

anchova, corvina, e congro rosa, variando de 0,2 a 0,6 mg·kg⁻¹. A concentração média de Ba para a anchova (0,3 mg·kg⁻¹) também foi descrita por Guérin et al. (2011), entretanto, os níveis médios de Ba para o salmão (0,5 mg·kg⁻¹) e sardinha (0,7 mg·kg⁻¹) foram maiores que 0,02 mg·kg⁻¹ e 0,09 mg·kg⁻¹, respectivamente, descritos pelos mesmos autores. Yilmaz et al. (2010) descrevem valores médios de Ba maiores em espécies de peixes da Turquia (3,44 – 6,96 mg·kg⁻¹).

5.3.2.6 Arsênio

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de As observados foram 0,002 mg·kg⁻¹ para a pescada e 11,8 mg·kg⁻¹ para o batata. Tuzen (2009) descreve uma variação para a concentração de As de 0,11 mg·kg⁻¹ a 0,32 mg·kg⁻¹, e Yilmaz et al. (2010) uma variação na concentração de As de 0,98 mg·kg⁻¹ a 1,74 mg·kg⁻¹, ambos em peixes da Turquia. As variações na concentração de As foram descritas entre 0,88 e 4,48 mg·kg⁻¹ em peixes da China (ONANIT et al., 2010), e entre 0,156 e 0,834 mg·kg⁻¹ em peixes do Iran (SAEI-DEHKORDI et al., 2010). Para o salmão a concentração de As variou de 0,1 a 3,4 mg·kg⁻¹, em contraste com a variação de <0,004 a 1,53 mg·kg⁻¹ descrita para as mesmas espécies por Morgano et al. (2011). Em outra pesquisa em diferentes espécies de peixes do Brasil, a concentração de As variou entre <0,004 e 10,82 mg·kg⁻¹, valores similares aos do presente estudo. Para a sardinha, a concentração média de As (1,0 mg·kg⁻¹) foi similar aos valores médios de 0,989 mg kg⁻¹ descritos por Vieira et al. (2011) para *S. pilchardus*, uma outra espécie de sardinha.

5.3.2.7 Cádmio

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Cd encontrados foram 0,002 mg·kg⁻¹ para a pescada, olho de cão e corvina; e 0,5 mg·kg⁻¹ para o salmão. Em outras espécies do Brasil, a concentração de Cd variou de <0,003 a 0,047 mg·kg⁻¹ (MORGANO et al., 2011). Em três estudos sobre elementos traço em peixes da Turquia, a concentração de Cd variou entre <0,01 mg·kg⁻¹ e 0,75 mg·kg⁻¹ (TÜRKMEN et al., 2009; TUZEN, 2009; MENDIL et al., 2010). Os níveis de Cd nos peixes da China variaram entre 0,01 mg·kg⁻¹ a 0,04 mg·kg⁻¹ (ONANIT et al., 2010). Outros estudos mostram uma variação nos níveis médios de Cd de 0,01 – 0,04 mg·kg⁻¹ (YILMAZ et al., 2010), 0,004 – 0,009 mg·kg⁻¹ (NASREDDINE et al., 2010) e 0,024 – 0,111 mg·kg⁻¹ (SAEI-DEHKORDI & FALLAH, 2011). A concentração média de Cd para a tainha (0,007 mg·kg⁻¹) foi menor do que

0,35 mg·kg⁻¹ descrita por Tuzen (2009), e para o salmão (0,09 mg·kg⁻¹) maior do que 0,008 mg·kg⁻¹ descrito por Morgano et al. (2011). Entretanto, os valores descritos na literatura são geralmente inferiores aos valores obtidos no presente estudo.

5.3.2.6 Chumbo

Os valores mais baixos e mais elevados obtidos para a concentração de Pb encontrados foram 0,01 mg·kg⁻¹ para o salmão e 0,5 mg·kg⁻¹ para a pescada. Em comparação, as variações das concentrações de chumbo foram 0,28 – 0,87 mg·kg⁻¹ em peixes do Mar Negro (TUZEN, 2009), 0,21 – 1,28 mg·kg⁻¹ em peixes dos Mares Egeu e Mediterrâneo (TÜRKMEN et al. 2009), e 0,10 – 0,56 mg·kg⁻¹ em peixes da Turquia (MENDIL et al., 2010). A concentração média de chumbo para o salmão (0,038 mg·kg⁻¹) foi menor do que 0,228 mg·kg⁻¹ relatada por Morgano et al. (2011) e maior do que 0,005 mg·kg⁻¹ relatada por Guérin et al. (2011). A concentração média de Pb para a anchova (0,2 mg·kg⁻¹) e para a sardinha (0,3 mg·kg⁻¹) foram maiores do que 0,047 mg·kg⁻¹ e 0,024 mg·kg⁻¹, respectivamente, relatada por Guérin et al. (2011). A concentração média de chumbo para a tainha (0,2 mg·kg⁻¹) é menor do que 0,86 mg·kg⁻¹ descrita por Tuzen (2009). Em espécies diferentes do Brasil, a concentração média de Pb variou de 0,076 mg·kg⁻¹ a 0,195 mg·kg⁻¹ (MORGANO et al., 2010). Outras pesquisas descrevem concentrações médias de Pb entre 0,14 e 0,39 mg·kg⁻¹ em peixes da Baía de Iskenderun (YILMAZ et al, 2010), entre 0,016 e 0,054 mg·kg⁻¹ em peixes de Portugal (VIEIRA et al., 2011), e entre 5,8 e 6,5 mg·kg⁻¹ em peixes do Líbano (NASREDDINE et al., 2010).

Para uma melhor análise dos resultados os gráficos com a distribuição das medianas das concentrações dos elementos traço analisados em cada espécie estudada podem ser observados a seguir.

Figura 14 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie congro rosa comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

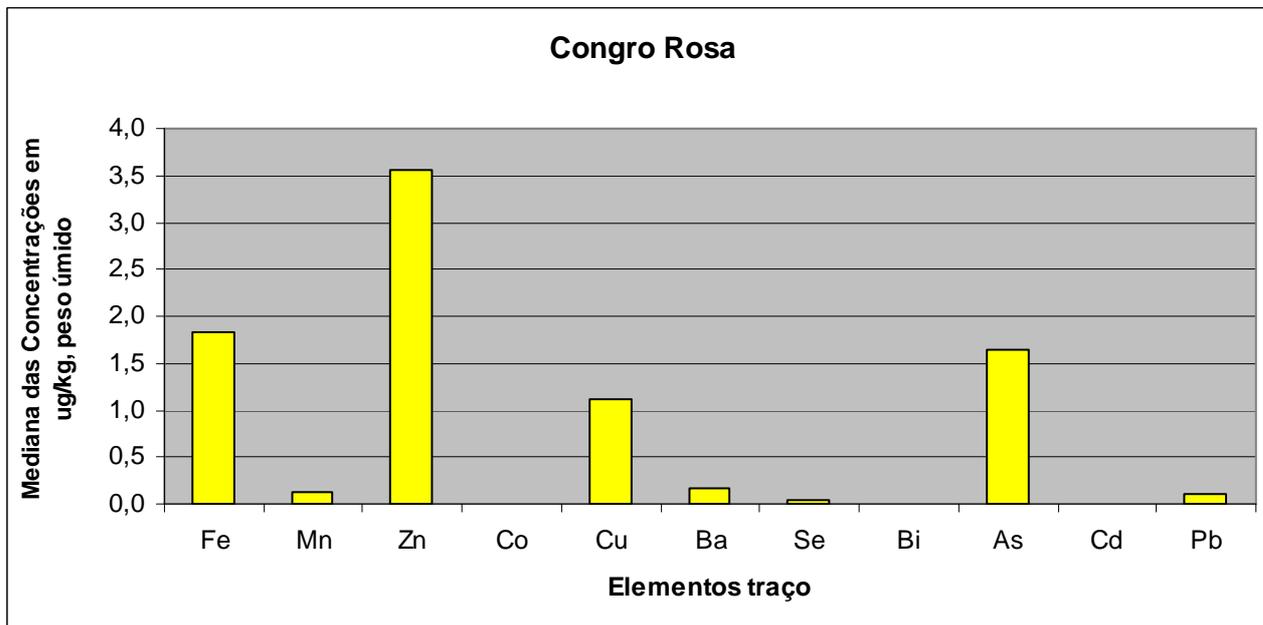


Figura 15 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie salmão comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

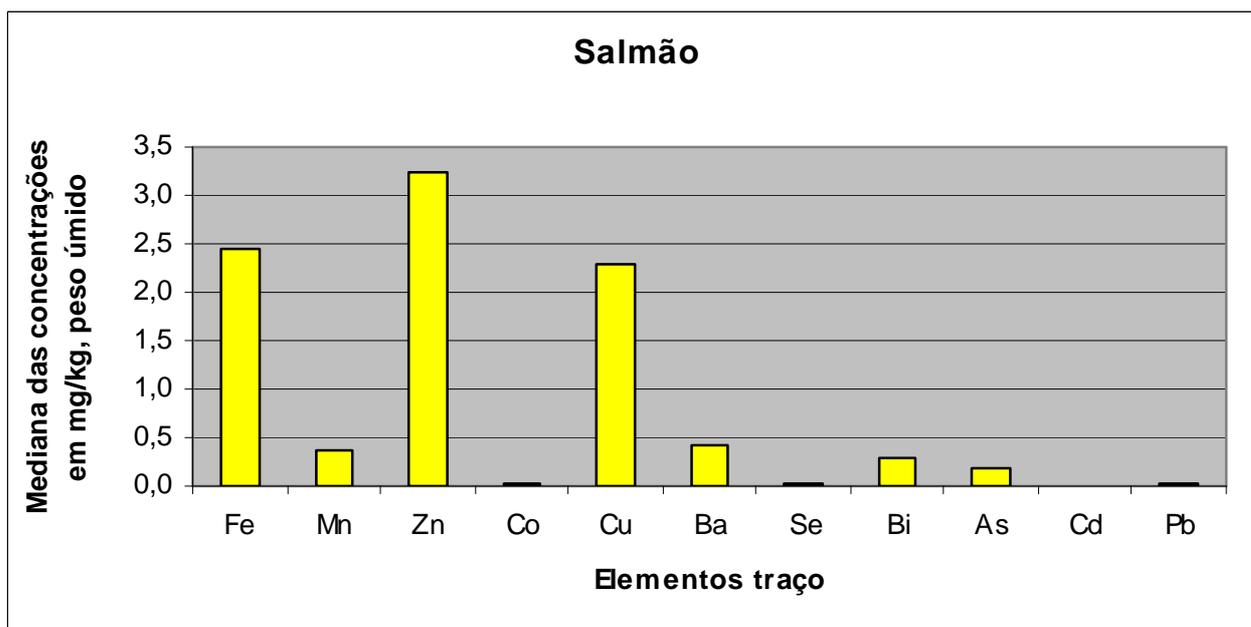


Figura 16 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie tainha comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

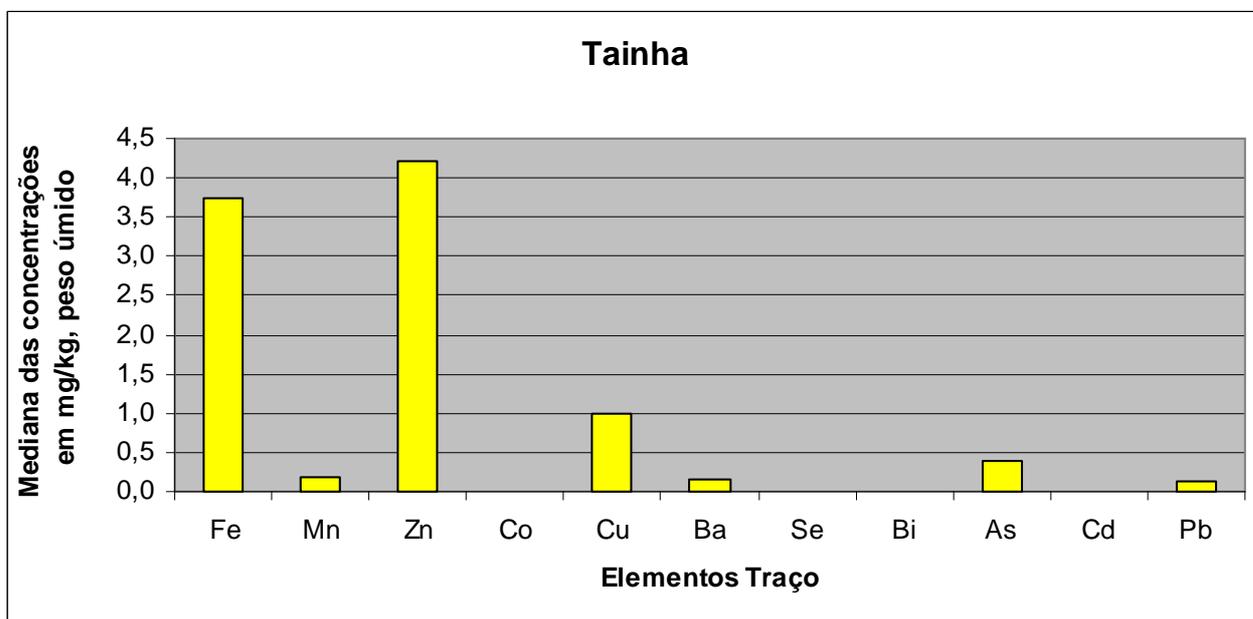


Figura 17 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie pescada comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

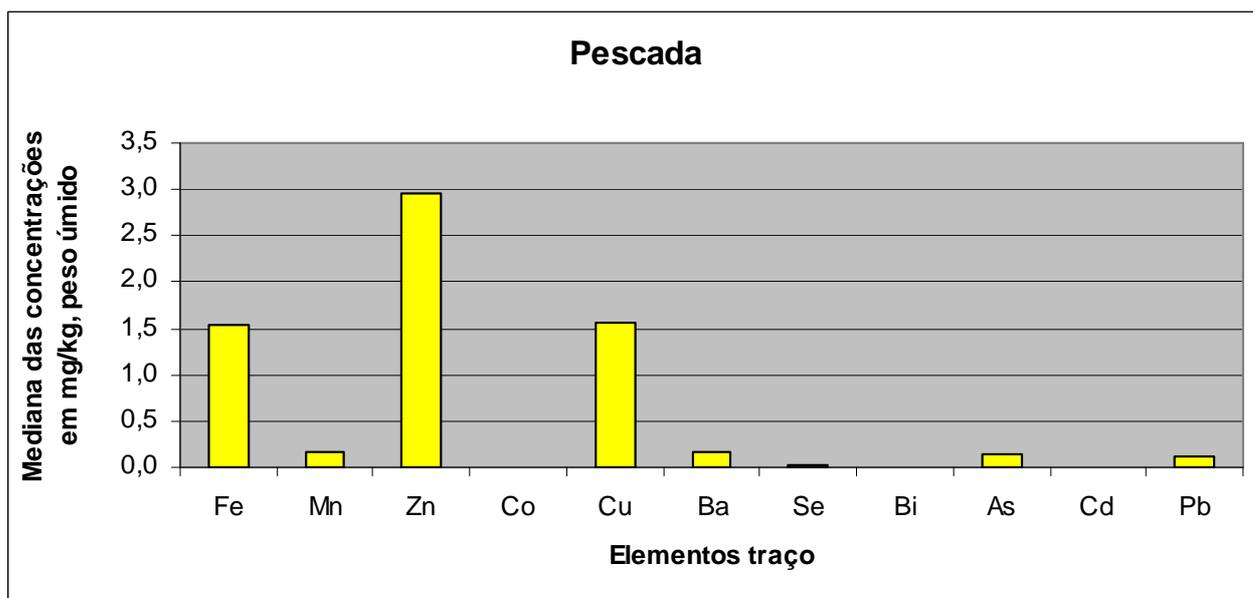


Figura 18 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie olho de cão comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

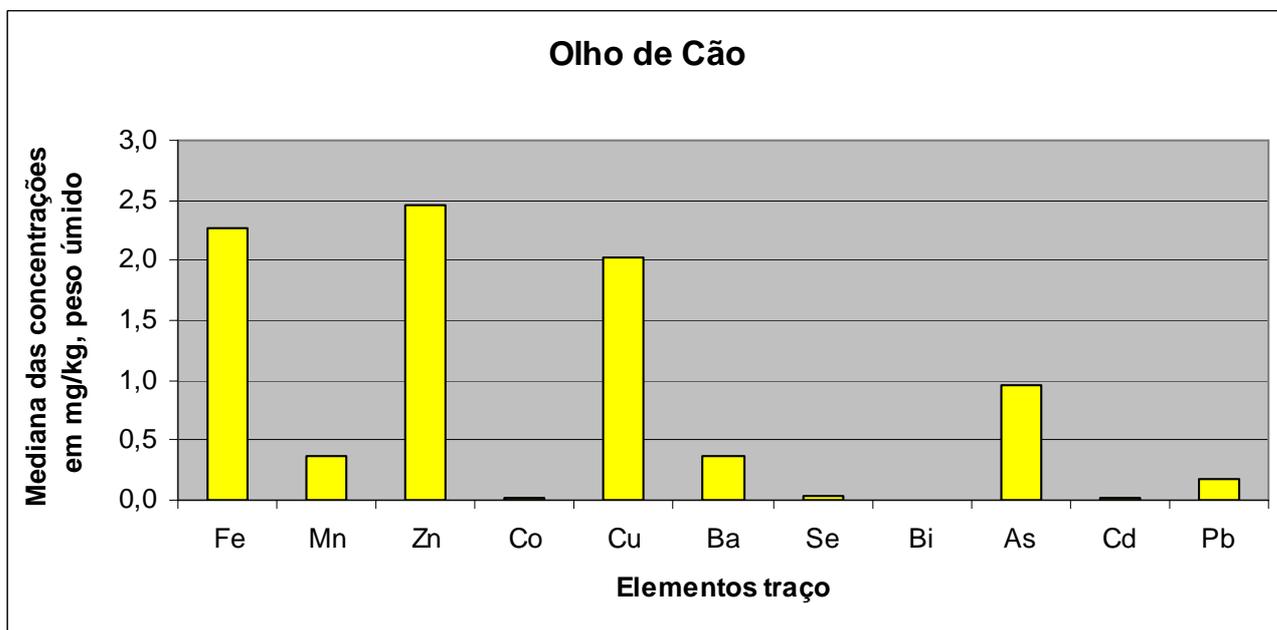


Figura 19 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie sardinha comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

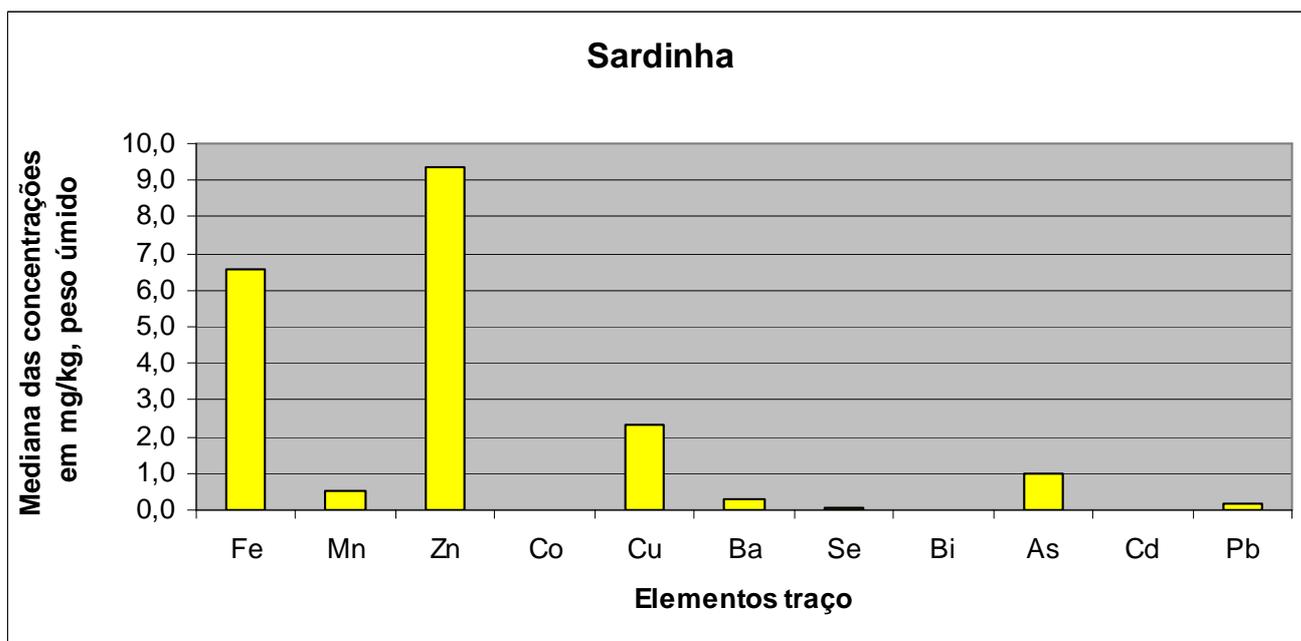


Figura 20 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie corvina comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

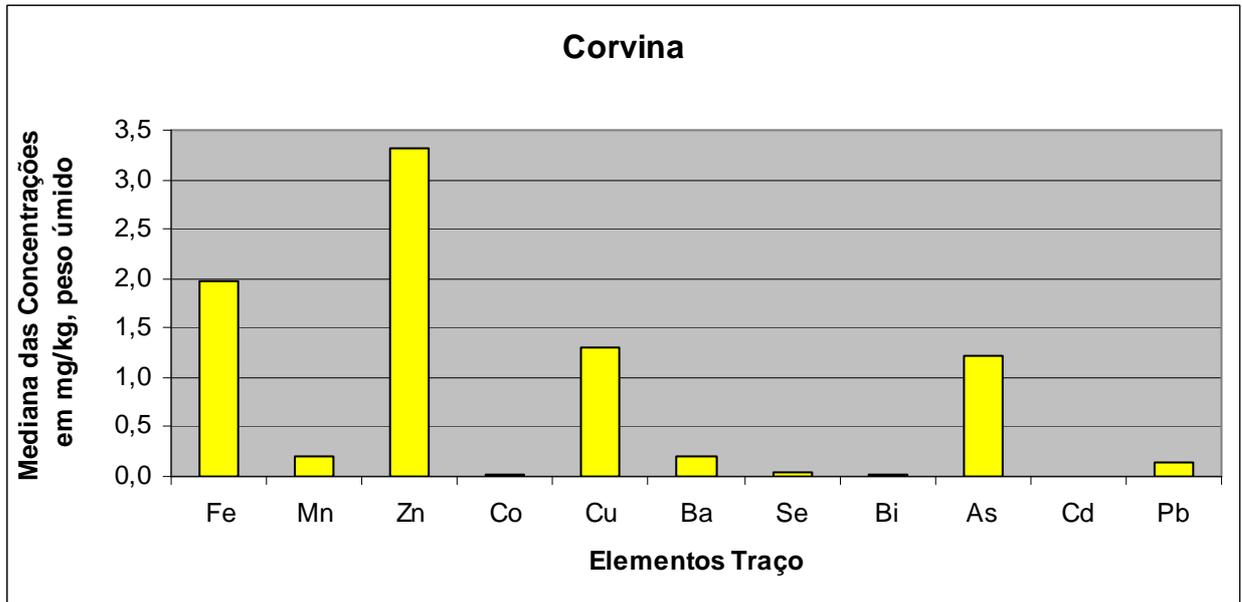


Figura 21 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie namorado comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

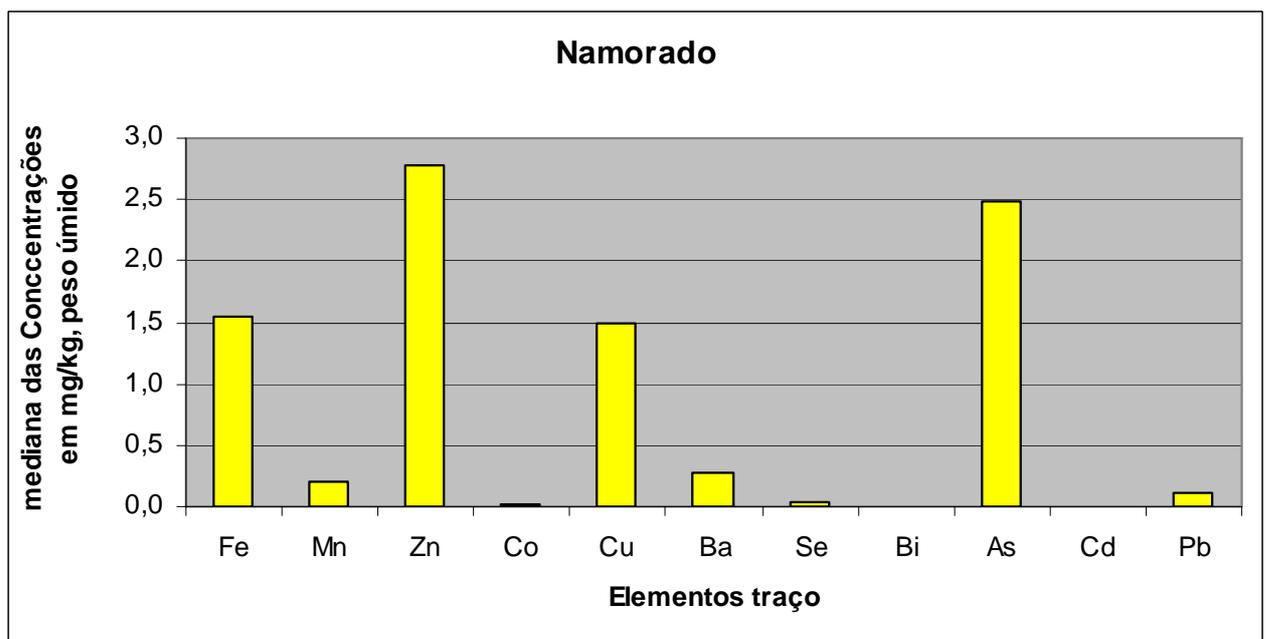


Figura 22 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie batata comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

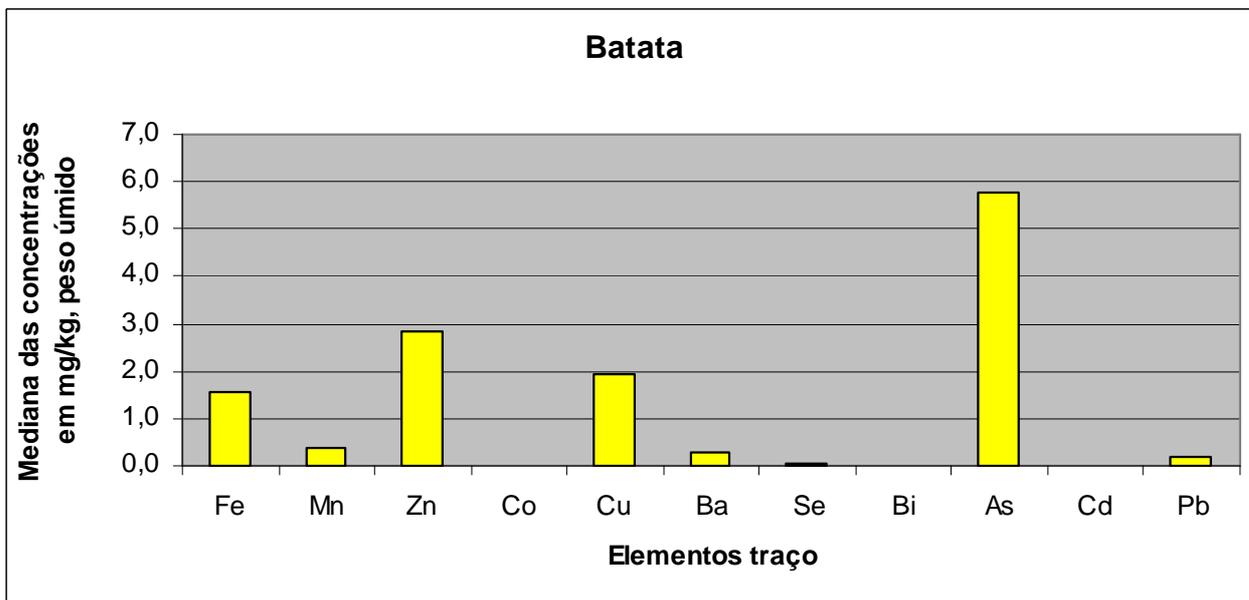


Figura 23 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie xerelete comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.

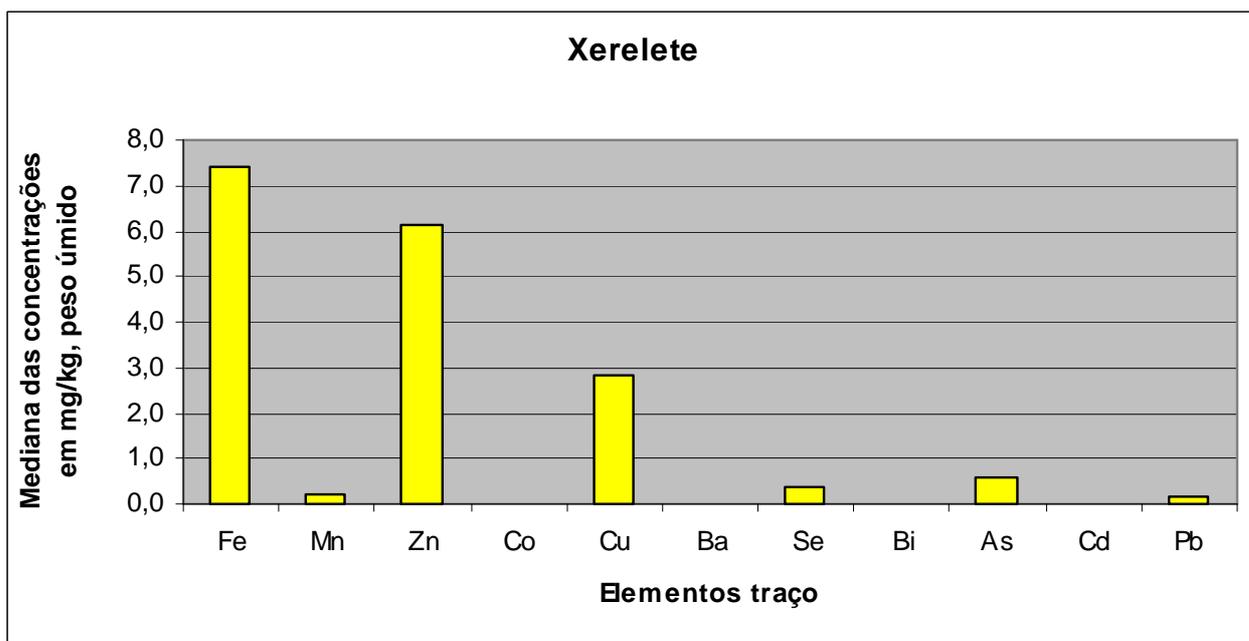
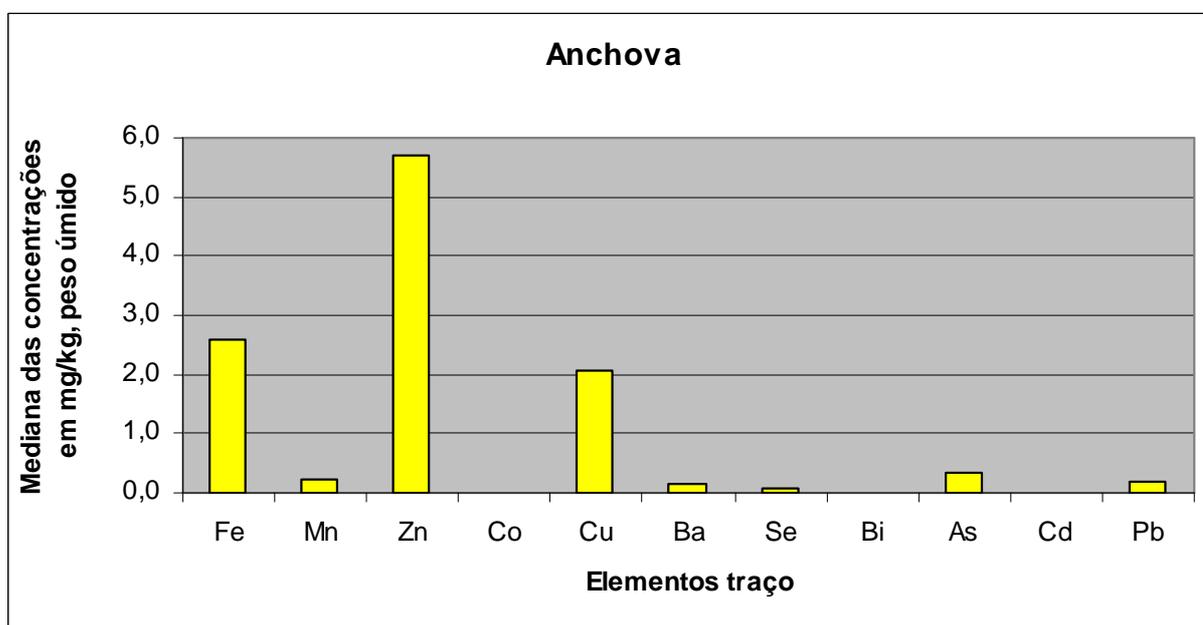


Figura 24 - Distribuição das medianas das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, peso úmido) dos elementos traço analisados na espécie anchova comercializada no município de Niterói, Rio de Janeiro.



5.4 Comparação Entre as Espécies de Peixes Analisadas

Inicialmente para a análise estatística dos resultados foi realizado teste para verificação da distribuição normal das variáveis selecionadas. (peso (g), comprimento (cm), e concentração individual dos elementos traço essenciais e tóxicos) e não foi observado este comportamento em nenhuma das variáveis analisadas ($p < 0,05$).

Na comparação entre algumas variáveis foi observada ausência de diferenças estatisticamente significativas entre:

- Espécies e o comprimento dos exemplares de peixes estudados ($p > 0,05$, $p = 0,409$);
- Espécies e o peso dos exemplares de peixes estudados ($p > 0,05$, $p = 0,461$);
- Espécies e a concentração individual dos elementos Al, Fe, Mn, Zn, Cu, BA, Se, Bi, As, Cd e Pb ($p > 0,05$, valores de $p = 0,373$, $p = 373$, $p = 384$, $p = 373$, $p = 384$, $p = 384$, $p = 478$, $p = 103$, $p = 373$, $p = 408$, $p = 273$, respectivamente).

Na comparação entre as espécies e a concentração de Co foi observada a presença de diferenças estatisticamente significativas, ou seja, foi observada uma relação entre as espécies e níveis de Co ($p > 0,05$, $p = 0,023$).

Na análise isolada das concentrações dos elementos Al, Cd e Ba não foi observada diferença estatisticamente significativa a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) entre as espécies estudadas. A distribuição das medianas das concentrações de Al, Cd e Ba nas espécies de peixes analisadas pode ser observada nos gráficos a seguir.

Figura 25 - Distribuição das medianas das concentrações de Al ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas .

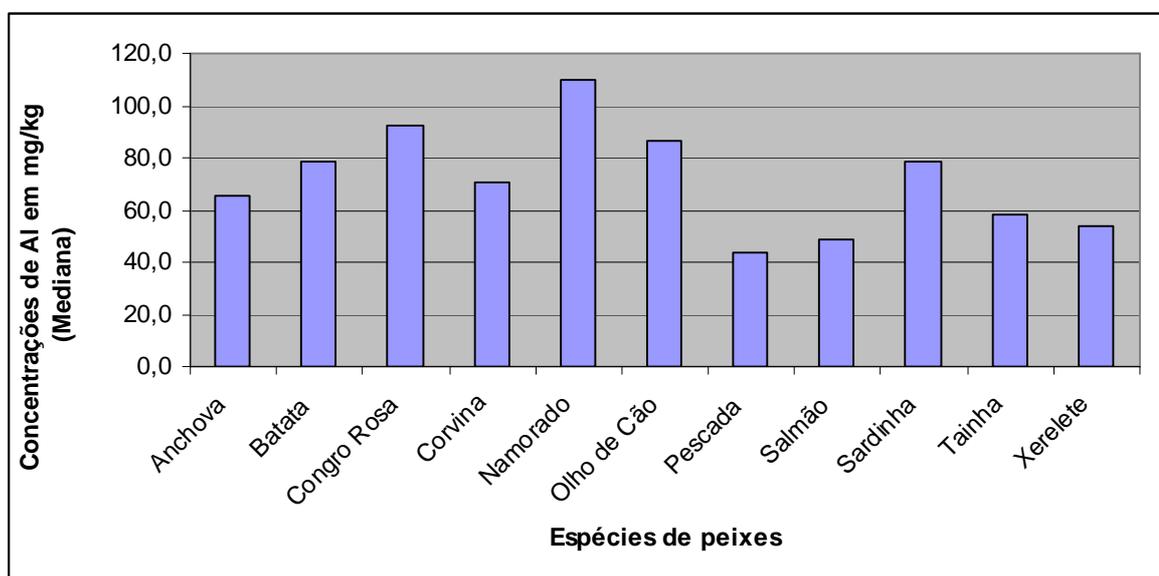


Figura 26 - Distribuição das medianas das concentrações de Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.

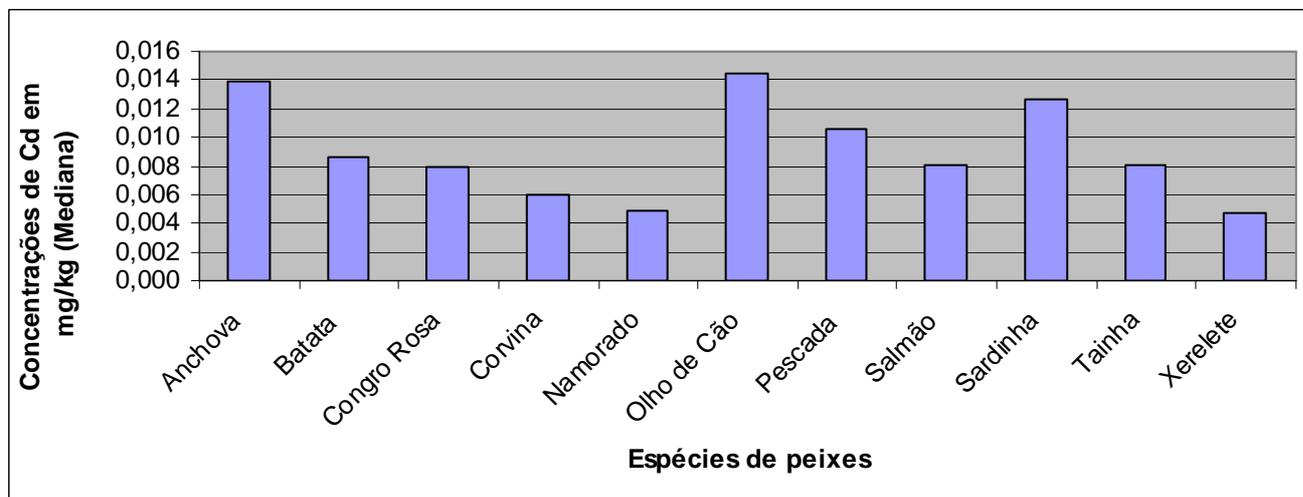
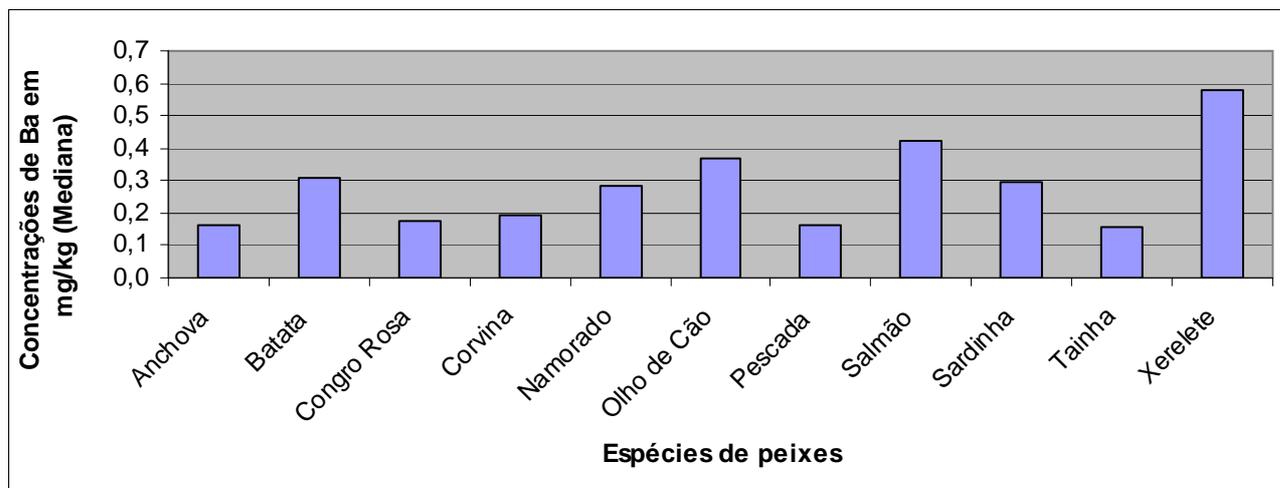
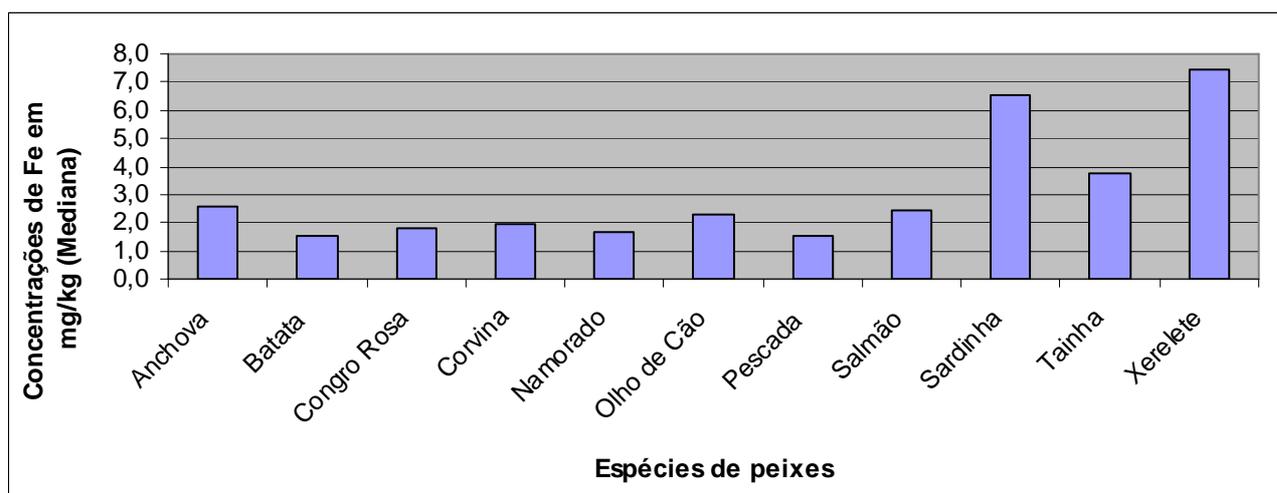


Figura 27 - Distribuição das medianas das concentrações de Ba ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



Para as concentrações de Fe foi observada uma diferença estatisticamente significativa a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) para as espécies salmão, xerelete, corvina, olho de cão, sardinha, batata, namorado, anchova. A distribuição das medianas das concentrações de Fe nas espécies de peixes analisadas pode ser observada na figura 28.

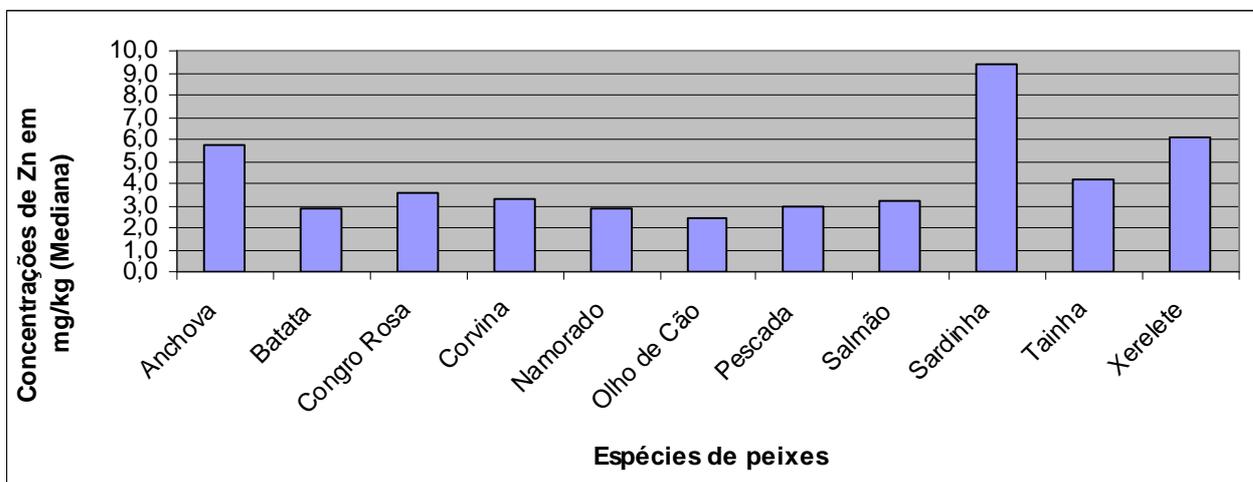
Figura 28 - Distribuição das medianas das concentrações de Fe ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



Para as concentrações de Zn foi observada uma diferença estatisticamente significativa a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) para as espécies salmão, corvina, tainha, olho de cão, batata, anchova, xerelete, sardinha, batata, namorado e

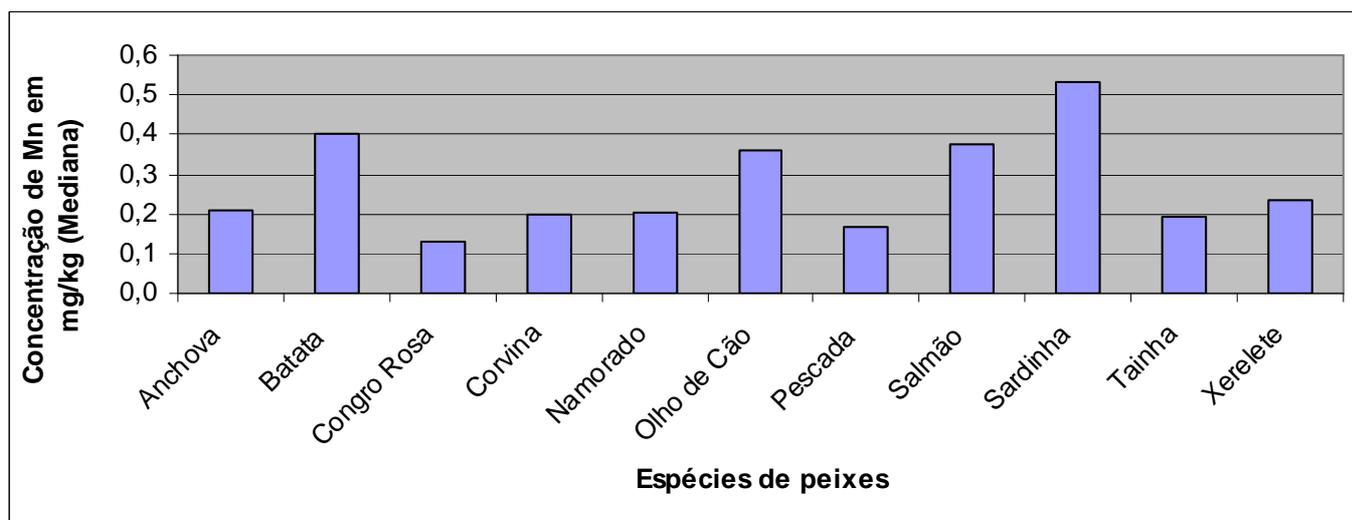
batata. A distribuição das medianas das concentrações de Zn nas espécies de peixes analisadas pode ser observada na figura 29.

Figura 29 - Distribuição das medianas das concentrações de Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



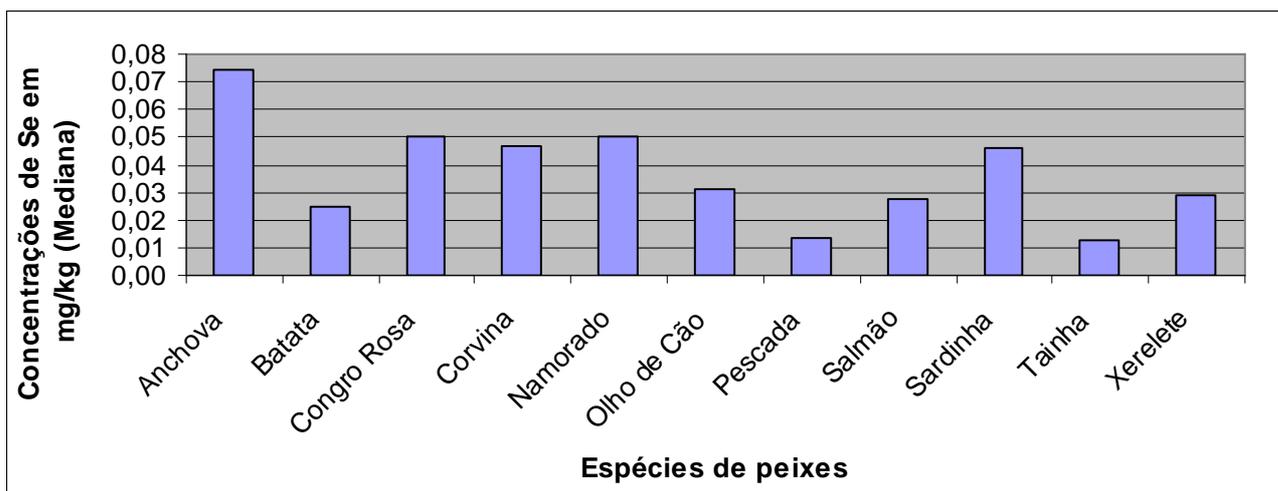
Para as concentrações de Mn foi observada uma diferença estatisticamente significativa a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) entre as espécies salmão, corvina e olho de cão. A distribuição das medianas das concentrações de Mn nas espécies de peixes analisadas pode ser observada na figura 30.

Figura 30 - Distribuição das medianas das concentrações de Mn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



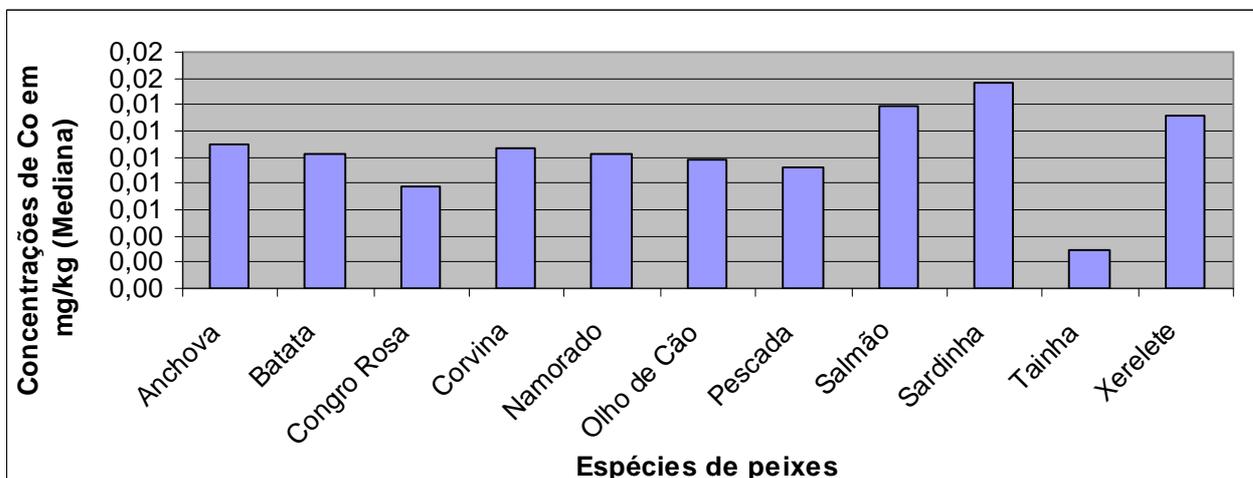
Para as concentrações de Se foi observada uma diferença estatisticamente significativa a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) para as espécies pescada e xerelete. A distribuição das medianas das concentrações de Se nas espécies de peixes analisadas pode ser observada na figura 31.

Figura 31 - Distribuição das medianas das concentrações de Se ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



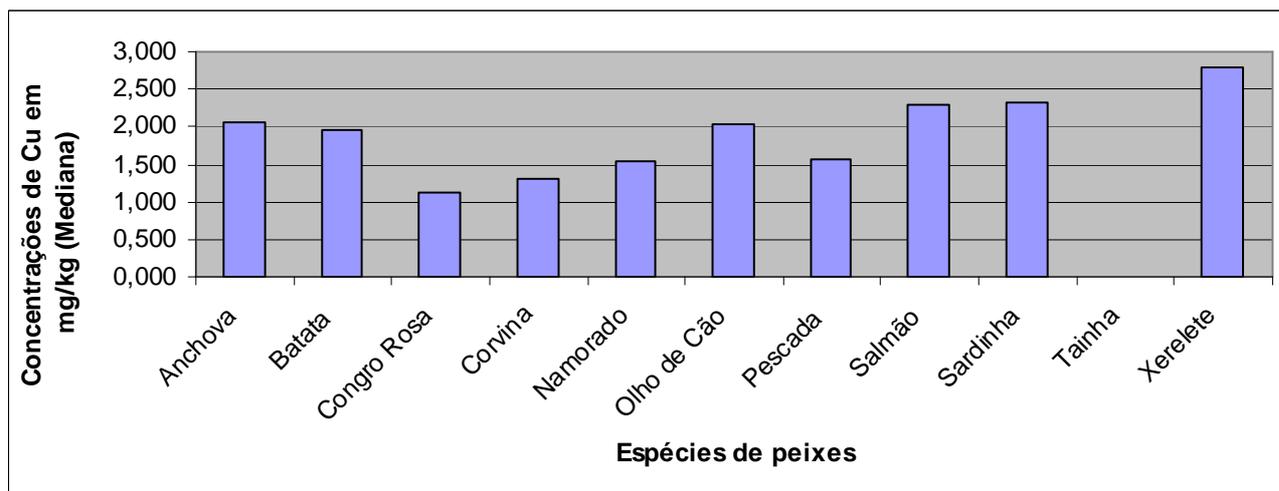
Para as concentrações de Co foi observada uma diferença estatisticamente significativa a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) entre as espécies salmão, tainha, corvina, xerelete, pescada e olho de cão. A distribuição das medianas das concentrações de Co nas espécies de peixes analisadas pode ser observada na figura 32.

Figura 32 - Distribuição das medianas das concentrações de Co ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



Para as concentrações de Cu foi observada uma diferença estatisticamente significativa a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) entre todas as espécies analisadas exceto corvina. A distribuição das medianas das concentrações de Cu nas espécies de peixes analisadas pode ser observada na figura 33.

Figura 33 - Distribuição das medianas das concentrações de Cu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



Para as concentrações de Bi, As e Pb foram observadas uma diferenças estatisticamente significativas a um nível de 5% de significância ($\alpha = 0,05$) entre todas as espécies analisadas. A distribuição das medianas das concentrações de Bi, As e Pb nas espécies de peixes analisadas pode ser observada nas figuras 34, 35 e 36.

Figura 34 - Distribuição das medianas das concentrações de Bi ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.

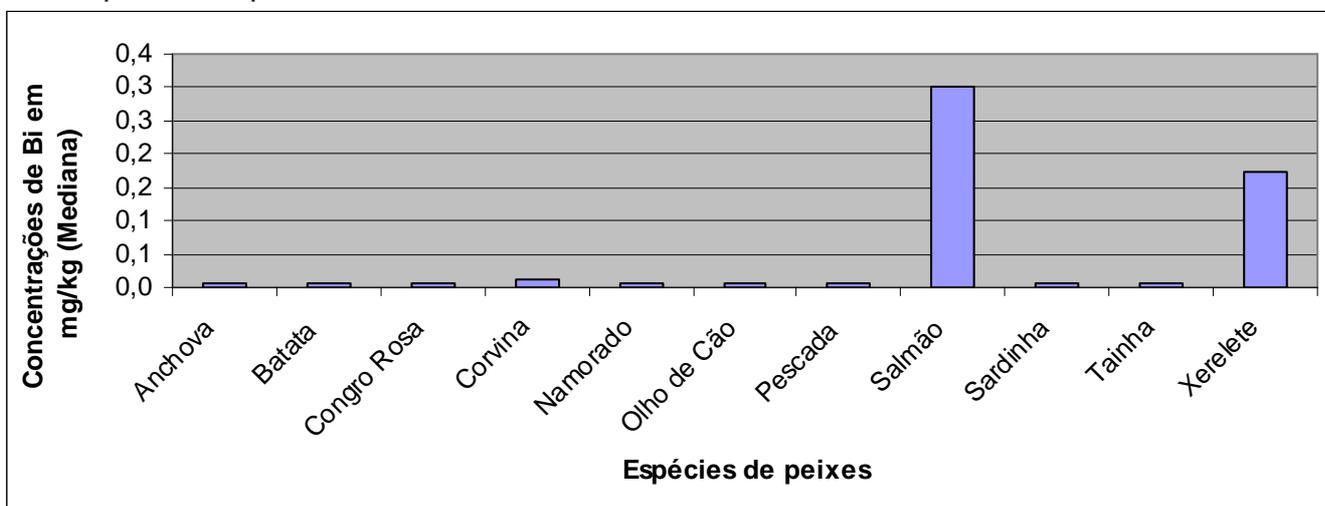


Figura 35 - Distribuição das medianas das concentrações de As ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.

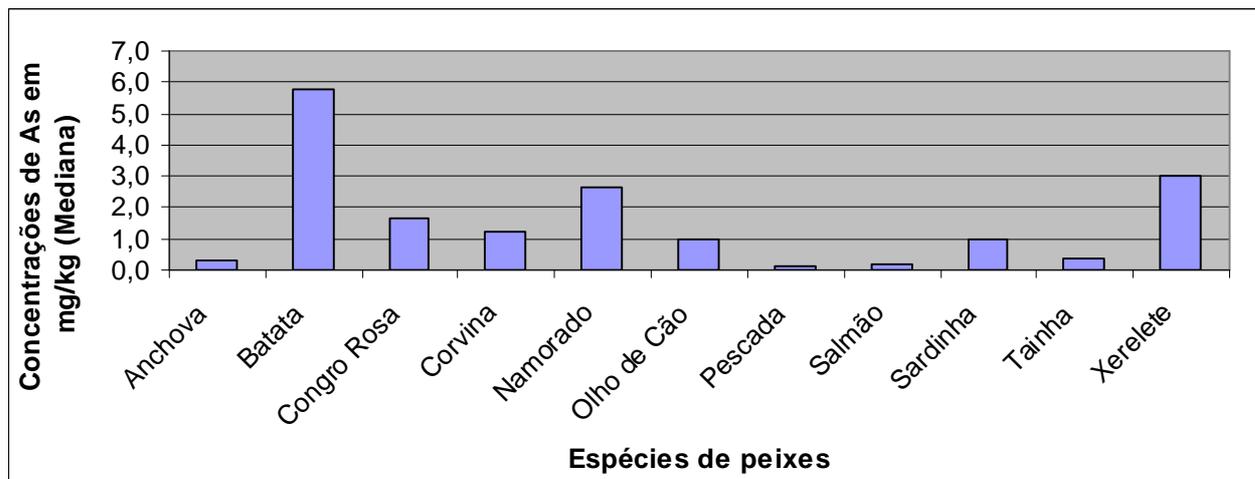
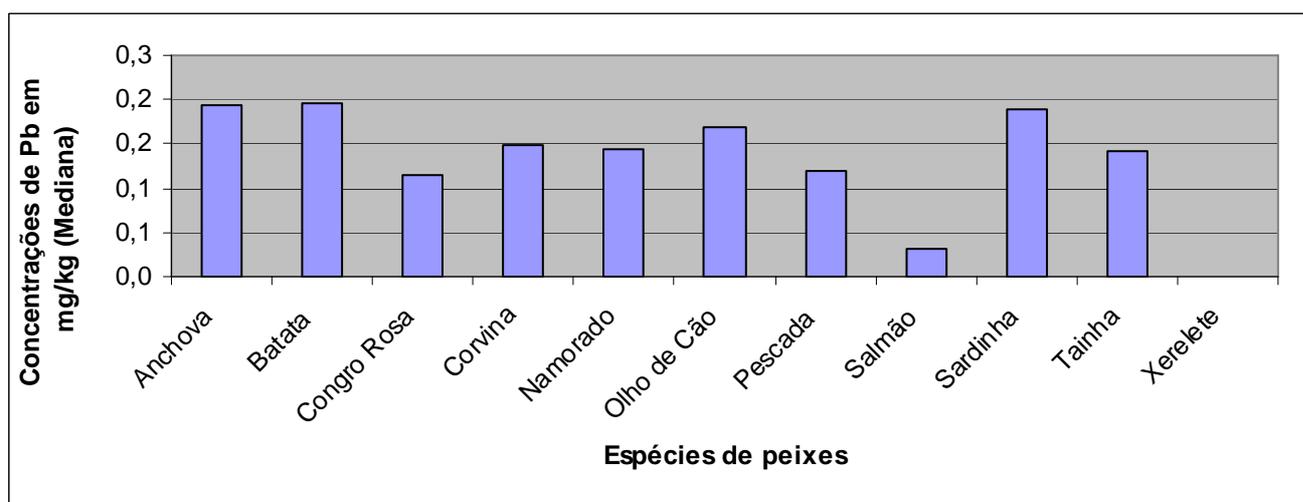


Figura 36 - Distribuição das medianas das concentrações de Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas espécies de peixes estudadas.



Na análise de correlação entre as variáveis analisadas, como esperado, foi observado uma correlação forte ($r = 0,793$, $p = 0,00$) estatisticamente significativa entre peso e comprimento dos exemplares analisados. Entretanto não foi observada correlação entre o peso dos exemplares estudados e a concentração de elementos traço analisados com o tamanho e a concentração dos mesmos elementos. Na análise de correlação entre os elementos traço analisados foi observada uma correlação forte positiva estatisticamente significativa entre Zn e Fe ($r = 0,754$, $p = 0,000$) e Co e Mn ($r = 0,787$ e $p = 0,000$). Na análise comparativa entre as

concentrações dos outros elementos estudados não foi observada correlação estatisticamente significativa.

5.5 Resultados da Avaliação do Risco Proveniente da Ingestão de Elementos Inorgânicos Presente nas espécies de peixes estudadas

A análise de risco foi realizada através do cálculo da ingestão diária estimada (EDI) dos elementos traço analisados através do consumo das espécies de peixes marinhos estudadas e a determinação do quociente de risco (HQ). Os resultados estão descritos nas tabelas 7a e 7b.

Avaliação mostra que para um adulto brasileiro do sexo masculino com idade entre 35-44 pesando cerca de 75,5 kg e para as mulheres na mesma faixa etária pesando 62,2 kg, o HQ é menor que 1 para todas as espécies estudadas, indicando, portanto, que não há risco para a saúde devido à presença desses elementos nos peixes marinhos consumidos pela população do Estado do Rio de Janeiro. O único elemento que apresentou o HQ maior que 1 em algumas espécies de peixe foi o As, entretanto estes valores referem-se ao As total levando-se em consideração as formas orgânicas e inorgânicas deste elemento.

Tabela 7a - Ingestão diária estimada (EDI) (ug/kg mc/dia) e quociente de risco (HQ) por elemento inorgânico e espécie para homens

		Elementos								
Espécies		Se	Fe	Mn	Zn	Co	Cu	As	Cd	Pb
Xerelete	EDI	0,018	2,487	0,377	2,015	0,008	0,958	0,207	0,004	0,085
<i>C. crysos</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,004	0,004	0,003	0,007	0,025	0,024	0,690	0,004	-
Batata	EDI	0,017	0,629	0,213	1,194	0,005	0,860	2,040	0,001	0,076
<i>L. villarii</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,003	0,001	0,002	0,004	0,015	0,021	6,801	0,001	-
Corvina	EDI	0,023	0,730	0,086	1,082	0,004	0,452	0,401	0,001	0,058
<i>M. furnieri</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,005	0,001	0,001	0,004	0,012	0,011	1,338	0,001	-
Olho de cão	EDI	0,016	1,214	0,461	1,342	0,007	0,829	0,329	0,013	0,071
<i>P. arenatus</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,003	0,002	0,003	0,004	0,024	0,021	1,098	0,013	-
Anchova	EDI	0,025	1,148	0,100	1,860	0,004	0,771	0,126	0,001	0,077
<i>P. saltatrix</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,005	0,002	0,001	0,006	0,012	0,019	0,422	0,001	-
Congro rosa	EDI	0,016	0,568	0,194	1,223	0,004	0,424	0,909	0,001	0,045
<i>G. brasiliensis</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,003	0,001	0,001	0,004	0,014	0,011	3,029	0,001	-
Salmão	EDI	0,019	1,545	0,285	2,258	0,007	0,804	0,165	0,017	0,013
<i>S. salar</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,004	0,002	0,002	0,008	0,022	0,020	0,550	0,017	-
Tainha	EDI	0,005	1,322	0,351	1,293	0,002	0,385	0,132	0,001	0,064
<i>M. cephalus</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,001	0,002	0,003	0,004	0,008	0,010	0,439	0,001	-
Pescada	EDI	0,007	0,541	0,089	0,891	0,003	0,632	0,040	0,001	0,096
<i>C. leiarchus</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,001	0,001	0,001	0,003	0,010	0,016	0,134	0,001	-
Sardinha	EDI	0,031	2,317	0,569	3,089	0,008	0,846	0,319	0,005	0,093
<i>S. brasiliensis</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,006	0,003	0,004	0,010	0,028	0,021	1,062	0,005	-
Namorado	EDI	0,015	0,720	0,094	0,978	0,003	0,982	0,975	0,001	0,050
<i>P. numida</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,003	0,001	0,001	0,003	0,011	0,025	3,248	0,001	-

Tabela 7b - Ingestão diária estimada (EDI) (ug/kg mc/dia) e quociente de risco (HQ) por elemento inorgânico e espécie para mulheres

Espécies		Elementos								
		Se	Fe	Mn	Zn	Co	Cu	As	Cd	Pb
Xerelete	EDI	0,021	3,018	0,458	2,445	0,009	1,163	0,251	0,004	0,104
<i>C. crysos</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,004	0,004	0,003	0,008	0,031	0,029	0,837	0,004	-
Batata	EDI	0,021	0,764	0,258	1,449	0,006	1,044	2,477	0,002	0,093
<i>L. villarii</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,004	0,001	0,002	0,005	0,019	0,026	8,256	0,002	-
Corvina	EDI	0,027	0,886	0,105	1,313	0,004	0,548	0,487	0,001	0,070
<i>M. furnieri</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,005	0,001	0,001	0,004	0,015	0,014	1,624	0,001	-
Olho de cão	EDI	0,019	1,474	0,559	1,629	0,009	1,006	0,400	0,016	0,086
<i>P. arenatus</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,004	0,002	0,004	0,005	0,029	0,025	1,333	0,016	-
Anchova	EDI	0,030	1,393	0,122	2,258	0,004	0,935	0,154	0,001	0,093
<i>P. saltatrix</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,006	0,002	0,001	0,008	0,015	0,023	0,512	0,001	-
Congro rosa	EDI	0,019	0,689	0,235	1,484	0,005	0,515	1,103	0,002	0,055
<i>G. brasiliensis</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,004	0,001	0,002	0,005	0,017	0,013	3,676	0,002	-
Salmão	EDI	0,023	1,875	0,346	2,741	0,008	0,976	0,200	0,021	0,015
<i>S. salar</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,005	0,003	0,002	0,009	0,027	0,024	0,667	0,021	-
Tainha	EDI	0,006	1,605	0,426	1,569	0,003	0,467	0,160	0,002	0,078
<i>M. cephalus</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,001	0,002	0,003	0,005	0,009	0,012	0,533	0,002	-
Pescada	EDI	0,008	0,657	0,109	1,081	0,004	0,767	0,049	0,001	0,117
<i>C. leiarchus</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,002	0,001	0,001	0,004	0,012	0,019	0,162	0,001	-
Sardinha	EDI	0,038	2,813	0,691	3,750	0,010	1,027	0,387	0,006	0,113
<i>S. brasiliensis</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,008	0,004	0,005	0,012	0,033	0,026	1,289	0,006	-
Namorado	EDI	0,018	0,873	0,114	1,187	0,004	1,192	1,183	0,001	0,061
<i>P. numida</i>	Quociente de Risco (HQ)	0,004	0,001	0,001	0,004	0,013	0,030	3,943	0,001	-

5.5.1 Elementos traço Essenciais

A RDA para Cu foi estimada em 900 µg/dia e o nível de ingestão máximo tolerado (UL) é de 10 mg/dia para adultos (INSTITUTE OF MEDICINE, 2001). Este valor tem como objetivo proteger a saúde do indivíduo contra danos hepáticos (READE, 2002). A ingestão diária estimada de Cu foi de 96 µg/dia, representando 10% do valor da RDA para adultos e 0,2% da PMTDI (0,5 mg/kg mc/dia). Os níveis de concentração mais baixos de Cu foram encontrados para a espécie tainha 0,031 mg·kg⁻¹ e níveis mais altos 23,5 mg·kg⁻¹ para o congro rosa o que representa cerca de 1% da PMTDI.

A RDA para o Fe é de 8 e 18 µg/dia para homens e mulheres adultos, respectivamente. O nível UL é de 45 mg/dia para adultos (READE, 2002). A ingestão diária estimada calculada através da ingestão de peixe para o Fe foi igual ou inferior a 0,1 mg/dia, representando 1,25% e 0,5% para homens e mulheres adultos, respectivamente. A EDI para o Fe representa <1% do valor da PMTDI (0,8 mg/kg mc/dia). Os níveis mais baixos e mais altos de Fe foram 0,4 mg·kg⁻¹ e 26,1 mg·kg⁻¹ encontrados na pescada o que representa cerca de 1% do valor da PMTDI.

A Academia Nacional de Ciências norte americana (2001) estabeleceu uma ingestão adequada (AI) para Mn de 1,8 e 2,3 mg/dia para mulheres e homens adultos, respectivamente. O UL é de 11 mg/dia para adultos, este valor evita alterações neurológicas observadas em concentrações de Mn mais elevadas (Reade, 2002). A ingestão média diária estimada de Mn foi abaixo de 0,1 mg/dia, o que não representa nem 5% da AI indicada.

A RDA para o Zn foi estimada em 11 mg/dia e 8 mg/dia para homens e mulheres, respectivamente. O nível de ingestão máxima tolerável é de 40 mg/dia para a mesma faixa etária, porque níveis mais elevados o Zn podem bloquear a absorção de Cu. A EDI de Zn foi igual ou inferior a 0,2 mg/dia, contribuindo assim para 2% e 2,5% para homens e mulheres adultos, respectivamente. A EDI média de Zn representou 0,3% do valor da PMTDI (1 mg/kg mc/dia ou 62,2 mg/ dia para mulheres e 75,5 mg/ dia para homens). As concentrações mais baixas e mais elevadas de Zn foram 0,06 mg·kg⁻¹ para a pescada e 39,3 mg·kg⁻¹ para o salmão o que representa cerca de 1% da PMDI.

A RDA para o selênio é de 55 µg/dia e o UL é de 400 µg/dia, em concentrações mais elevadas, os indivíduos podem desenvolver selenose (alterações gastrointestinais, erupções cutâneas, fadiga e/ou hálito alíáceo) (READE,

2002). A ingestão média de Se foi muito abaixo do esperado ($\pm 0,03 \mu\text{g}/\text{dia}$). O nível mais baixos de Se encontrado foi $0,002 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o olho de cão e o mais alto $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ no salmão o que corresponde a uma ingestão de $9 \text{ mg}/\text{dia}$.

5.5.2 Elementos traço Tóxicos

Para o As a ingestão média calculada foi de $38 \mu\text{g}/\text{dia}$, que corresponde a 29% e 23% da PTWI para mulheres e homens, respectivamente ($15 \mu\text{g}/\text{kg mc}/\text{semana}$ ou $133 \mu\text{g}/\text{dia}$ para mulheres e $162 \mu\text{g}/\text{dia}$ para homens) (WHO, 2002). As concentrações mais baixas e mais elevadas de As foram $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para pescada o que representa $<1\%$ da PTWI e $11,786 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ o que representa cerca de 230% PTWI para o batata.

Na legislação Brasileira, o nível máximo de As total estabelecido para peixes é de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ANVISA, 1998), o que corresponde a ingestão de arsênico de $25 \mu\text{g}/\text{dia}$ e significa 17% da PTWI. Embora a concentração encontrada média nas amostras de peixes represente 26% da PTWI, este valor pode ser considerado elevado, quando levarmos em consideração a contribuição de outros alimentos, como arroz, feijão, batata que juntos podem tornar esse valor superior a 100% PTWI.

O As encontrado no pescado pode estar na forma inorgânica ou e orgânica, arsenocolina, arsenobetaína e organoarseniacaís. Apesar do pescado conter uma alta concentração de As na forma orgânica, esta possui menor toxicidade em relação a sua forma inorgânica. Nos mamíferos, as formas orgânicas podem ser excretadas de forma rápida e eficiente sem sofrer transformação (Han et al, 1998; Onsanit et al, 2010). Por outro lado, o As, na sua forma inorgânica, ingerido através do consumo de pescado, suspeita-se ser carcinogênico. Cerca de 10% do As total no pescado encontra-se nas formas inorgânicas (FDA, 1993; BUCHET et al, 1996; ONSANIT et al, 2010).

O valor para a ingestão média de As inorgânico (10% do As total) foi calculado em $3,8 \mu\text{g}/\text{dia}$ e representa 0,4% da PTWI. A Figura 37 mostra a comparação da %PTWI entre a média, o maior valor e 10% do valor máximo das concentrações encontradas, para mulheres com idade entre 35 - 44 anos, e peso médio de 62,2 kg.

Figura 37 - Comparação do valor de %PTWI calculados com a média, o maior valor e 10% do valor máximo das concentrações encontradas para o As relativos a mulheres com idade entre 35 - 44 anos, e peso médio de 62,2 kg.

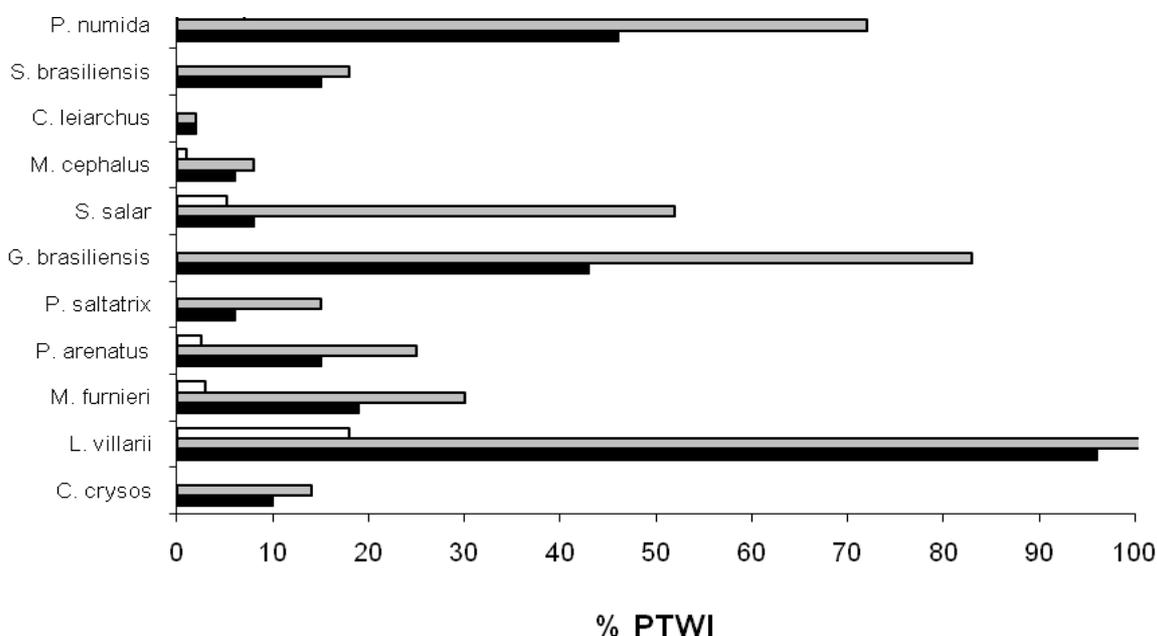


Figura 37: Cor cinza %PTWI calculada com o maior valor encontrado para cada espécie estudada; Cor preta %PTWI calculada com a média das concentrações encontrada para as espécies estudadas; cor branca %PTWI calculada com 10% do valor máximo das concentrações encontradas.

O consumo médio diário de Cd foi calculado em 0,1 $\mu\text{g}/\text{dia}$ o que representa <0,1% do valor da PTWI (7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de mc/semana ou 62 $\mu\text{g}/\text{dia}$ para mulheres e 75,5 $\mu\text{g}/\text{dia}$ para homens) (WHO 2002). O nível máximo de Cd para os peixes, estabelecidos pela legislação brasileira, é de 1,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ o que representa aproximadamente 36,5% da PTWI (ANVISA, 1998). O nível de Cd mais baixo de 0,002 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ encontrado na pescada, olho de cão e corvina correspondem a menos de 1% da PTWI. Já nível de Cd mais elevado de 0,461 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o salmão corresponde a 18% para as mulheres e 15% para os homens do valor determinado do PTWI para este elemento.

O consumo médio diário de Pb foi estimado em 4 $\mu\text{g}/\text{dia}$, responsável por 2% e 1,5% do PTWI para mulheres adultas e homens adultos, respectivamente (25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal/ semana ou 222 $\mu\text{g}/\text{dia}$ para mulheres e 270 $\mu\text{g}/\text{dia}$ para homens) (WHO, 2002). Na legislação brasileira, o nível de Pb máximo estabelecido

para os peixes é de $2,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ o que representa aproximadamente 20% da PTWI (ANVISA, 1998). Os níveis mais baixos e mais altos do Pb foram $0,014 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o salmão o que corresponde a $< 0,1\%$ da PTWI e $0,960 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ que corresponde a 8,5% do valor da PTWI para o xerelete.

5.6 Resultados obtidos para as Bifelilas Policloradas (PCBs)

Na análise de PCBs foram determinadas as concentrações dos PCBs marcadores (28, 52, 101, 138, 153, 180) e então calculado o somatório de todas as concentrações de PCBs (Σ PCBs) para cada espécie de peixe estudada. Os resultados das concentrações de PCBs foram obtidos em $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídio e também em $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso úmido. Estas unidades de concentração foram utilizadas para facilitar a discussão dos resultados obtidos, uma vez que na literatura nacional e internacional não existe um padrão estabelecido dificultando a comparação e interpretação dos resultados. Os dados com os dois resultados podem ser observados nas tabelas 8 a e 8b e 9a e 9b.

A espécie que apresentou maior concentração do Σ PCBs marcadores foi a pescada ($3299,88 \pm 733,57 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídio) seguida pela corvina, tainha, olho de cão, anchova, namorado, sardinha, xerelete, batata, congro rosa e salmão ($6,35 \pm 2,29 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídio). As espécies estudadas apresentaram o mesmo padrão de comportamento em relação às concentrações médias individuais de todos os PCBs marcadores determinados. A pescada apresentou concentrações mais elevadas que as demais espécies para todos os congêneres analisados indicando que estudos mais específicos desta espécie devem ser realizados com a finalidade de elucidar as possíveis causas das altas concentrações poluentes. Uma possível explicação poderia ser o habitat da pescada que vive nos estuários dos rios onde pode se acumular maior quantidade de poluentes. O salmão, espécie não natural do Brasil e importando do Chile, por ser uma espécie criada em fazendas marinhas (regime semi-intensivo) além da sua criação em área restrita possui uma alimentação controlada o que reduziria consideravelmente sua exposição a fatores ambientais diversos que poderiam causar o aumento das concentrações desses poluentes. No outro lado, vários casos de contaminação de ração animal por PCBs e dioxinas ocorridos nos últimos anos na Europa e no Brasil mostram que a criação em cativeiro não exclua a possibilidade de altas concentrações de poluentes orgânicos em peixe.

No presente estudo não foi observada uma relação entre a concentração de PCBs e o percentual de gordura nas espécies de peixes estudadas. Embora o salmão tenha apresentado a menor concentração média para o Σ PCBs analisados, esta espécie apresentou a maior percentual de gordura, 13,7%. A pescada que apresentou a maior concentração média do Σ PCBs em contra partida apresentou um

percentual menor de gordura, 3,1%. A corvina apresentou um percentual baixo de gordura 2,6% entretanto apresentou concentração média mais elevada do Σ PCBs de 1261,7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídeo. Em outras espécies como a anchova (8,4%) e sardinha (7,6%) com percentuais de gordura mais elevados as concentrações médias do Σ PCBs foram menores do que nas espécies anteriormente citadas 153,07 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e 53,9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídeo respectivamente. Estes resultados vão de encontro ao estudo realizado por Gewurts et al. (2011) onde os dados levantados sugerem que embora exista uma forte relação entre o Σ PCBs e o comprimento em peixes mais gordurosos comparado com os menos gordurosos, o teor de lipídios não é necessariamente o maior fator que guia essas diferenças.

Em estudo realizado no Brasil os autores relatam um percentual médio de gordura de 0,4% para anchova, 3,0% para corvina, 2,0% para tainha e 0,6% para sardinha, esses valores são menores que 8,1% para anchova, 5,1% para a tainha, 7,6% para a sardinha observados no presente estudo, entretanto a corvina apresentou valor ligeiramente mais baixo de 2,6%. As concentrações do Σ PCBs do mesmo estudo apresentaram uma variação de 3,0 – 4,2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para anchova, 31,2 – 115 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para corvina, 15,0 – 39,5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para a tainha e 15 – 25,7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para a sardinha, valores semelhantes as variações 4,33 – 17,5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,69 – 100,7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,17 – 116,0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e 1,89 – 9,67 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ observadas no presente estudo, respectivamente para as mesmas espécies (SILVA et al., 2003).

Outros autores relatam uma concentração média do Σ PCBs de 0,12 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ peso úmido para tainha, 0,64 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ peso úmido para salmão e 0,88 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ peso úmido para outra espécie de sardinha (*Sardina pilchardus*) (MEZZETTA et al., 2011).

Em outras espécies de peixes brasileiras estudadas como o tubarão azul (*Prionace glauca*) e o meka (*Xiphias gladius*) foram observados valores médios do Σ PCBs de 3,15 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (1,53– 6,88 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ww) e 6,50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (1,30–24,8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ww), respectivamente (SILVA et al., 2007).

Estudos internacionais relatam uma variação dos valores médios de PCBs de 56 – 245 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídeo em peixes do Iran (DAVODI et al., 2011), 220 – 3400 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídeo em tilápia e 460 – 2700 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídeo em bagre oriundos de Gana (ADU-KUMI et al., 2010), nd - 16000 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídeo em carpa dos EUA (PÉREZ-FUENTETAJA et al., 2010), 52 - 1285 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídeo em peixes da Escócia (WEBSTER et al., 2011).

Tabela 8a – Concentração dos PCBs indicadores em ng.g⁻¹ de lipídio em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

		PCBs marcadores						
Espécie		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Total PCBs
Xerelete	Média ± DP	0,8 ± 0,6	1,7 ± 1,9	6,5 ± 5,8	10,1 ± 7,2	20,7 ± 14,4	9,3 ± 6,6	48,8 ± 36,3
<i>C. crysos</i>	Mediana	0,7	0,5	3,1	5,7	11,5	5,3	25,0
	Variação	< 0,2 – 1,4	0,3 – 4,7	1,9 – 14,3	4,6 – 21,4	9,7 – 40,8	4,3 – 19,7	21,8 – 102,3
Batata	Média ± DP	1,1 ± 1,7	1,5 ± 2,3	4,3 ± 2,0	10,1 ± 3,6	19,4 ± 6,8	9,1 ± 4,0	45,6 ± 15,9
<i>L. villarii</i>	Mediana	0,3	0,5	4,4	9,6	17,4	7,1	50,8
	Variação	0,2 – 4,0	0,4 – 5,6	2,3 - 7,1	6,5 - 12,6	13,3 - 17,4	5,7 - 14,1	28,9 - 63,7
Corvina	Média ± DP	61,0 ± 90,2	123,0 ± 179,9	244,7 ± 355,5	220,9 ± 314,4	413,4 ± 87,4	198,7 ± 289,6	1261,7 ± 1816,0
<i>M. furnieri</i>	Mediana	6,6	11,6	11,2	15,1	15,1	19,7	103,0
	Variação	0,3 - 207,6	0,5 - 410,3	1,3 - 798,2	3,5 - 710,0	3,5 - 710,0	2,8 - 669,3	15,1 – 4134,8
Olho de cão	Média ± DP	0,7 ± 0,6	2,1 ± 2,2	14,6 ± 16,0	40,7 ± 51,6	84,3 ± 103,0	42,1 ± 53,1	184,6 ± 224,9
<i>P. arenatus</i>	Mediana	0,5	0,6	5,0	8,9	21,9	9,9	46,8
	Variação	0,3 – 1,6	0,3 – 4,8	1,7 – 32,6	3,36 – 120,47	10,9 - 248,2	4,7 – 128,7	30,5 – 536,3
Anchova	Média ± DP	0,6 ± 0,4	1,8 ± 1,1	13,8 ± 5,2	36,9 ± 11,8	70,0 ± 24,6	29,9 ± 10,8	153,1 ± 52,4
<i>P. saltatrix</i>	Mediana	0,5	1,4	13,9	42,0	80,1	33,6	174,4
	Variação	0,3 – 1,1	0,8 – 3,2	6,5 – 10,0	10,2 – 44,5	27,7 – 90,4	11,09 – 38,31	62,6 – 190,5
Congro rosa	Média ± DP	0,7 ± 0,5	0,9 ± 0,5	2,3 ± 1,2	6,5 ± 5,3	13,7 ± 10,4	5,4 ± 4,5	29,5 ± 22,1
<i>G. brasiliensis</i>	Mediana	0,6	0,7	1,9	4,4	11,7	4,3	23,7
	Variação	0,3 – 1,6	0,6 – 1,7	1,3 – 4,2	2,5 – 15,5	4,9 – 30,9	1,5 – 12,7	12,4 – 66,6

Tabela 8b – Concentração dos PCBs indicadores em $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídio em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

		PCBs marcadores						
Espécie		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Total PCBs
Salmão	Média \pm DP	0,2 \pm 0,05	0,4 \pm 0,1	0,7 \pm 0,2	1,2 \pm 0,3	3,1 \pm 1,9	0,8 \pm 0,2	6,3 \pm 2,3
<i>S. salar</i>	Mediana	0,2	0,5	0,7	1,4	2,8	0,8	6,7
	Variação	0,1 – 0,3	0,3 – 0,5	0,4 – 0,9	0,6 – 1,4	1,3 – 6,2	0,4 – 1,1	3,3 – 9,5
Tainha	Média \pm DP	50,2 \pm 51,2	95,1 \pm 85,5	92,7 \pm 93,4	54,3 \pm 45,3	126,2 \pm 162,0	48,8 \pm 62,4	467,2 \pm 482,4
<i>M. cephalus</i>	Mediana	33,4	58,8	48,9	38,0	68,3	25,3	271,0
	Variação	1,2 – 184,4	2,2 – 197,2	4,2 – 242,1	6,1 – 124,2	13,1 – 411,9	5,6 – 159,1	32,4 – 1268,9
Pescada	Média \pm DP	164,5 \pm 28,8	326,3 \pm 60,1	617,1 \pm 133,3	607,2 \pm 165,2	1037,7 \pm 231,1	546,9 \pm 137,5	3299,0 \pm 733,6
<i>C. leiarchus</i>	Mediana	149,5	301,7	600,0	616,9	1078,7	546,3	3321,6
	Variação	136,9 – 201,7	262,3 – 408,0	428,3 – 759,6	395,8 – 790,4	742,0 – 1264,0	372,5 – 682,7	2346,5 – 4044,5
Sardinha	Média \pm DP	1,9 \pm 1,0	3,2 \pm 1,7	7,6 \pm 3,9	12,1 \pm 10,1	20,6 \pm 16,7	8,5 \pm 8,2	53,9 \pm 41,5
<i>S. brasiliensis</i>	Mediana	1,7	2,6	6,0	7,2	11,5	4,9	31,6
	Variação	4,9 – 3,6	2,1 – 6,3	4,9 – 14,4	6,2 – 30,0	10,7 – 49,7	3,5 – 22,9	31,3 – 126,9
Namorado	Média \pm DP	0,7 \pm 0,9	1,4 \pm 2,5	3,4 \pm 5,8	20,0 \pm 30,7	31,0 \pm 38,3	13,9 \pm 21,3	70,3 \pm 99,5
<i>P. numida</i>	Mediana	0,2	0,3	0,9	8,2	16,7	5,5	32,2
	Variação	<0,1 – 2,0	0,2 – 5,9	0,4 – 13,7	3,7 – 74,9	8,9 – 99,0	2,8 – 52,0	18,4 – 247,7

Tabela 9a – Concentração dos PCBs indicadores em ng.kg⁻¹ peso úmido em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

		PCBs marcadores						
Espécie		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Total PCBs
Xerelete	Média ± DP	57,5 ± 52,2	185,3 ± 202,5	714,4 ± 709,5	1049,3 ± 826,2	2215,3 ± 1845,1	953,9 ± 738,0	5175,7 ± 4353,8
<i>C. crysos</i>	Mediana	29,6	48,5	353,6	620,0	1321,6	500,9	2873,5
	Variação	10,79 – 116,7	17,33 – 417,8	113,6 – 1713,5	310,3 – 2075,2	557,7 – 4837,5	228,2 – 1845,7	1298,0 – 11001,4
Batata	Média ± DP	33,9 ± 37,6	50,6 ± 50,1	183,9 ± 9,7	468,5 ± 139,1	904,5 ± 282,3	417,6 ± 149,0	2059,1 ± 490,6
<i>L. villarii</i>	Mediana	20,5	34,3	179,6	486,7	943,8	458,3	2069,1
	Variação	10,9 – 100,6	18,2 – 139,2	176,4 – 199,8	239,1 – 580,5	433,0 – 1157,0	177,9 – 582,7	1266,3 – 2545,9
Corvina	Média ± DP	1334,7 ± 1977,2	2941,2 ± 4230,4	5757,4 ± 8942,4	5200,8 ± 7977,1	9541,1 ± 14407,3	4362,5 ± 6375,7	28970,56 ± 43861,1
<i>M. furnieri</i>	Mediana	57,6	99,3	97,1	162,1	335,9	189,3	894,6
	Variação	15,4 – 4488,4	19,1 – 9378,1	59,1 – 20508,2	131,5 – 18392,4	307,7 – 33198,2	132,1 – 14558,9	6699,7 – 100725,2
Olho de cão	Média ± DP	7,8 ± 3,5	19,7 ± 14,4	131,0 ± 114,4	296,8 ± 236,1	629,8 ± 408,3	300,8 ± 188,3	1385,6 ± 954,8
<i>P. arenatus</i>	Mediana	7,8	16,0	92,7	230,6	570,0	258,6	1219,2
	Variação	4,2 – 12,2	3,5 – 42,1	20,7 – 92,7	40,9 – 672,4	191,0 – 1274,4	111,0 – 591,2	371,8 – 2912,9
Anchova	Média ± DP	47,2 ± 33,8	121,9 ± 72,7	997,3 ± 468,2	2733,9 ± 1278,2	5159,7 ± 2580,5	2136,0 ± 976,6	11198,3 ± 5339,4
<i>P. saltatrix</i>	Mediana	43,5	120,5	988,3	2464,4	4212,1	1820,6	9517,5
	Variação	18,1 – 103,2	44,1 – 236,5	448,7 – 1687,1	991,4 – 4090,4	1889,6 – 8312,8	904,1 – 3173,1	4333,8 – 17527,7
Congro rosa	Média ± DP	4,8 ± 2,4	6,7 ± 3,6	18,2 ± 15,8	53,8 ± 53,1	115,6 ± 109,3	46,6 ± 48,6	245,5 ± 231,4
<i>G. brasiliensis</i>	Mediana	6,3	8,0	14,6	39,2	104,7	38,5	211,5
	Variação	1,6 – 6,8	2,4 – 10,6	6,6 – 45,1	11,4 – 140,1	18,1 – 292,0	5,7 – 126,0	46,1 – 620,3

Tabela 9b – Concentração dos PCBs indicadores em ng·kg⁻¹ peso úmido em espécies de peixes comercializadas no município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

		PCBs marcadores						
Espécie		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Total PCBs
Salmão <i>S. salar</i>	Média ± DP	24,5 ± 6,9	63,5 ± 39,0	89,9 ± 33,0	163,4 ± 69,8	421,5 ± 254,9	109,7 ± 44,5	865,0 ± 379,6
	Mediana	27,1	57,1	86,4	162,8	333,7	95,2	815,6
	Variação	15,5 – 31,0	28,0 – 127,1	58,0 – 137,1	90,4 – 273,5	182,7 – 625,7	63,0 – 178,6	458,0 – 1343,5
Tainha <i>M. cephalus</i>	Média ± DP	4153,4 ± 5595,5	8857,0 ± 11595,6	7948,8 ± 10521,0	4366,4 ± 5592,4	10189,4 ± 16100,1	3740,0 ± 6197,1	38976,4 ± 52706,5
	Mediana	369,0	904,7	728,7	566,7	1019,4	478,4	4039,8
	Variação	6,2 – 12292,9	12,3 – 22958,0	22,0 – 22136,0	33,0 – 11361,7	68,7 – 37664,5	29,3 – 14545,7	169,7 – 116038,2
Pescada <i>C. leiarchus</i>	Média ± DP	4969,3 ± 1087,7	9952,9 ± 4974,1	19315,0 ± 7518,6	18841,3 ± 7735,0	32237,3 ± 12469,9	17061,8 ± 7076,6	102782,2 ± 39798,6
	Mediana	5281,0	10488,9	21170,5	19009,8	33224,2	17458,6	108569,5
	Variação	3251,0 – 5620,9	4284,3 – 17292,2	10322,7 – 29461,0	10611,8 – 29924,1	18557,8 – 51073,0	9398,2 – 27598,2	57142,8 – 160591,3
Sardinha <i>S. brasiliensis</i>	Média ± DP	141,5 ± 86,0	247,1 ± 148,5	567,6 ± 317,1	895,3 ± 785,0	1510,0 ± 1284,3	631,4 ± 629,4	3992,9 ± 3218,3
	Mediana	95,5	255,3	465,9	596,0	1023,0	400,3	2997,5
	Variação	67,0 – 272,8	84,4 – 479,2	428,2 – 1096,7	414,4 – 2289,9	774,9 – 3790,8	251,1 – 1746,0	1890,4 – 9675,4
Namorado <i>P. numida</i>	Média ± DP	6,6 ± 4,7	12,3 ± 11,3	32,8 ± 26,1	240,7 ± 174,3	449,3 ± 301,3	166,3 ± 116,9	908,1 ± 611,6
	Mediana	4,5	8,8	33,2	243,2	519,6	192,3	1075,9
	Variação	2,5 – 12,5	3,7 – 30,8	7,7 – 39,0	47,3 – 443,7	130,4 – 840,7	36,9 – 278,4	232,3 – 1618,8

5.7 Comparação entre as espécies estudadas e as variáveis selecionadas

Inicialmente para a análise estatística dos resultados foi realizado teste para verificação da distribuição normal das variáveis selecionadas (peso (g), comprimento (cm), gordura (g) extraída da massa seca (liofilizada), concentração individual dos congêneres dos PCBs marcadores e concentração total PCBs marcadores) e não foi observado este comportamento em nenhuma das variáveis analisadas ($p < 0,05$) exceto na variável peso.

Na comparação entre algumas variáveis foi observada ausência de diferenças estatisticamente significativas entre:

- Espécies e o comprimento dos exemplares de peixes ($p > 0,05$, $p = 0,409$);
- Espécies e o peso dos exemplares de peixes ($p > 0,05$, $p = 0,461$);
- Espécies e a quantidade de gordura (g) extraída da massa seca (liofilizada) dos exemplares de peixes ($p > 0,05$, $p = 0,373$);
- Espécies e a concentração do congêneres de PCB 28, PCB 53, PCB 101, PCB 138, PCB 153 e PCB 180 individualmente ($p > 0,05$ e valores de $p = 0,295$, $p = 340$, $p = 373$, $p = 373$, $p = 373$, $p = 373$, respectivamente);
- Espécies e a concentração total dos PCBs marcadores ($p > 0,05$, $p = 0,373$).

Como comentado anteriormente, foi observado uma correlação forte ($r = 0,793$, $p = 0,00$) estatisticamente significativa entre peso e comprimento dos exemplares analisados. Entretanto foi observada uma correlação moderada negativa ($r = -0,485$, $p = 0,00$) entre a quantidade de gordura (g) extraída e o comprimento dos peixes o enfatizando os dados descritos na tabela XX onde podemos observar que os peixes de maior tamanho como congro rosa ($64,2 \pm 5,7$ cm), namorado ($52,9 \pm 3,1$ cm) corvina ($52,8 \pm 3,9$ cm) apresentaram um percentual de gordura médio não muito elevado de aproximadamente 0,8%, 2,3% e 2,6%, respectivamente. Por outro lado, espécies menores como a sardinha ($17,0 \pm 1,6$ cm), xerelete ($33,4 \pm 3,8$ cm) e pescada ($34,6 \pm 2,1$ cm) apresentaram percentuais médios de gordura mais elevados como 7,6%, 10,0% e 3,1%, respectivamente. O salmão foi a espécie com maior percentual de gordura entre as espécies estudadas, cerca de 13%.

Não foi observada correlação estatisticamente significativa entre a quantidade de gordura (g) extraída da massa seca (liofilizada) e a concentração individual de todos os congêneres de PCBs analisado, assim como a concentração total dos PCBs marcadores ($r = -0,265$, $p = 0,05$).

Entretanto foi observada uma correlação forte positiva, estatisticamente significativa, entre as concentrações individuais de cada congêneres de PCBs marcadores analisados, onde o menor valor de r foi 0,777 e $p = 0,000$. Foi igualmente observada uma forte correlação positiva entre as concentrações individuais dos congêneres de PCBs e a concentração total de PCBs marcadores, onde o menor valor de r foi 0,828 e $p = 0,000$.

Em todas as amostras de peixes analisadas as concentrações dos congêneres 28 e 52 apresentam concentrações individuais menores do que os congêneres 101, 138, 153 e 180, exceto na tainha onde os congêneres 28 e 52 apresentaram comportamento diferente com concentrações mais elevadas semelhante aos congêneres 101, 138 e 180. As porcentagens dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PCBs marcadores em cada espécie estudada estão representadas nas figuras a seguir.

Figura 38 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PCBs marcadores na espécie xerelete.

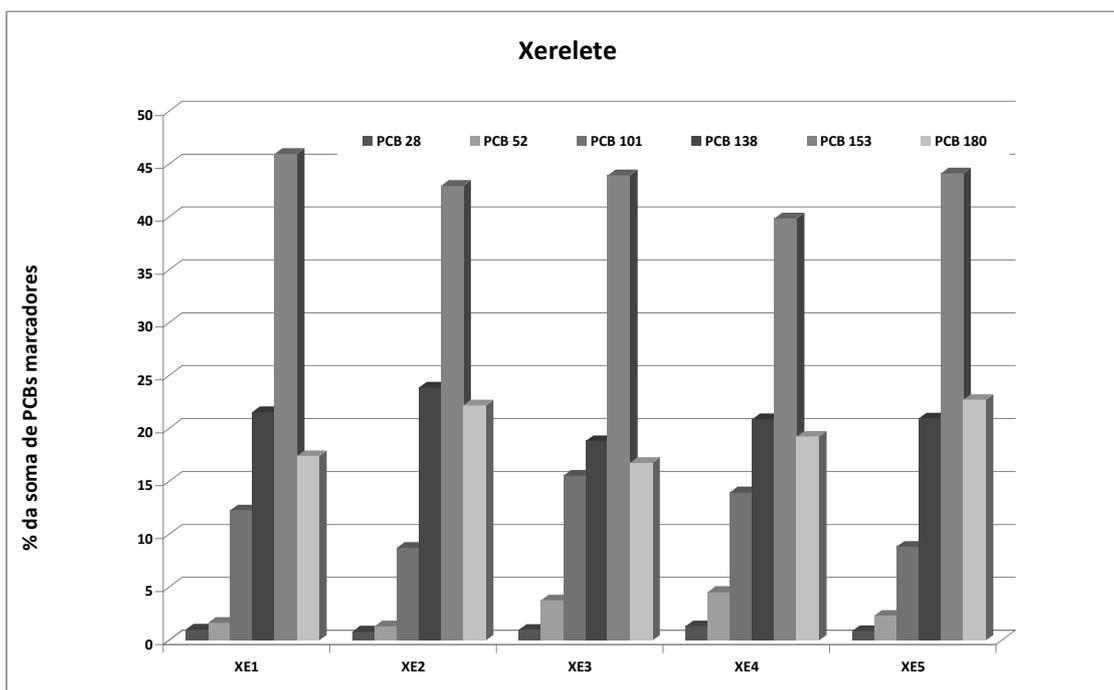


Figura 39 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie batata.

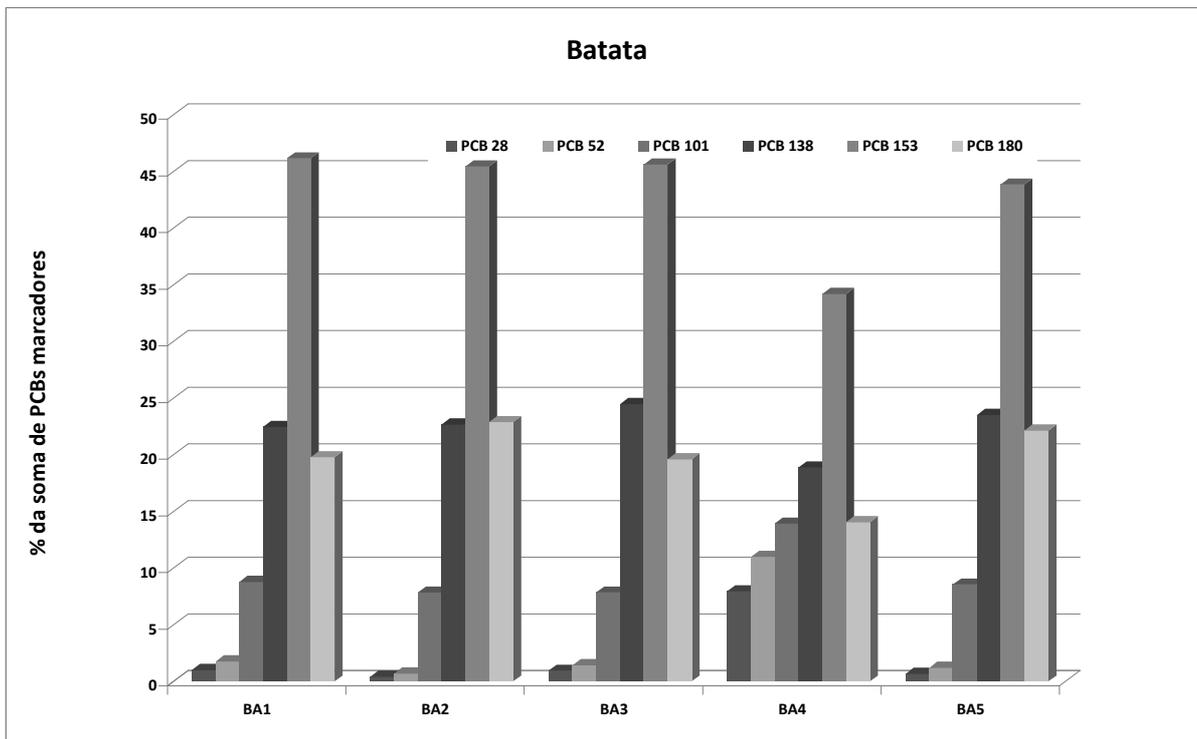


Figura 40 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie sardinha.

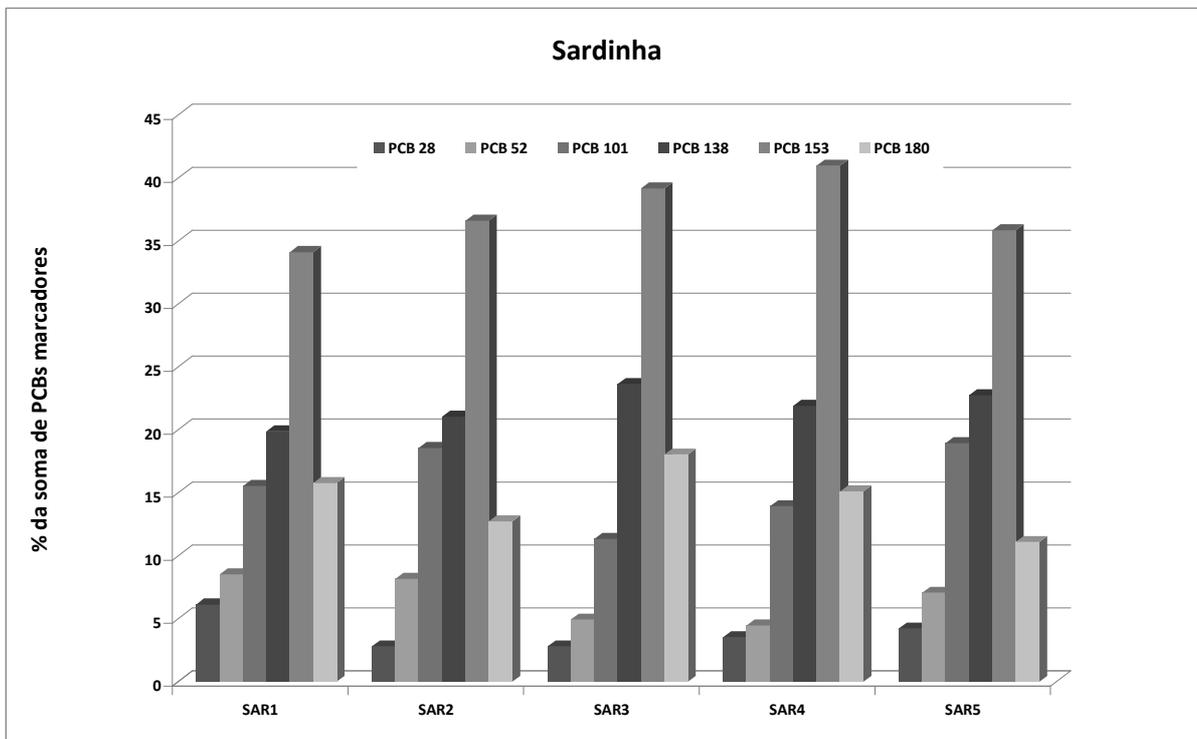


Figura 41 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie anchova.

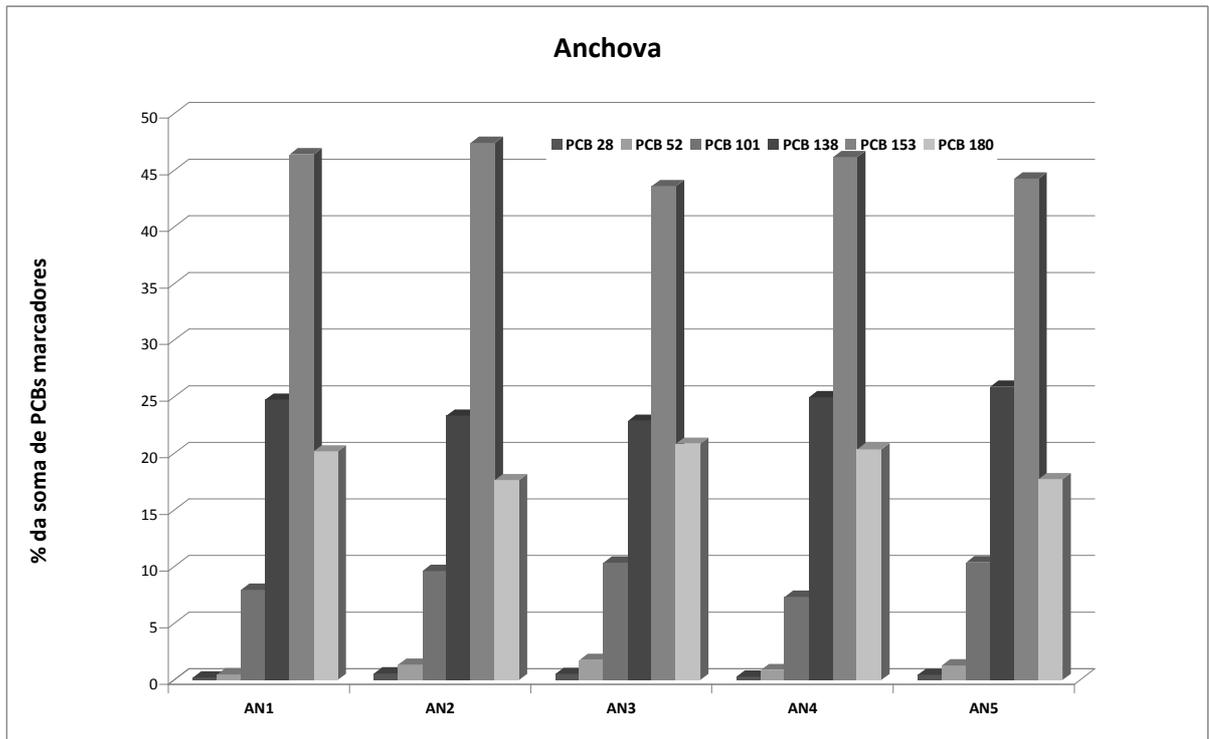


Figura 42 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie pescada.

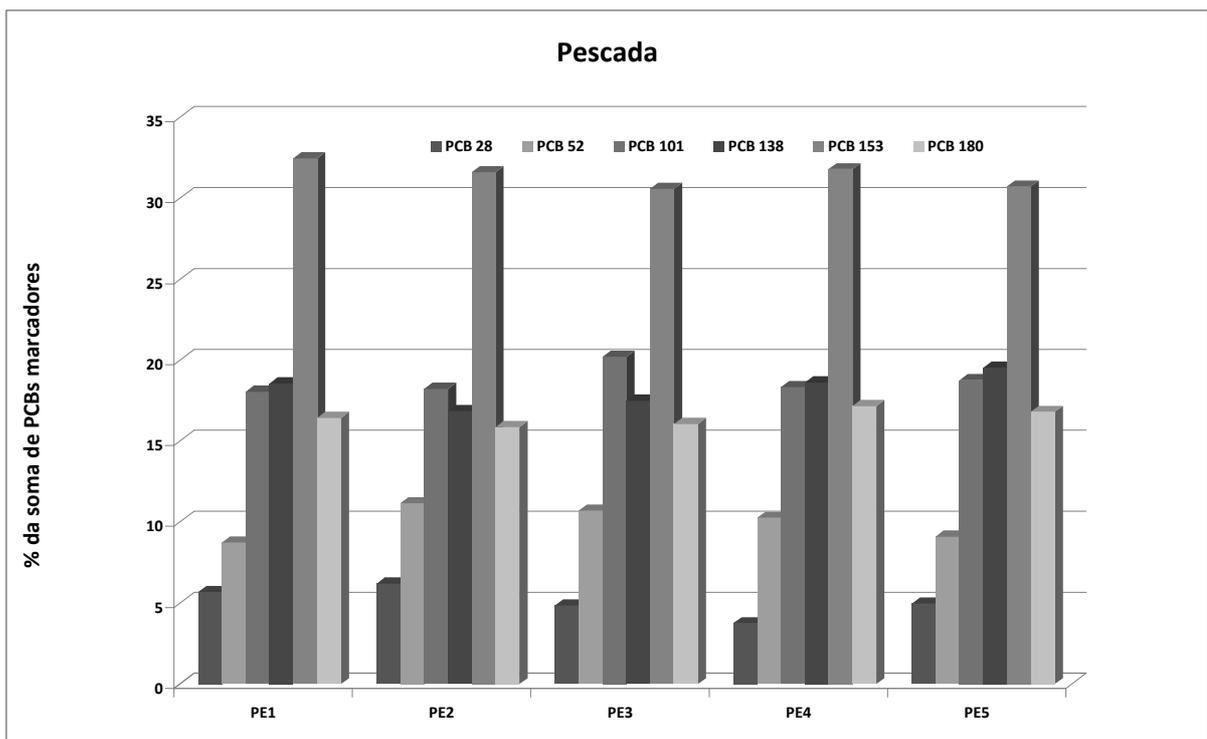


Figura 43– Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie tainha.

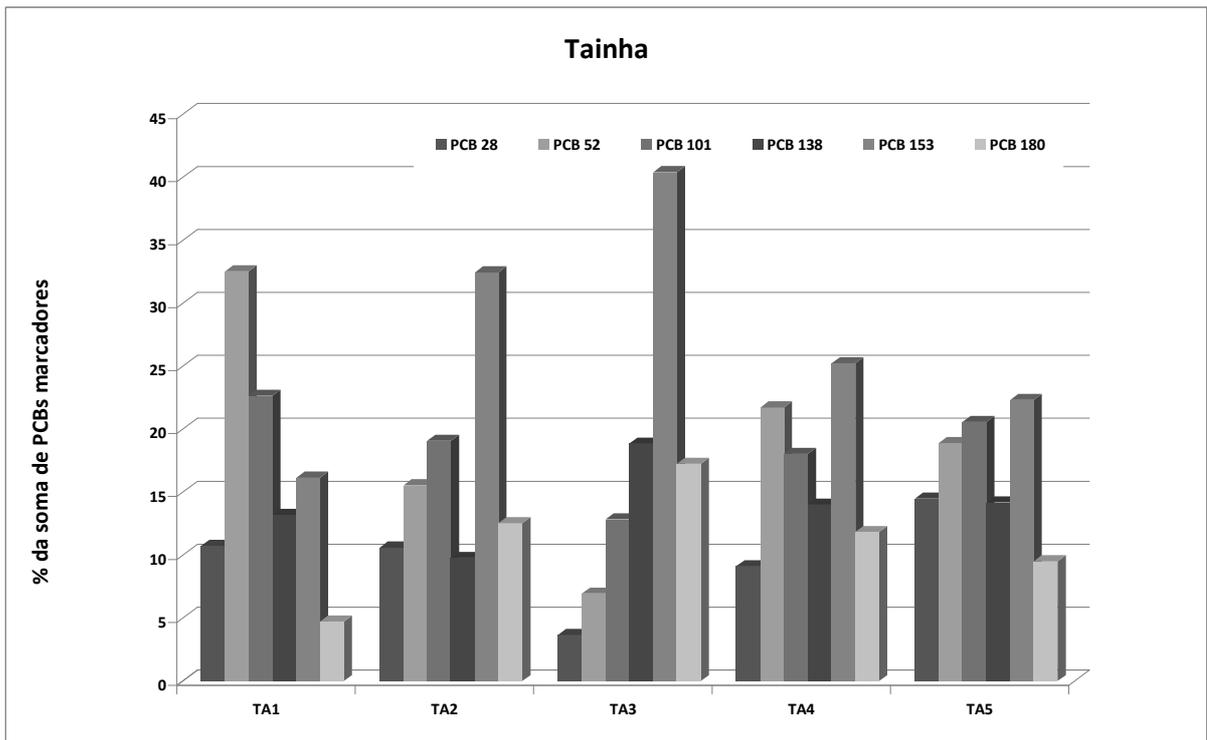


Figura 44 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie salmão.

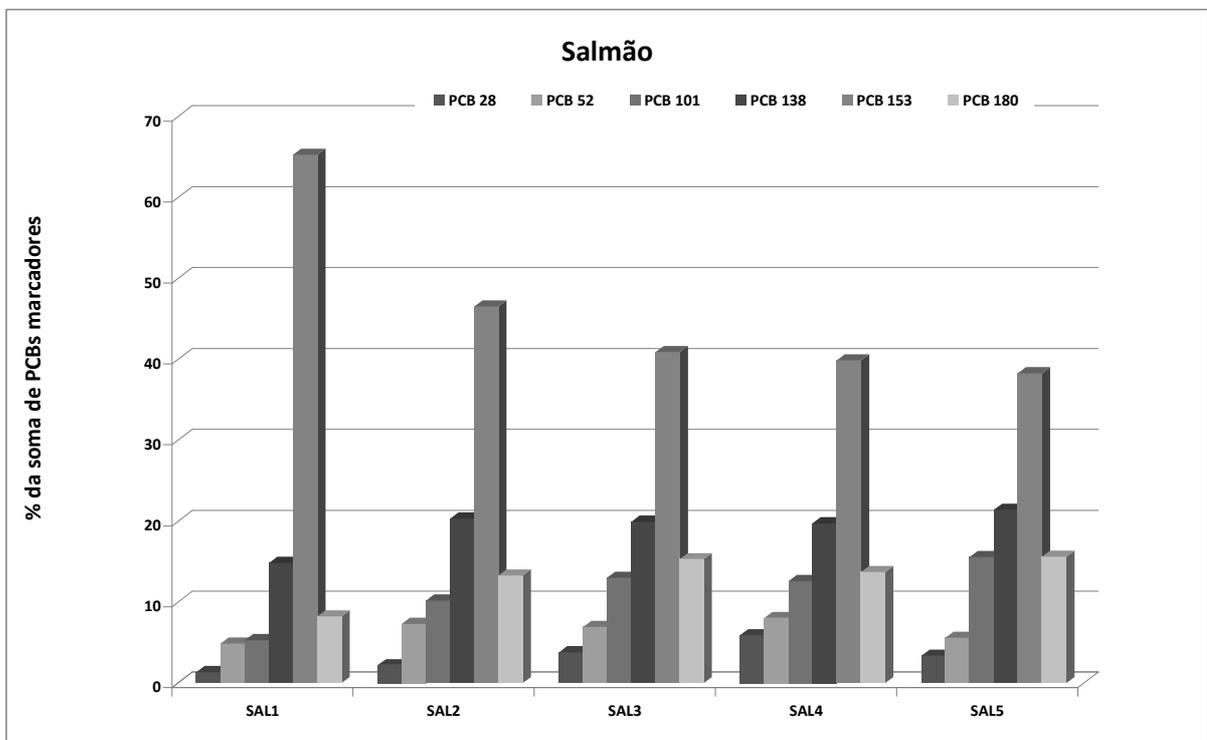


Figura 45 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie corvina.

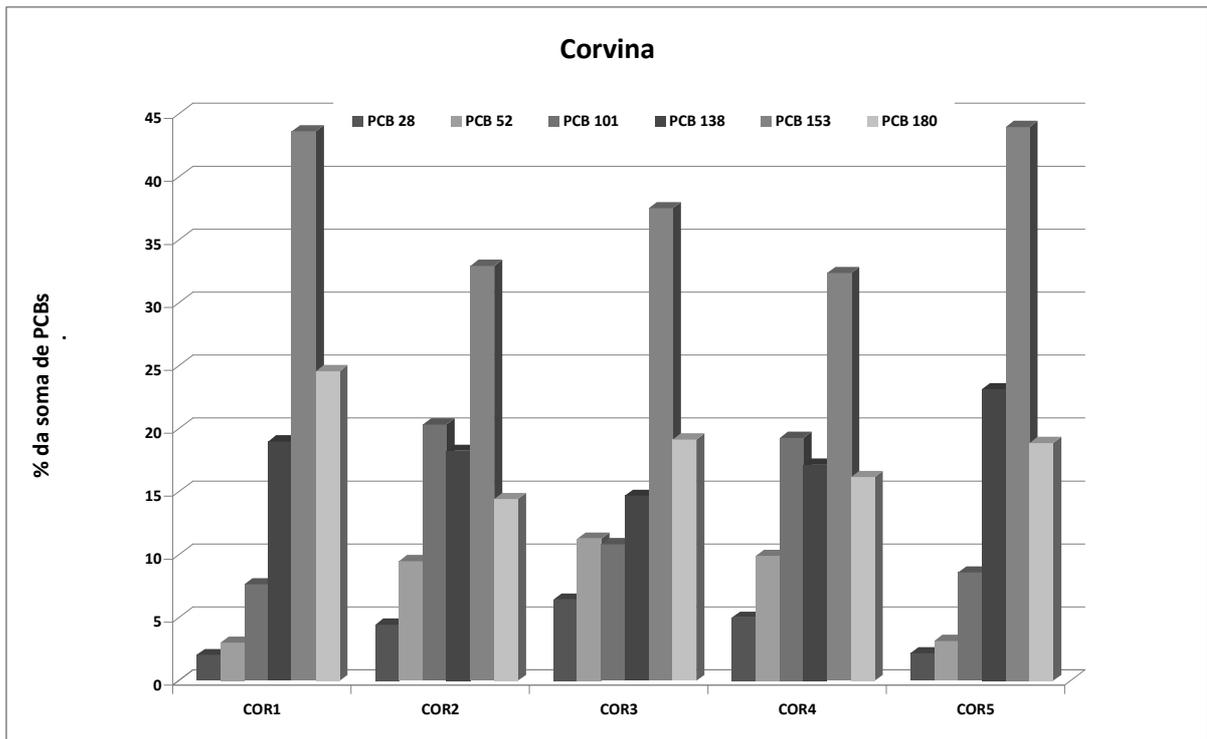


Figura 46 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie congro rosa.

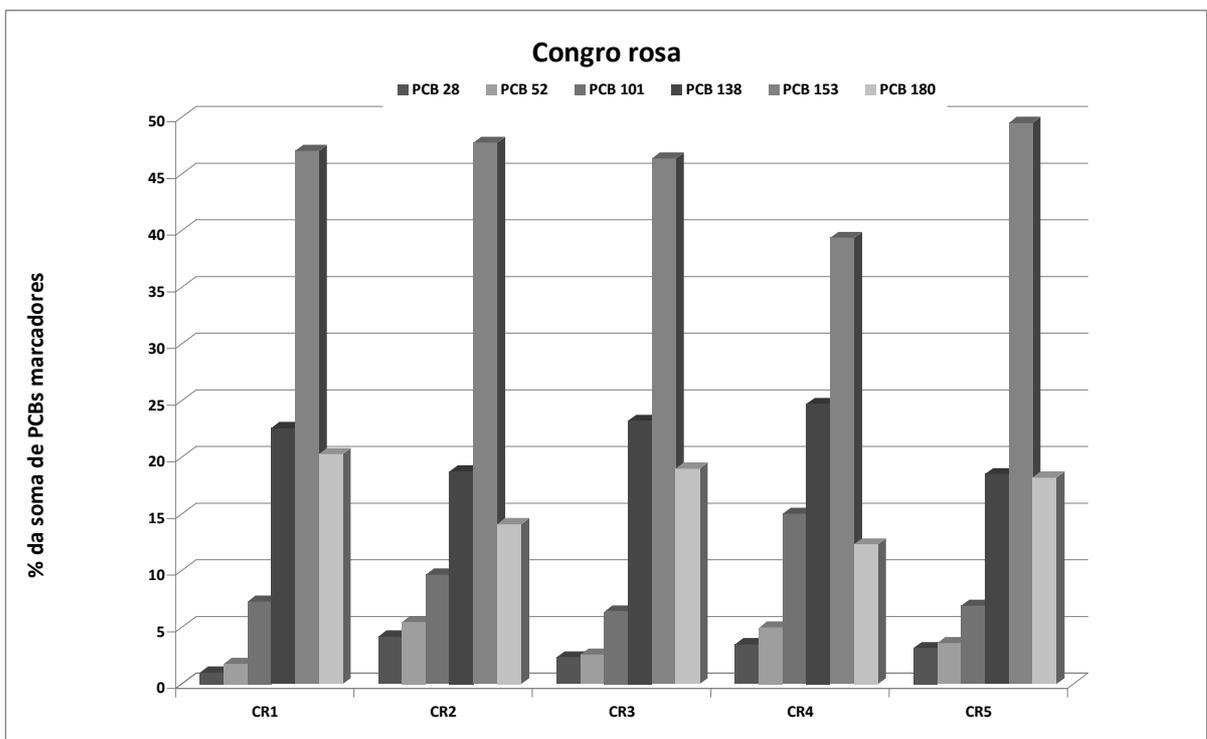


Figura 47 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie olho de cão.

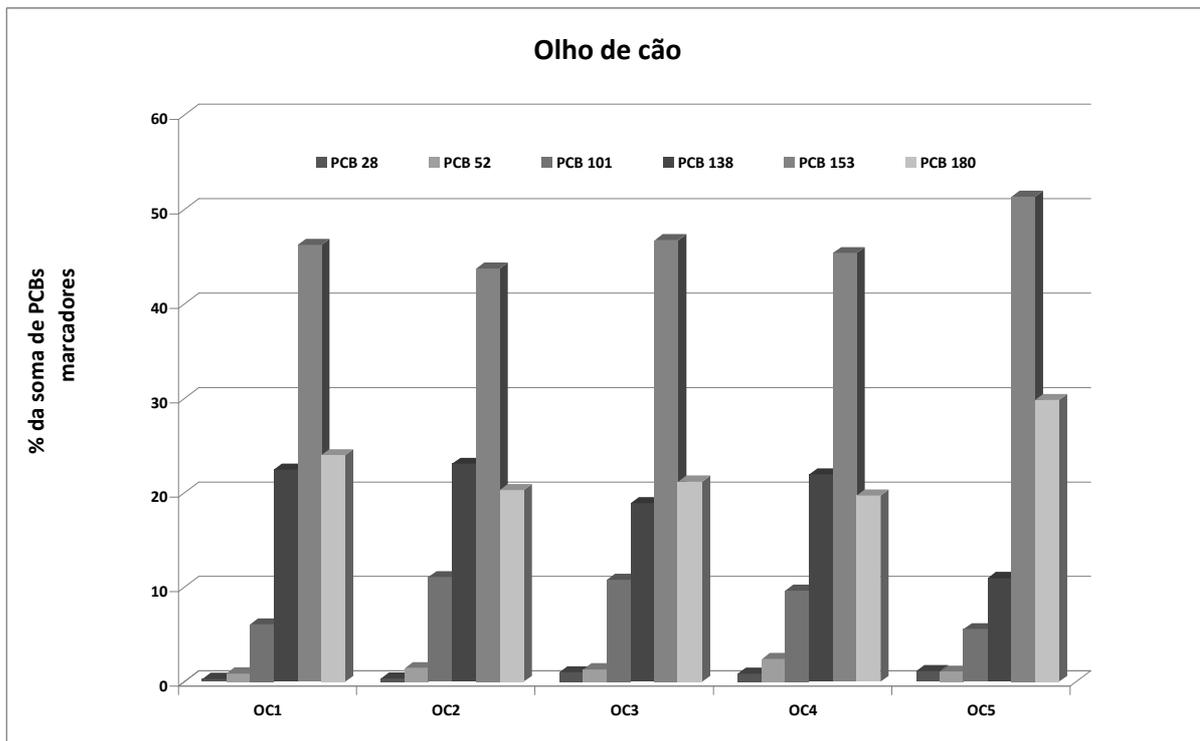
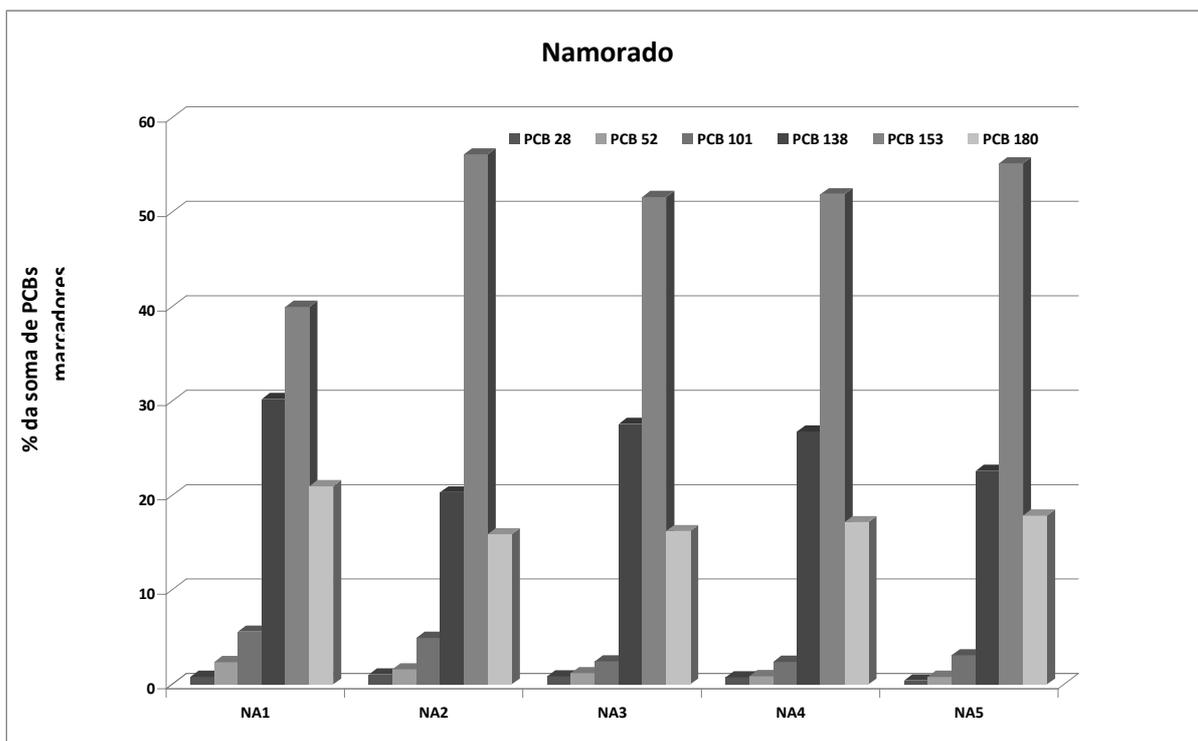


Figura 48 – Distribuição (%) dos congêneres analisados em relação à concentração total dos PBCs marcadores na espécie namorado.



6 CONCLUSÃO

Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de fornecer informações sobre as concentrações de poluentes ambientais em diferentes espécies de peixes comercializadas no Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Estas concentrações demonstraram uma grande variabilidade mesmo dentro da mesma espécie de peixe que vai de encontro aos dados obtidos de outros estudos semelhantes.

Todas as amostras de peixes apresentaram valores de cádmio e chumbo abaixo dos limites máximos toleráveis estabelecidos pela legislação brasileira. Exceto, a tainha, pescada e xerelete, todas as espécies apresentaram concentrações de arsênio superior ao limite máximo tolerável de $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, especificados na legislação Brasileira. Entretanto estudos de especiação deste elemento devem ser desenvolvidos para identificar as formas químicas do mesmo no tecido muscular dos peixes, uma vez que o nível de toxicidade é dependente da forma química deste elemento presente na amostra.

Em relação aos elementos essenciais, a contribuição dos mesmos para a IDA/EDI através do consumo das espécies estudadas não foi alcançada, indicando que a mesma deve ser complementada através do consumo de outros alimentos ricos nestes nutrientes.

Na avaliação de risco o HQ foi menor que 1 para todos os elementos inorgânicos, indicando, portanto, que não há risco para a saúde devido à presença desses elementos nos peixes estudados. O As foi o único elemento que apresentou valores maiores que 1 para o HQ, entretanto, como comentado anteriormente, estudos de especiação devem ser desenvolvidos, uma vez que estudos mostram que somente cerca de 10% deste elemento encontra na forma inorgânica (tóxica) nos tecidos musculares de peixes.

O percentual de gordura determinado nos exemplares de peixes estudados também apresentou uma grande variação, semelhante à outros estudos descritos na literatura.

As concentrações de PCBs nas espécies estudadas apresentaram uma grande variação. A pescada foi a espécie que apresentou as maiores concentrações para este poluente, o que pode estar relacionado aos seus hábitos de vida desta espécie.

Também é importante a avaliação de alguns fatores biológicos e ambientais como: a origem dos peixes, as condições do mar, hábitos alimentares dos peixes,

idade, sexo, entre outros. Estes fatores podem influenciar significativamente na concentração destes elementos.

Embora os valores obtidos estejam abaixo do limite máximo permitido pela nossa legislação, é de extrema importância a monitorização destas espécies garantindo a qualidade desses alimentos e dos subprodutos desenvolvidos a partir de peixes, garantindo a qualidade desses alimentos e salvaguardando a saúde pública.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADU-KUMI, S.; KAWANO, M.; SHIKI, Y.; YEBOAH, P.O.; CARBOO, D.; PWAMANG, J.; MORITA, M.; SUZUKI, N. **Organochlorine pesticides (OCPs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) in edible fish from Lake Volta, Lake Bosumtwi and Weija Lake in Ghana.** Chemosphere, n. 81, p.675–684. 2010.

ALBOURG, U. G.; BECKING, G. C.; BIRNBAUM, L. S.; BROUWER, A.; DERKS, H. J. G. M.; FELEY, M. et al. **Toxic equivalency factor for dioxin-like PCBs.** Chemosphere, v. 28, n.6, p. 1049-67, 1994.

AL-SALEH, I. **Selenium status in Saudi Arabia.** Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, n. 14, p. 54-160. 2000

ALVES, D., R., LUQUE, J. L., E RODRIGUES, A. **Metazoários parasitos do “congro-rosa” *Genypterus brasiliensis* Regan, 1903 (*Osteichthyes, Ophidiidae*) do litoral do estado do Rio de Janeiro, Brasil.** Rev. bras. Zool. v. 4, n. 1, p. 133-142. 2002

AMAP. Arctic Monitoring and Assessment Programme. **AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic.** Oslo, Noruega, 2002. Disponível em: <http://www.amap.no>. Acesso em: 16 out. 2005.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento Técnico Sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Proteína, Vitaminas e Minerais.** 2005

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. **Princípios Gerais Para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos.** 1998.

APOSTOLI, P. **Elements in environmental and occupational medicine.** J. of Chromatography B, (Article in press), 2001.

AQUINO, R. & PHILIPPI, S. **Consumo infantil de alimentos industrializados e renda familiar na cidade de São Paulo.** Rev. Saúde Pública, v.36, n.6. 2002.

ASCHNER, J. & ASCHNER, M. **Nutritional aspects of manganese homeostasis.** Molecular Aspects of Medicine, n.26, p. 353-362. 2005.

ASSUNÇÃO, J. & PESQUERO, C. **Dioxinas e furanos: origens e riscos.** Rev. Saúde Pública, v. 33, n. 5, p. 523-300. 1999.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Toxicological profile for Polychlorinated biphenyls (Update).** U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substance and Disease Registry, Atlanta, GA. November, 2000.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Top 20 Hazardous Substances from the CERCLA Priority List of Hazardous Substances for 2005.** Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/> . [Acesso: 11 Abr. 2008].

ATSDR. **Toxicological profile for cobalt. (2004).** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

AZEVEDO, F. A. & CHASIN, A. M., organizadores. **Gerenciamento da Toxicidade,** Rio de Janeiro: editora Atheneu; 2003.

BARRETT, J. C. **Mechanisms for species differences in receptor-mediated carcinogenesis.** Mutat Res, 333(1-2): 189-202, 1995.

BEIJER, K., JERNELÖV, A., **Sources, transport and transformation of metals in the environment.** In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. (Eds.). Handbook on the Toxicology of Metals. Elsevier, Amsterdam, pp. 68–84. 1986.

BIRNBAUM, L. S.; FARLAND, W. H. **Health risk assessment for dioxin and related chemicals: the U.S. EPA approach.** Organohalogen Compounds 1996, 30, 279-281.

BLANKENSHIP, A. L.; KANNAN, K.; VILLALOBOS, S. A.; FALANDYSZ, J.; GIESY, J.P. **Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes and halowax mixtures to induce Ah receptor-mediated responses.** Environ Sci Technol, v. 34, n. 15, p. 3153-58, 2000.

BOCIO, A.; DOMINGO, J.; FALCÓ, G.; LLOBET, J. **Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in fish and seafood from the Catalan (Spain) market: Estimated human intake.** Environment International, n. 33, p. 170–175. 2007.

BRAGA, A. M. C. B. Dioxinas, Furanos e PCBs em Leite Humano no Brasil. **Tese de doutorado do Curso de Pós-Graduação em Saúde Coletiva.** Faculdade de Ciências Médicas. Universidade Estadual de Campinas. 2003

BRASIL. **Decreto nº 55871, de 26 de março do 1965.** Modifica o Decreto nº 50040, de 24 de Janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimento, alterado pelo Decreto nº 691 de 13 de Abril de 1962. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 abr. 1965.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento /Secretaria de Desenvolvimento Rural, **Instrução Normativa Nº 8, de 18 de maio de 1999,** 1999a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento /Secretaria de

Desenvolvimento, **Instrução Normativa Nº 10, de 18 de maio de 1999**, 1999e.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento /Secretaria de Desenvolvimento Rural, **Instrução Normativa Nº 8, de 29 de Abril de 2010**, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde/Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 364, de 29 de julho de 1999**, 1999b.

BRASIL. Ministério da Saúde/Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 15, de 5 de novembro de 1999**, 1999c.

BRASIL. Ministério da Saúde/Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 19, de 19 de novembro de 1999**, 1999d.

BRASIL. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 mar. 2004.

BRASIL. **Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998**. Aprova o regulamento técnico: “Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos e seus anexo: “limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 set. 1998.

BUCHET, J.P.; LISON, D.; RUGGERI, M.; FOA, V.; ELIA, G. **Assessment of exposure to inorganic arsenic, a human carcinogen, due to the consumption of seafood**. Archives of Toxicology, v. 70, p.773–778, 1996.

CAHU, C., SALEN, P. & DE LORGERIL, M. **Farmer and wild fish in prevention of cardiovascular diseases: assessing possible differences in lipid nutritional values.** Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases, n. 14, p. 34-41. 2004.

CALDAS E. D. & SOUZA L. C. K. R. **Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira.** Revista de Saúde Pública. v.34, n. 5, p. 529-537, 2000.

CARVALHO, M., TUBINO, R., PAIVA, M., ANDRADE-TUBINO M., FONTELES-FILHO, A. **Idade e crescimento de *Lopholatilus villarii* Ribeiro no Sudeste do Brasil (*Osteichthyes, Malacanthidae*).** Rev. Bras. Zool., vol.15, n.4, pp. 899-906. ISSN 0101-8175. 1998

CEASA. Centrais de Abastecimento do Estado do Rio de Janeiro S.A - CEASA/RJ. Disponível em: < http://www.ceasa.rj.gov.br/quantidade_municipio.asp>. Acesso em 28/01/2011.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Secretaria de Estado do Meio Ambiente.** Governo do Estado de São Paulo. 2001. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/relatorios.asp>>.

CHARNLEY, G. e KIMBROUGH, R. **Overview of exposure, toxicity, and risks to children from current levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related compounds in the USA.** Food and Chemical Toxicology, v. 44, n. 5, p. 601-615. 2006.

CORSOLINI, S.; ADEMOLLO, N.; ROMEO, T.; GRECO, S.; SILVANO FOCARDI. **Persistent organic pollutants in edible fish: a human and environmental health problem.** Microchemical Journal, n. 79, p. 115-123. 2005.

COSTA, S. C. & HARTZ, S. M. **Evaluation of trace metals (cadmium, chromium, copper and zinc) in tissues of a commercially important fish (*Leporinus obtusidens*) from Guaíba Lake, Southern Brazil.** Brazilian Archives of Biology and Technology, 52, 241-250. 2009

COUNTER, S.A.; BUCHANAN, L.H. **Mercury exposure in children: a review.** Toxicology and Applied Pharmacology, v.198, n.2, p.209-230, 2004.

SILVA, A. M. F.; LEMES, V. R. R.; BARRETTO, H. H. C.; OLIVEIRA, E. S.; ALLELUIA, I. B.; PAUMGARTTEN, F. J. R. **Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Edible Fish Species and Dolphins from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** Bull. Environ. Contam. Toxicol. N. 70, p. 1151–1157. 2003.

DABBAGHMANESH, H., SALEHI, N. M., SIADATAN, J. & OMRANI, G. R. (2011). **Copper. Concentration in a Healthy Urban Adult Population of Southern Iran Mohammad.** Biological Trace Element Research. Available from: <<http://www.springerlink.com/content/4173g831p1782586/fulltext.pdf>>. Accessed: 14.05.2011.

DAMASCENO, A. **Qualidade (sensorial, microbiológica, físico-química e parasitológica) de salmão (*Salmo salar*, Linnaeus, 1778) resfriado, comercializado em Belo Horizonte – MG.** 2009. Dissertação de mestrado em Tecnologia de Alimentos. Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

DANIS, B.; DEBACKER, V.; MIRANDA, T.; DUBOIS, P. **Levels and effects of PCDD/Fs and co-PCBs in sediments, mussels, and sea stars of the intertidal zone in the southern North Sea and the English Channel.** Eco. Env. Saf.. v.65, n. 2, p. 188-200. Out. 2006.

DAVODI, M.; ESMAILI-SARI, A.; BAHRAMIFARR, N. **Concentration of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible fish**

species from the Shadegan Marshes (Iran). Ecotoxicology and Environmental Safety, n. 74, p. 294–300, 2011.

DE MOURA FILHO, L. G. M., MENDES, E. S., SILVA, R. P. P., GÓES, L. M. N. B., VIEIRA, K. P. B. A. & MENDES, P. P. **Enumeração e pesquisa de Vibrio spp. e coliformes totais e termotolerantes em sashimis de atum e vegetais comercializados na região metropolitana do Recife, Estado de Pernambuco.** Acta Scientiarum – Technology, n. 29, p. 85-90. 2007.

Decreto Ministerial 19 março, 2000. **Maximum limit of pesticide residue in foods** (Recepimento delle Direttive n. 97/41/CE, n. 1999/65/CE e n. 1999/71/CE0. G. U. 207 del 05/09/2000).

DEVESA, V., VÉLEZ, D. & MONTORO, R. **Effect of thermal treatments on arsenic species contents in food.** Food and Chemical Toxicology, n. 46, p. 1-8. 2008.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Dioxin: Summary of the Dioxin Reassessment Science.** Washington, Mai. 2001. Disponível em: http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/factsheets/dioxin_short2.pdf. Acesso:18/10/2009.

FAO Fish. Synop. **FAO species catalogue.** Vol. 7. n. 125(7/1), p.1-303. 1985

FAO. Food And Agriculture Organization Of The United Nations - **Fishery Statistics. Global datasets: capture Production 1950-2004 (Release date: March 2006).** Disponível em:<http://www.fao.org/figis/servlet/static?xml=FIDI_STAT_org.xml&dom=org&xp_lang=en&xp_nav=3,1,2>. Acesso em: 02/09/2009.

FAO/WHO, 2006. **A model for establishing upper levels of intake for nutrients and related substances, Report of a joint FAO/WHO technical workshop on nutrient risk assessment (2–6 May 2005).** World Health Organization, Geneva. pp.1–125 <http://www.who.int/ipcs/highlights/nutrientproject_may18/en/index.html>.

FAO/WHO, 2007. **Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA 1956–2007) (first through 68th meetings)**. Food and Agriculture Organization of the United Nations and the World Health Organization, ILSI Press International Life Sciences Institute, Washington, DC <<http://jecfa.ilsa.org/>>.

FARIA, M. A. M. **Mercuralismo metálico crônico ocupacional**. *Revista de Saúde Pública*. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo v. 37, n. 1, fev. 2003.

FDA. United States Food and Drug Administration, 1993. **Guidance Documents for Trace Elements in Seafood**. Center for Food Safety and Applied Nutrition Washington DC.

FDA. US Food and Drug Administration. **Fish and Fisheries Products Hazards and Controls Guidance third ed**. Center for Food Safety and Applied Nutrition. 2001.

FERREIRO, M. **Impacto dos Poluentes Metálicos em Ecossistemas Aquáticos**. CEPED, Brasília, 1976.

FIEDLER, H. **Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment** *Chemosphere*, v. 32, n. 1, p. 55-64, 1996.

FISHBASE. Froese, R. and D. Pauly. Editors. 2009. **World Wide Web electronic publication**. Disponível em: <www.fishbase.org>, version (09/2009).

Food and Chemical Toxicology, n. 49, p. 923-932. 2011.

FOWLER, B. A. & SEXTON, M.J. Arsenic. In: Nordberg, G., Fowler, B., Nordberg, M. & Friberg, L. (Eds). **Handbook on the Toxicology of Metals**, p. 433-443. 2007.

GÁL, J., HURSTHOUSE, A., TATNER, P., STEWART, F. & WELTON, R. **Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and**

research gaps to support risk assessment. Environmental International, n. 34, p. 821-838. 2008.

GERMANO, P.M.L.; GERMANO, M.I.S.; OLIVEIRA, C.A.F. **Aspectos da qualidade do pescado de relevância em saúde pública.** Revista Higiene Alimentar, v.12, n.53, p.30-37, 1998.

GEWURTZ, S. B.; BHAVSAR, S.; FLETCHER, R. **Influence of fish size and sex on mercury/PCB concentration: Importance for fish consumption advisories.** Environment International, n. 37, p. 425–434. 2011.

GOLDHABER, S. B. **Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity.** Regulatory Toxicology and Pharmacology, n. 38, p. 232–242. 2003.

GUÉRIN, R. C., VASTEL, C., SIROT, V., VOLATIER, J., LEBLANC, J. & NOËL, L. **Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market Thierry.** *Food Chemistry*, 127, 934–942. 2011.

HAHN, M. **Biomarker and bioassays for detecting dioxin-like compounds in the marine environment.** Sci. Tot. Environ. 289, 49–69. 2002.

HAS-SCHÖN, E., BOGUT, I., STRELEC, I. **Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of river Neretva (Croatia).** Archives of Environ. Contam. Toxicol., v. 50, n. 4, p. 545-551. 2006.

HUFF, J.; LUCIER, G.; TRITSCHER, A. **Carcinogenicity of TCDD: experimental, mechanistic, and epidemiologic evidence.** Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol., n. 34, 343-372. 1994.

HUWE, J. **Dioxins in Food: A Modern Agricultural Perspective.** J. Agric. Food Chem, n. 50, p.1739-1750. 2002

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans; Monograph 69**. Lyon, France, 1997.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Ministério do Meio Ambiente. **Estatística da Pesca 2004, Brasil. Brasília-DF**, dezembro de 2005. Disponível em: <http://200.198.202.145/seap/pdf/cogesib/boletim_2004.pdf> Acesso em: 17/09/2009.

IBGE. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Pesquisa de Orçamento Familiar – POF 2008-2009**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em 16 Jun de 2011.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2002-2003: Aquisição alimentar domiciliar per capita - Brasil e Grandes Regiões**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2002aquisicao/tab14.pdf>>. Acesso em: 20/1/2011.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc**. A Report of the Panel of Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes, National Academy Press, Washington, DC, pp. 1–773. 2001.

IPCS. International Programme on Chemical Safety. IPCS INCHEM. **Safety Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants – Polychlorinated Dibenzodioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Coplanar Polychlorinated Biphenyls**. Who Food Additives Series: 48. 2006. Disponível em: <<http://www.inchem.org/pages/about.html>>. Acesso em: 17/09/2009.

IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **“Heavy Metals”— A Meaningless Term?**. Pure Appl. Chem., v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Analytical chemistry division commission on spectrochemical and other optical procedures for analysis.** Nomenclature, Symbols, and Units for Spectrochemical Analysis – II. Spectrochim Acta B; n. 33, p. 241-215, 1978.

JARDIM, A. N. O. & CALDAS, E. D. **Exposição humana a substâncias químicas potencialmente tóxicas na dieta e os riscos para saúde.** Química. Nova, V.32, N. 7, 1898-1909, 2009.

JARDIM, A. N. O. & CALDAS, E. D. **Exposição humana a substâncias químicas potencialmente tóxicas na dieta e os riscos para saúde.** Química Nova, v. 32, N. 7, p. 1898-1909, 2009.

JENSEN, S. **“The PCB Story,”** Ambio, v.1, p. 123-131, 1972.

JOINT FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES, **Summary and Conclusions of the 61st Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.** JECFA/61/ Sc, Rome, Italy. 10–19.06.03. 1–22. 2003

JONES, G. B., MERCURIO, P. & OLIVER F. **Zinc in Fish, Crabs, Oysters, and Mangrove Flora and Fauna from Cleveland Bay.** Marine Pollution Bulletin, n. 41, p. 345-352. 2000.

KARL, H.; RUOFF, U.; BLÜTHGEN, A. **Levels of dioxins in fish and fishery products on the German market.** Chemosphere, n. 49, p. 765-773. 2002.

KASPER, D., BOTARO, D., PALERMO, E. F. A. & MALM, O. **Mercúrio em peixes e fontes de contaminação.** *Oecologia Brasiliensis*, 11, 228-239. 2007.

KIMBROUGH, R.D. **Human health effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs)**. Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. n. 27, p. 87-111, 1987.

KRAUSS, T. M.; BRAGA, A. M. C. B.; WAISSMANN, W.; OLIVA, R.; COUTO, P. C.; REIS, F. et al. **Programa Nacional de Monitoramento de Policlorodibenzo-p-dioxinas e Policlorodibenzofuranos em Leite Pasteurizado** In. II. Bienal de Pesquisa da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, V. Único, p. 999, 2000.

KRIS-ETHERTON, P.M., HARRIS, W.S. & APPEL, L.J. **Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease**. Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology, n. 23, p. 20-30. 2003.

LANG, V. **Polychlorinated biphenyls in the environment**. J Chromatography A 595 (1-2): 1-43, 1992.

LAVILLA, I., VILAS, P. & BENDICHO, C. **Fast determination of arsenic, selenium, nickel and vanadium in fish and shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry following ultrasound-assisted extraction**. Food Chemistry, n. 106, p. 403-409. 2008

LEEUVEN, F., FEELEY, M., SCHRENK, D., LARSEN, J., FARLAND, W., YOUNES, M. **Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited**. Chemosphere, v.40, n. 9-11, p. 1095-1101. 2000.

LIANG, L.; LAZOFF, S.; CHAN, C.; HORVAT, M.; WOODS, J. **Determination of arsenic in ambient water at sub-part-per-trillion levels by hydride generation Pd coated platform collection and GFAAS detection**. Talanta, n.47, p. 569-583. 1998.

LIU, P., WANG, C., SONG, X. & WU, Y. **Dietary intake of lead and cadmium by children and adults – Result calculated from dietary recall and available lead/cadmium level in food in comparison to result from food duplicate diet**

method. International Journal of Hygiene and Environmental Health, n. 213, p. 450-457. 2010.

LUCIER, G. W. **Humans are a sensitive species to some of the biochemical effects of structural analogs of dioxin.** Environ. Toxicol. Chem., n.10, p.727-735. 1991.

MACLEAN, N. **Genetically modified fish and their effects on food quality and human health and nutrition.** Trends in Food science & Technology, n. 14, p. 242-252. 2003.

MAIA, E. L., OLIVEIRA, C. C. S. & SANTIAGO, A. P. **Composição química e classes de lipídios em peixes de água doces Curimatã comum, *Prochilodus cearensis*.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, n. 19, p. 433-437. 1999.

MANDAL, P. **Dioxin: a review of its environmental effects and its aryl hydrocarbon receptor biology.** Journal of Comparative Physiology Biochemical, Systemic, and Environmental Physiology, V. 175, n. 4, p. 221-30. 2005.

MATTA, J., MILAD, M., MANGER, R. & TOSTESON, T. **Heavy metals, lipid peroxidation, and cigateratoxicity in the liver of the Caribben barracuda (*Sphyraena barracuda*).** Biological Trace Element Research, n. 70, p. 69-79. 1999.

MAZZILLI, R. **Algumas Considerações sobre o consume de Alimentos em Icapara e Pontal de Ribeira, São Paulo, Brasil.** Rev. Saúd. Públ. N. 9, p. 49-55. 1975.

MENDIL, D., ÜNAL, Ö. F., TÜZEN, M. & SOYLAK, M. **Determination of trace metals in different fish species and sediments from the Yesilirmak in Tokat, Turkey.** Food and Chemical Toxicology, n. 48, p. 1383-1392. 2010.

METCALFE, C. D., HAFFNER, G. D. **The ecotoxicology of coplanar**

polychlorinated biphenyls. Environ Rev, v. 3, n. 2, p.171-190, 1995.

MEZZETTA, S.; CIRLINI, M.; CERON, P.; TECLEANU, A.; CALIGIANI, A.; PALLA, G.; SANSEBAST, G.E. **Concentration of dl-PCBs in fish from market of Parma City (North Italy): Estimated human intake**. Chemosphere, n. 82, p. 1293–1300. 2011.

MIMURA, J. E FUJII-KURIYAMA, Y. **Functional role of AhR in the expression of toxic effects by TCDD**. Biochimica et Biophysica Acta, n. 1619, p. 263– 268. 2003.

MINGANTI, V., DRAVA, G., PELLEGRINI, R. & SICCARDI, C. **Trace elements in farmed and wild gilthead seabream, *Sparus aurata***. Marine Pollution Bulletin, n. 60, p. 2022–2025. 2010.

MOCARELLI, P. **SEVESO: A Teaching Story**. Chemosphere, v. 43, n.4, p. 391-402, 2001.

MORGANO, M. A., RABONATO, L. C., MILANI, R. F., MIYAGUSKU, L. & BALIAN, S. C. **Assessment of trace elements in fish of Japanese foods marketed in São Paulo (Brazil)**. Food Control, n. 22, p. 778-785. 2011.

MPA. Ministério da Pesca e Agricultura. **O brasileiro está comendo mais peixe**, 2009. Disponível em: http://www.mpa.gov.br/#imprensa/2010/SETEMBRO/nt_SET_08-09-O-brasileiro-esta-comendo-mais-peixe. Acesso em 16 Jun 2011.

MPA. Ministério da Pesca e Aqüicultura. **Consumo aparente de pescado no Brasil 1996-2009**. Available from: <http://www.mpa.gov.br/mpa/seap/Jonathan/mpa3/docs/folder%20consumo%20de%20pescado%202009%202.pdf>. Accessed: 11.04.2011.

NAGPAL, N.K. **Water quality guidelines for cobalt. Ministry of Water, Land and Air Protection.** Water Protection Section. Water, Air and Climate Change Branch, Victoria. 2004

NAS. National Academy of Sciences. (2001). **Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc.** A report of the Panel on Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Use of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. National Academy Press: Washington DC. Available from: <www.nap.edu/books/0309072794/html/>.

NASREDDINE, L., NASHALIAN, O., NAJA, F., ITANI, L., PARENT-MASSIN, D., NABHANI-ZEIDAN, M. & HWALLA, N. **Dietary exposure to essential and toxic trace elements from a Total diet study in an adult Lebanese urban population.** Food and Chemical Toxicology, n. 48, p. 1262-1269. 2010

NORAT, T. et al. Meat, Fish, And Colorectal Cancer Risk: **The European Prospective Investigation Into Cancer And Nutrition.** Journal of The National Cancer Institute, v. 97, N. 12, p. 906-916. 2005.

ONSANIT, S., KE, C., WANG, X., WANG, K. & WANG, W. **Trace elements in two marine fish cultured in fish cages in Fujian province, China.** Environmental Pollution, n. 158, p. 1334-1342. 2010.

ONSANIT, S.; KE, C.; WANG, X.; WANG, K.; , WANG, W. **Trace elements in two marine fish cultured in fish cages in Fujian province, China** , Environmental Pollution, v. 158, p. 1334–1342, 2010.

OSKARSSON, A. & REEVES, A. L. BARIUM. In: Nordberg, G., Fowler, B., Nordberg, M., Friberg, L. (Eds). **Handbook on the Toxicology of Metals**, p. 407-414. 2007

PADOVANI, R. M.; AMAYA-FARFÁN, J.; COLUGNATI, F. A. B.; DOMENE, S. M. A. **Dietary reference intakes: aplicabilidade das tabelas em estudos nutricionais.** Revista de Nutrição, v.19, n.6, p.741-760. 2006.

PAIVA, M. e ANDRADE, M. **Sexual colour patterns in the sandperch *Pseudopercis numida* Ribeiro (*Osteichthyes, Pinguipedidae*).** Rev. Bras. Zool. vol.13, n.4, pp. 1043-1048. ISSN 0101-8175. 1996

PAULO FILHO, S. & SIQUEIRA, S. H. G. **Panorama da Pesca Marítima no mundo e no Brasil.** Disponível em: <<http://www.bnds.gov.br/conhecimento/bnset/rspesca.pdf>>. Acessado em: 10/02/2011.

PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M. **O legado da bifenilas policloradas (PCBs).** Química Nova, v. 24, n. 3, p. 390-398. 2001.

PÉREZ-FUENTETAJA, A.; LUPTON, S.; CLAPSADL, M.; SAMARA, F.; GATTO, L.; BINIAKEWITZ, R.; AGA, D. S. **PCB and PBDE levels in wild common carp (*Cyprinus carpio*) from eastern Lake Erie.** Chemosphere, v. 81, p. 541–547. 2010.

PETERSON, R. E.; THEOBALD, H. M.; KIMMEL, G. L. **Developmental and reproductive toxicity of dioxins and related compounds: cross-species comparisons.** Crit. Rev. Toxicol. 1993, 23, 283-335.

PFEIFFER, W., LACERDA, L., FISZMAN, M., LIMA, NEUZA R. **Metais pesados no pescado da Baía de Sepetiba, estado do Rio de Janeiro RJ.** Ciência e Cultura; v.37, n.2, p.297-302.1985.

RAPPE, C. **Sources of exposure, environmental concentrations and exposure assessment of PCDDs and PCDFs.** Chemosphere, 27 (13): 211-225, 1993.

READE, C. **The New Tolerable Upper Intake levels, Idea health and Fitness Source, 2002.** Disponível em: <http://www.ideafit.com/fitness-library/the-new-tolerable-upper-intake-levels> . Acesso em: 16 Jun. 2011.

RENWICK, A.G. **Toxicology of micronutrients: adverse effects and uncertainty.** J. Nutr. n.136, p.4935–5015. 2006.

RENWICK, A.G., DRAGSTED, L.O., FLETCHER, R.J., FLYNN, A., SCOTT, J.M., TUIJTELAARS, S. **Minimising the population risk of micronutrient deficiency and overconsumption: a new approach using selenium as an example.** Eur. J. Nutr. n. 47, p.17–25. 2008.

RENWICK, A.G., WALKER, R. **Risk assessment of micronutrients.** Toxicol. Lett. n. 180, p.123–130. 2008.

ROGAN, W.J.; GLADEN, B.C.; HUNG, K.L. **Congenital poisoning of polychlorinated biphenyls and their contaminants in Taiwan.** Science, n. 241, p. 334, 1988.

ROOS, N., THORSENG, H., CHAMNAN, C., LARSEN, T., GONDOLF, U. H., BUKHAVE, K. & THILSTED, S. H. **Iron content in common Cambodian fish species: Perspectives for dietary iron intake in poor, rural households.** Food Chemistry, n. 104, p. 1226-1235. 2007.

ROSA, J. **Avaliação de fontes emissoras de Policlorodibenzo-p-dioxinas e Policlorodibenzofuranos através de amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro.** Dissertação de mestrado. PPGVS/INCQS – FIOCRUZ. 81 p., 2006.

SAEI-DEHKORDI S. S., FALLAH, A. A. & NEMATOLLAHI, A. **Arsenic and mercury in commercially valuable fish species from the Persian Gulf: Influence of season and habitat.** Food and Chemical Toxicology, n. 48, p. 2945-2950. 2010.

SAEI-DEHKORDI, S. S. & FALLAH, A. A. **Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the Persian Gulf using derivative potentiometric stripping analysis.** Microchemical Journal, n. 98, p. 156-162. 2011.

SAFE, S. **Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofuranos (PCDFs), and related compounds: environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs).** Crit. Rev. Toxicol. v. 21, n. 1, p. 51-88, 1990.

SAFE, S. **Polychlorinated Biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment.** Crit. Rev. Toxicol. n. 24, p. 87-149, 1994.

SANTOS, L. M. G. & JACOB, S. C. J. **Optimization and validation of a methodology to determine total arsenic, As (III) and As (V), in water samples, through graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, n. 29, p. 120-123. 2009.

SANTOS, L. M. G. & JACOB, S.C. **Avaliação do risco por ingestão de arsênio presente em produtos da cesta básica dos brasileiros.** Revista Higiene Alimentar, v.19, n. 137, p. 66-72, 2005.

SASAMOTO, T.; USHIO, F.; KIKUTANI, N.; SAITOH, Y.; YAMAKI, Y.; HASHIMOTO, T.; HORII, S.; NAKAGAWA, J.; IBE, A. **Estimation of 1999-2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, Japan.** Chemosphere, n. 64, p. 634-41, 2005.

SCF. Scientific Committee on Food. **Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk assessment of dioxins and dioxin-like pcbs in food update based on new scientific information available since the adoption of the SCF opinion of 22nd november 2000.** CS/CNTM/DIOXIN/20. Maio, 2001. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out90_en.pdf>. Acesso em: 18/09/2009.

SCHERZ, H. & KIRCHHOFF, E. **Trace elements in foods: Zinc contents of raw foods - A comparison of data originating from different geographical regions of the world.** Journal of Food Composition and Analysis, n. 19, 420-433. 2006.

SCHÜMANN, K., ETTLE, T., SZEGNER, B., ELSENHANS, B. & SOLOMONS, N.W. **On risks and benefits of iron supplementation recommendations for iron intake revisited.** Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, n.21, p. 147-168. 2007.

SILVA, A. M. F.; LEMES, V. R. R.; BARRETTO; H. H. C.; OLIVEIRA, ALLELUIA, E. S.; PAUMGARTTEN, F. J. R. **Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides In Edible Fish Species and Dolphins from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** Bull. Environ. Contam. Toxicol. N. 70, p. 1151–1157. 2003.

SILVA, C. E. A.; AZEREDO, A.; LAILSON-BRITO, J.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. **Polychlorinated biphenyls and DDT in swordfish (*Xiphias gladius*) and blue shark (*Prionace glauca*) from Brazilian coast** . Chemosphere, n. 67, p. 48–53. 2007.

TENUTA FILHO, A., MACEDO, L. L. F. & FAVARO, D. I. T. **Concentração e retenção do selênio em peixes marinhos.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, n. 30, p. 210-214. 2010.

TÜRKMEN, M., TÜRKMEN, A., TEPE, Y., TÖRE, Y. & ATES, A. **Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean Seas.** Food Chemistry, n. 113, p. 233-237. 2009.

TUZEN, M. **Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Food Chemistry, n. 80, p. 119-123. 2003.

TUZEN, M. **Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey.** Food and Chemical Toxicology, n. 47, p. 1785-1790. 2009.

UE. União Europeia. **Council Regulation (EC) no 2375/2001**; Official Journal of the European Communities, novembro 2001.

UNEP. United Nations Environment Programme. **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (pops): text and annexes**. Genebra: UNEP CHEMICALS, 2001.

USEPA. United States Environmental Protection Agency, 2005. **Risk-based Concentration Table, April 2005**. U.S. EPA, Region 3, Philadelphia, PA. Disponível em: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/index.htm. Acesso em: 16 Jun. 2011.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds update: impact on fish advisories**. Office of Water, Washington, DC. EPA - 823-F-99-015. 1999.

VAN DER BERG, M.; BIRNBAUM, L. S.; BOSVELD, A. T. C.; BRUNSTRÖN, B.; COOK, P.; FEELEY, M. et al. **Toxic equivalent factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife**. Environ Hlth Perspect. v. 106, n. 12, p. 775-792, 1998.

VAN LAREBEKE, N.; COVACI, A.; SCHEPENS, P.; HENS, L. **Food contamination with polychlorinated biphenyls and dioxins in Belgium. Effects on the body burden**. Jour. Epid. Com. Heal., n. 56, p. 828-830. 2002.

VERSTRAETEN, S. V., AIMO, L. & OTEIZA P. I. **Aluminum and lead: molecular mechanisms of brain toxicity**. Archives of Toxicology, n. 82, p. 789-802. 2008.

VIEIRA, C., MORAIS, S., RAMOS, S., DELERUE-MATOS & OLIVEIRA, P. **Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption**. Food and Chemical Toxicology , n. 49, p. 923. 2011.

WEBSTER, L.; WALSHAM, P.; RUSSELL, M.; HUSSY, I.; NEAT, F.; DALGARNO, E.; PACKER, G.; SCURFIELD, J. A.; MOFFAT, C. F. **Halogenated persistent organic pollutants in deep water fish from waters to the west of Scotland.** Chemosphere, n. 83, p. 839–850. 2011.

WHITEHEAD, P. **Clupeoid fishes of the world (suborder Clupeoidei).** An annotated and illustrated catalogue of the herrings, sardines, pilchards, sprats, shads, anchovies and wolf-herrings. Part 1 - Chirocentridae, Clupeidae and Pristigasteridae.

WHO (World Health Organization). Polychlorinated biphenyls and trephenyls. 2nd Ed. Environmental Health Criteria 140. Geneva: World Health Organization, 1992.

WHO. World Health Organization. **Trace Elements in Human Nutrition and Health, World Health Organization.** Geneva, pp. 1–361. 1996. <http://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/9241561734/en/index.html> Acesso 16 jun. 2011.

WHO. World Health Organization. **Public Health Guidance Note Cadmium March, 2002.** Disponível em: <http://www.health.qld.gov.au/phs/Documents/ehu/2665.pdf> Acesso em 16 Jun. 2011.

WHO. World Health Organization. **Dioxins and their effects on human health.** 1999. Disponível em: < <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/>>. Acesso em: 16/09/2006.

WHO. World Health Organization. **Environmental Health Guidance Note Arsenic March, 2002.** Disponível em: <http://www.health.qld.gov.au/phs/Documents/ehu/2676.pdf>. Acesso em: 16 Jun. 2011.

WHO. World Health Organization. **International Agency for Research on Cancer - Monographs on the evaluation of carcinogenic Risks to humans Metal and Metallic Compound.** P. 23-39. 1980.

WHO. World Health Organization. **International Agency for Research on Cancer – Beryllium, cadmium, Mercury and Exposures in the Glass Manufacturing Industry.** N. 58, p. 119-239. 1993.

WHO. World Health Organization. **International Agency for Research on Cancer - Monographs on the evaluation of carcinogenic Risks to humans Metal and Metallic Compound.** P. 23-39. 1980.

WHO. World Health Organization. **Public Health Guidance Note Lead Exposure** March,2002. Disponível em:
<http://www.health.qld.gov.au/phs/Documents/ehu/2665.pdf>. Acesso em: 16 Jun. 2011.

WHO. World Health Organization. **WHO's Recommendation Concerns Maximum Tolerable Daily Intake of Dioxins, Not Salmon. 2001.** Disponível em:
<<http://www.who.int/inf-pr-2000/en/State2001-01.html>>. Acesso em: 16/09/2006.

YANG, R.; YAWEI, W.; AN, L.; QINGHUA, Z.; CHUANYONG, J.; THANH, W.; PU, W.; YINGMING, L.; GUIBIN. **Organochlorine pesticides and PCBs in fish from lakes of the Tibetan Plateau and the implications.** J. Environmental Pollution, n.158, p. 2310-2316. 2010.

YILMAZ, A. B., SANGÜN, M. K., YAĞLIOĞLU, D. & TURAN, C. **Metals (major, essential to non-essential) composition of the different tissues of three demersal fish species from Iskenderun Bay, Turkey.** Food Chemistry, n. 123, p. 410-415. 2010.

APÊNDICE A – Artigo publicado no ano de 2011 contendo parte dos resultados relativo a análise de elementos traço obtidos no presente estudo.