

CARLA DA SILVA

METAIS PESADOS EM PEIXES (*Micropogonias furnieri* e *Cynoscion acoupa*) E OSTRAS (*Crassostrea brasiliana*), ORIUNDOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO, BRASIL.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Medicina Veterinária da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. ELIANE TEIXEIRA MÁRSICO

Co-orientador: Prof. Dr. EDGAR FRANCISCO OLIVEIRA DE JESUS

Niterói
2009

CARLA DA SILVA

METAIS PESADOS EM PEIXES (*Micropogonias furnieri* e *Cynoscion acoupa*) E OSTRAS (*Crassostrea brasiliana*), ORIUNDOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO, BRASIL.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Medicina Veterinária da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal.

Aprovada em ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. ELIANE TEIXEIRA MÁRSICO

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. EDGAR FRANCISCO OLIVEIRA DE JESUS

Laboratório de Instrumentação Nuclear/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr^a. RENATA DE FARIA BARBOSA

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/CNEN-SP

Niterói
2009

Dedico este trabalho aos meus primeiros educadores que, embora não sejam professores, doutrinam pela sabedoria proporcionada pela vida: meus pais José Francisco e Maria Eunice.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida.

A Prof^a. Dr^a. Eliane Teixeira Mársico - minha Orientadora, pelos ensinamentos, generosidade, incentivo e amizade. Profissional que sempre admirei pelo conhecimento técnico-científico e que hoje admiro mais ainda como pessoa. Minha mais sincera e profunda gratidão.

Ao Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus - meu Co-orientador, pela credibilidade quando aceitou me co-orientar, assim como, por toda atenção, apoio, ensinamentos e pela oportunidade de conhecer uma parte da ciência ainda não explorada em minha vida acadêmica.

Ao Professor Sérgio Borges Mano - pela atenção e ensinamentos prestados em momentos de dúvidas no Laboratório de Controle Físico Químico de Alimentos, e a todos os outros professores do Programa de Pós-Graduação pelos conhecimentos e experiências generosamente compartilhados.

Ao Drausio de Paiva Ferreira - pelo auxílio, amizade e por toda colaboração durante o curso de Pós-Graduação.

Ao amigo Carlos Frederico Guimarães - pelo carinho, paciência e por seus ensinamentos no Laboratório de Controle Físico Químico de Alimentos.

A Dr^a. Renata de Faria Barbosa - pela atenção e apoio no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Ao Professor Rodolfo de Almeida - pelo auxílio fundamental no tratamento estatístico dos resultados.

Aos Amigos da UFF - Roberta, Maria Lúcia, Vanessa, Viviane, Raquel, Priscila, Ana Paula e Vinícius. Muito obrigada pelo apoio, carinho e momentos de alegria. E ao amigo Eder (*in memoriam*), que durante o tempo que conviveu conosco foi um exemplo de dedicação. Assim como, a todos os meus outros amigos e amigas, que tornam minha vida mais alegre.

Ao Marcus Vinicius Mathias Carneiro – por todo seu amor e amizade, e também aos seus pais, meus amigos queridos, que sempre me apoiam.

A minha Família - pelo amor, carinho e incentivo. Em especial a minha querida irmã Yone da Silva e minha avó Maria Alexandrina da Silva.

Ao Programa de Pós-Graduação em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal da Faculdade de Veterinária da Universidade Federal Fluminense - pela oportunidade.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - por possibilitar a realização das análises, fundamentais para a concretização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - pelo auxílio financeiro.

E a *todos* aqueles de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A verdadeira viagem do descobrimento não consiste em ver novas paisagens, mas em ter novos olhos.”

Marcel Proust

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES, p. 10

LISTA DE TABELAS, p. 11

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS, p. 12

RESUMO, p. 15

ABSTRACT, p. 16

1. INTRODUÇÃO, p. 17

2. REVISÃO DE LITERATURA, p. 19

2.1 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DE SEPETIBA, p. 19

2.2 POLUIÇÃO DA BAÍA DE SEPETIBA, p. 21

2.2.1 Efluentes orgânicos, p. 22

2.2.2 Efluentes das atividades agrícolas, p. 23

2.2.3 Efluentes industriais, p. 23

2.2.3.1 Companhia Mercantil Industrial Ingá (Ilha da Madeira, Itaguaí, RJ) , p. 25

2.3 ASPECTOS SOBRE A CONTAMINAÇÃO DE PESCADOS POR METAIS, p. 26

2.3.1 Acúmulo de metais em peixes, p. 28

2.3.2 Acúmulo de metais em moluscos bivalves filtradores, p. 28

2.4 DADOS TOXICOLÓGICOS DOS METAIS Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se e Hg, p. 29

2.4.1 Cromo, p. 30

2.4.2 Manganês, p. 31

2.4.3 Ferro, p. 32

2.4.4 Níquel, p. 33

2.4.5 Cobre, p. 33

2.4.6 Zinco, p. 35

2.4.7 Selênio, p. 36

2.4.8 Mercúrio, p. 37

2.5 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE METAIS EM ALIMENTOS, p. 38

2.6 METAIS PESADOS NO ECOSSISTEMA AQUÁTICO DA BAÍA DE SEPETIBA, p. 39

2.7 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE PESCADO, p. 41

3 MATERIAL E MÉTODOS, p. 44

3.1 MATERIAL, p. 44

3.1.1 Amostras, p. 44

3.1.2 Reagentes analíticos, p. 45

3.2 MÉTODOS, p. 45

3.2.1 Preparo das vidrarias, p. 45

3.2.2 Determinação do teor de Hg total, p. 46

3.2.2.1 Digestão ácida das amostras para análise por EAA-VF, p. 46

3.2.2.2 Quantificação do teor de Hg total, p. 47

3.2.2.3 Validação do método de determinação de Hg, p. 48

3.2.3 Determinação dos teores de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Se, p. 48

3.2.3.1 Preparo das amostras para análise por SR-TXRF, p. 48

3.2.3.2 Instrumentação, p. 49

3.2.3.3 Análise quantitativa por TXRF, p. 52

3.2.3.4 Sensibilidade relativa, p. 53

3.2.3.5 Validação das análises por SR-TXRF, p. 53

3.2.3.6 Conversão dos resultados obtidos por TXRF de peso seco para peso úmido, p. 54

3.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS, p. 54

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 56

4.1 DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS NOS ÓRGÃOS E TECIDO MUSCULAR DOS PEIXES DA FAMÍLIA SCIAENIDAE, p. 61

4.2 CORRELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE METAL E O TAMANHO DOS PEIXES, p. 64

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO TECIDO MUSCULAR DOS PEIXES E NO TECIDO MOLE DAS OSTRAS, p. 66

4.4 TEORES DE METAIS NA PORÇÃO MUSCULAR DOS PEIXES E NO TECIDO MOLE DAS OSTRAS, p. 67

5 CONCLUSÕES, p. 75

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Fig. 1 Imagem de Satélite da Baía de Sepetiba (RJ), f. 19
- Fig. 2 Mapa da Baía de Sepetiba indicando os principais rios e principais indústrias poluidoras, f. 24
- Quadro 1 Concentração máxima permitida pela legislação brasileira para alguns metais em alimentos, f. 39
- Fig 3. Baía de Sepetiba, RJ. Local de obtenção das amostras, f. 44
- Fig 4. Analisador Bacharach Coleman modelo MAS-50B, f. 47
- Fig 5. Detalhe da escala do aparelho, onde é realizada a leitura do teor de Hg total em $\mu\text{g.g}^{-1}$, f. 47
- Fig 6. Alíquota de 5 μL da amostras sendo pipetada sobre o suporte refletor para análise, f. 49
- Fig 7. Vista externa da cabana experimental e do painel de comando da linha de XRF do LNLS, Campinas/SP. No interior da cabana encontra-se o sistema de excitação/deteção por SR-TXRF, f. 49
- Fig 8. Foto do sistema de excitação/deteção por SR-TXRF da linha de XRF do LNLS, Campinas/SP, f. 50
- Fig 9. Destaque horizontal e vertical do posicionamento do refletor no porta-amostra do sistema de excitação/deteção por SR-TXRF do LNLS, Campinas/SP, f. 50
- Fig 10. Espectro obtido por TXRF, de uma amostra de fígado de peixe, f. 51
- Fig 11. Espectro obtido por TXRF, de uma amostra de brânquia de peixe, f. 51
- Fig 12. Espectro obtido por TXRF, de uma amostra de ostra, f. 51

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1 - Concentração dos elementos na solução padrão multielementar para linha K, f. 52
- TABELA 2 - Comparação dos valores certificados e medidos do padrão SRM -1577b "Bovine liver" (NIST), f. 53
- TABELA 3 - Concentrações médias e desvio padrão dos metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido) no tecido muscular esquelético e em diferentes órgãos de peixes da família Sciaenidae (*M. furnieri* e *C. acoupa*), capturados na Baía de Sepetiba (RJ), f. 56
- TABELA 4 - Concentrações médias, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo dos metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido) no tecido muscular esquelético e em diferentes órgãos de *M. furnieri* (corvina), capturadas na Baía de Sepetiba (RJ), f. 57
- TABELA 5 - Concentrações médias, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo dos metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido) no tecido muscular esquelético e em diferentes órgãos de *Cynoscion acoupa* (pescada amarela), capturadas na Baía de Sepetiba (RJ), f. 58
- TABELA 6 - Concentrações individuais, a média, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo dos metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso úmido) no tecido mole de ostras da espécie *C. brasiliiana*, coletadas na Baía de Sepetiba (RJ), f. 59

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APLIM	Associação de Pescadores e Lavradores da Ilha da Madeira
As	Arsênico
Cd	Cádmio
CH ₃ Hg ⁺	metilmercúrio
CMP	Concentração Máxima Permitida
Cia.	Companhia
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuSO ₄	Sulfato de cobre
EAA-VF	Espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio
eV	Elétron-volt
FAO	Food and Agriculture Organization
Fe	Ferro
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
Ga	Gálio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
Hg	Mercúrio
Hg total	Mercúrio total
Hg ⁺	Íon mercurioso
Hg ⁰	Mercúrio elementar

Hg ²⁺	Íon mercúrico
HNO ₃	Ácido nítrico
IAEA	Internacional Atomic Energy Agency
JECFA	Joint Expert Committee on Food Additives
KeV	Quilo- elétron-Volts
Li	Lítio
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m ³	milímetros cúbicos
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
mg	miligrama
mg%	miligrama por cento
mg.kg ⁻¹	miligrama por quilo
MgSO ₄	Sulfato de magnésio
Mm	milímetro
Mn	Manganês
MS	Ministério da Saúde
NH ₄ Cl	Cloreto de amônio
Ni	Níquel
NIST	National Institute for Science and Technology
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Puramente Analítico
Pb	Chumbo
PbSO ₄	Sulfato de chumbo
ppb	parte por bilhão
ppm	parte por milhão
Se	Selênio
SEMADS	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável
Si	Silício
SnCl ₂	Cloreto de estanho
SR	Synchrotron Radiation
SR-TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence using Synchrotron Radiation
ton. dia ⁻¹	toneladas por dia

TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence
UNEP	United Nations Environment Programme
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization
XRF	X-Ray Fluorescence
Zn	Zinco
µg	micrograma
µg.mL ⁻¹	micrograma por mililitro
µg/dia	micrograma por dia
µg.g ⁻¹	micrograma por grama

RESUMO

As concentrações dos metais Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se e Hg foram determinadas na musculatura, fígado, intestino, rins, gônadas e brânquias de duas espécies de peixes carnívoros da família Sciaenidae (*Micropogonias furnieri* e *Cynoscion acoupa*) e em tecido mole de ostras da espécie *Crassostrea brasiliiana*, oriundos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil. O teor de Hg foi determinado pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica por arraste de Vapor a Frio (EAA-VF), e os teores de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Se foram medidos por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total utilizando Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Os resultados demonstraram que a distribuição dos metais, exceto do Ni, nos diferentes órgãos e tecidos dos peixes da família Sciaenidae não foi uniforme. Houve uma tendência de acúmulo de metais no fígado, rins e brânquias em oposição à musculatura. Para o Hg, único metal não essencial analisado e reconhecidamente bioacumulativo, não foram evidenciadas correlações positivas entre as concentrações nas diferentes porções e o tamanho dos peixes. Os níveis de metais detectados nas ostras foram significativamente mais elevados do que os detectados nos peixes da família Sciaenidae, com exceção dos níveis de Ni, para os quais não houve diferença significativa estatisticamente ($p < 0,05$). Com relação ao teor de metais na porção comestível dos peixes e no tecido mole das ostras, observou-se que teores de Mn, Ni e Cu não foram elevados, demonstrando não haver problemas relacionados à contaminação por estes metais no pescado da região em estudo. O teor de Hg também não excedeu o limite máximo estabelecido pela legislação vigente para pescado em nenhuma das amostras. As concentrações de Cr apresentaram-se acima da concentração máxima permitida pela legislação brasileira em todas as amostras de peixes e ostras. Os teores médios de Fe e Se na musculatura dos peixes e no tecido mole das ostras apresentaram-se elevados, acima do que é considerado como a composição normal destes metais para estas espécies, sendo comparáveis aos de organismos obtidos em áreas contaminadas. Os teores de Zn na musculatura dos peixes analisados, estavam abaixo do limite máximo preconizados pela legislação brasileira para alimentos e por legislações internacionais, porém, nas ostras o nível médio de Zn apresentou-se extremamente elevado, 3 vezes acima do que é estipulado como limite máximo para estes moluscos pela legislação internacional. Haja vista a importância da Baía de Sepetiba como fonte de pescado e a toxicidade de muitos metais quando ingeridos em excesso, estes resultados evidenciaram a necessidade do monitoramento dos níveis destes elementos nestes organismos.

Palavras-chave: metais, peixes, ostras, SR-TXRF, EAA-VF, Baía de Sepetiba.

ABSTRACT

The concentrations of metals Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se and Hg were determined in muscle, liver, intestine, kidney, gonads and gills of two species of carnivorous fish of the family Sciaenidae (*Micropogonias furnieri* and *Cynoscion acoupa*) and soft tissue of the oyster *Crassostrea brasiliiana* species, captured in the Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. The levels of Hg were determined by the technique of based on cold vapor atomic absorption spectrophotometry (CVAAS), and the levels of Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Se were measured by Total Reflection X-ray Fluorescence with Synchrotron Radiation (SR-TXRF). The results show that the distribution of metals, except Ni in different organs and tissues of fish of the family Sciaenidae was not uniform. There was a trend of accumulation of metals in the liver, kidneys and gills in opposition to the muscles. No positive correlations were found between concentrations of Hg in different portions analyzed and size of fish. In a general way, the biggest concentrations for all metals, with the exception of Ni, were detected in oysters in comparison with fish of the family Sciaenidae. Regarding the content of metals in the edible portion of fish and the soft tissue of oysters, we observed that levels of Mn, Ni and Cu were not high, showing no problems related to contamination by these metals. In relation of the content of metals in the edible portion of fish and the soft tissue of oysters, we observed that levels of Mn, Ni and Cu were not high, showing no problems related to contamination by these metals. The levels of Hg detected did not exceed the maximum permitted by legislation in any of the samples. The concentrations of Cr, were above the maximum concentration allowed by Brazilian legislation on fish and oysters. The levels of Fe and Se found in fish and oysters were high, above what is considered normal as the composition of these minerals for these species and were comparable to those of organisms from contaminated areas. The Zn levels in fish tested were below acceptable limits for food by Brazilian legislation and international legislations. However, levels of Zn detected in the oysters were extremely high, 3 times higher than the tolerated for these molluscs by the international legislation. Because of the importance that the Sepetiba Bay has as a source of fish and toxicity of many metals when ingested in excess, these results demonstrate the importance of monitoring of the concentrations of metals in these species.

keywords: metals, fish, oysters, SR-TXRF, CVAAS, Sepetiba Bay.

1 INTRODUÇÃO

A Baía de Sepetiba, localizada no Estado do Rio de Janeiro, serve de *habitat* para uma variedade de espécies de animais aquáticos que são alvo de exploração regional para fins comerciais e de consumo. Nas últimas três décadas, devido ao acelerado crescimento industrial e populacional da região, elevados níveis de poluição nesta baía têm sido relatados.

Em meio aos muitos poluentes encontrados nas águas da Baía de Sepetiba destacam-se os metais, elementos potencialmente perigosos à saúde do homem e dos animais. Alguns destes elementos não são degradáveis e quando presentes na água tendem a se acumular na biota aquática, provocando intoxicações ao longo da cadeia alimentar. E, até mesmo os metais considerados essenciais ao metabolismo, quando presentes em níveis elevados são tóxicos.

Análises dos níveis de metais em animais aquáticos utilizados como alimento, são importantes para investigar a possível transferência destes elementos para o homem via alimentação. Tendo em vista este tipo de contaminação, destaca-se também a escassez de informações sobre a cinética dos metais em organismos aquáticos. Dados sobre a distribuição destes elementos em órgãos e tecidos de peixes são de extrema importância para se predizer seus potenciais tóxicos quando acumulado nestes organismos e, conseqüentemente, seus efeitos biomagnificados nas populações humanas.

O presente estudo objetivou determinar a concentração de Cr (cromo), Mn (manganês), Fe (ferro), Cu (cobre), Zn (zinco), Se (selênio) e Hg (mercúrio) em órgãos (fígado, intestino, gônadas, rins e brânquias) e tecido muscular esquelético de peixes carnívoros da família Sciaenidae, pertencentes às espécies *Micropogonias furnieri* (Demarest, 1823) e *Cynoscion acoupa* (Lacepède, 1802), e em tecido mole de moluscos bivalves da espécie *Crassostrea brasiliiana* (Desmarest, 1823),

oriundos da Baía de Sepetiba. Destarte, obtendo dados que contribuam tanto com a avaliação da cinética dos metais nos organismos dos animais, como também, com a estimativa dos possíveis riscos que o consumo de pescados oriundos desta região possa acarretar à saúde humana.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DE SEPETIBA

A Baía de Sepetiba está localizada na região Sudeste do Brasil, ao Sul do Estado do Rio de Janeiro, entre as latitudes 22°53'S e 23°05'S e as longitudes 43°35'W e 44°03'W (Figura 1). Compreende um corpo de águas salinas e salobras semi-enclausurado, que apresenta um volume aproximado de $3,5 \times 10^9 \text{ m}^3$, área de 520 Km^2 e perímetro de 170km. Possui forma alongada, limitando-se ao Norte e ao Leste pelo continente, ao Sul pela restinga de Marambaia e a Oeste, pela Baía de Ilha Grande. Sua largura máxima é de 17Km no eixo Norte-Sul e o comprimento máximo é de 43km no eixo Leste-Oeste (SEMADS, 2001a).



Figura 1. Imagem de Satélite da Baía de Sepetiba (RJ).
Fonte: EMBRAPA (2008).

A baía pode ser considerada de águas rasas, possuindo de 2 a 12m de profundidade, exceto nos canais de ligação com o oceano, onde é mais profunda, podendo chegar a 31m no canal principal, situado entre a Ilha Guaíba e a Ilha da Marambaia (SEMADS, 2001a). Na baía existem cerca de 55 praias continentais e 40 insulares, além de 49 ilhas e ilhotas, sendo as principais as de Itacuruça, Madeira, Jaguanum e Guaíba (ibid.). A entrada de águas oceânicas se dá através de dois pontos principais, sendo o principal situado na parte Oeste, entre a Ilha Guaíba e a Ilha de Marambaia e, o secundário, na porção leste, pelo canal que deságua em Barra de Guaratiba (FEEMA, 2008).

As bacias de drenagem que afluem à Baía de Sepetiba possuem uma superfície de 2617Km² e abrangem integralmente os Municípios de Itaguaí, Seropédica, Mangaratiba, Queimados, Japeri e Paracambi; e parcialmente os Municípios do Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, Engenheiro Paulo de Frontin, Miguel Pereira, Piraí, Rio Claro e Vassouras (SEMADS, 2001b). A população estimada é de 1,4 milhões de habitantes, da qual cerca de 60% se concentra na porção pertencente ao Município do Rio de Janeiro (SEMADS, 2001b; RIBEIRO, 2006).

Os principais rios da Bacia são o Guandu, da Guarda, Canal Guandu, Mazomba, Piraquê, Piracão, Portinho, Ingaíba, São Bráz, do Saco e Saí, respondendo por cerca de 93% da entrada de água doce na Baía de Sepetiba (SEMADS, 2001a). O volume médio diário de água lançada pelos rios atinge 15,3 x 10⁶ m³ (FEEMA, 1998). A maior contribuição de água doce para a baía é proveniente do canal de São Francisco (Rio Guandu), que carrega águas originalmente desviadas do rio Paraíba do Sul (SEMADS, 2001b).

Vale ressaltar que, junto à desembocadura dos rios, encontram-se importantes áreas de manguezais, responsáveis pela alta piscosidade da baía, mas que enfrentam problemas advindos da poluição (SEMADS, 2001b). Além do próprio ecossistema marinho, a baía suporta 40 km² de manguezais, localizados principalmente no Leste, que desempenham um importante papel na reprodução e alimentação das espécies para as áreas de pesca (MOLISANI et al.,2004).

Na região que compreende a Baía de Sepetiba, os pescadores estão organizados em três colônias: a de Pedra de Guaratiba, a de Sepetiba e a de Itacuruçá. Além destas colônias há uma Associação independente, a Associação de Pescadores e Lavradores da Ilha da Madeira (APLIM). Segundo dados da SEMADS

(2001a) a região possui um número aproximado de 5.000 pescadores, sendo 3.500 pescadores registrados e 1.500 não associados.

A região da Baía de Sepetiba ainda é de suma importância, tanto pelo aspecto do turismo e da pesca, quanto pelo aspecto do desenvolvimento industrial, constituindo-se neste sentido, um dos maiores pólos industriais do Estado do Rio de Janeiro (SEMADS, 2001a). Nos últimos anos, esta região vem sendo alvo de diversas atividades extrativas, da construção e reforma de portos e de um acelerado crescimento industrial e populacional em suas imediações (MAGALHÃES et al., 2003). Apesar dos impactos ambientais que vem suportando, este estuário ainda serve de criação para várias espécies de peixes costeiros e outros organismos aquáticos, sendo a atividade pesqueira um importante suporte econômico e social para a região (ARAÚJO et al., 1998; MOLISANI et al., 2004).

2.2 POLUIÇÃO DA BAÍA DE SEPETIBA

Até aproximadamente 1960, a Baía de Sepetiba, caracterizava-se pela pesca e pelo turismo (AMADO FILHO; REZENDE e LACERDA, 1999), mas, recentemente, encontra-se sob forte pressão antrópica, devido à expansão industrial, turística e ao aumento dos contingentes populacionais em suas imediações, refletindo diretamente na qualidade ambiental, na produtividade pesqueira e na qualidade de vida na área (SANTOS et al., 2004).

Na década de 70, as terras baixas da costa Leste da baía, com facilidade de transporte, terrenos amplos e baratos, boa fonte de água para abastecimento e baixa densidade populacional, tornaram-se interessantes ao desenvolvimento industrial. Este desenvolvimento foi facilitado pela construção de um porto de grandes instalações e foi seguido pelo aumento da população, que passou de 600 mil habitantes em 1978 para 1,2 milhões de habitantes em 2001 (LACERDA et al., 2001). A maior parte das atividades industriais foi introduzida nos Municípios de Queimados, Itaguaí, Campo Grande e Santa Cruz (MOLISANI et al., 2004).

O não programado e rápido desenvolvimento da região resultou no acelerado aumento da contaminação da Baía de Sepetiba por efluentes industriais e urbanos, em conflito direto com a necessidade de conservação ambiental e utilização de seus recursos naturais de modo sustentável (BARCELLOS; LACERDA, 1994).

A bacia hidrográfica que deságua na Baía de Sepetiba é uma das principais fontes de poluição e também de aporte de partículas em suspensão para a Baía, pela ocorrência de intensos processos erosivos, observados em toda a bacia (FEEMA, 2008). Vários rios e canais de drenagem deságuam na baía, diluindo águas e trazendo poluentes diversos, oriundos de áreas domésticas e industriais dos municípios adjacentes (ARAÚJO et al., 1998).

Os mais importantes poluentes desta região são os componentes orgânicos originários dos esgotos domésticos, os efluentes da produção agrícola e os efluentes industriais (SEMADS, 2001a; CUNHA; ROSMAN e MONTEIRO, 2002). No caso da Baía de Sepetiba, os riscos potenciais de contaminação gerados pelas atividades industriais têm maior relevância quando comparados aos riscos gerados pelos esgotos domésticos e pela agricultura (MOLISANI et al., 2004). Os metais constituem a principal classe de contaminantes emitida por esta atividade, sendo de grande preocupação a elevada quantidade destes elementos que são descarregadas na baía, na atmosfera e nos rios locais (SEMADS, 2001a; MOLISANI et al., 2004), oferecendo riscos potenciais aos organismos e à população da região, que depende dos recursos pesqueiros como fonte de renda e de alimentação (COIMBRA, 2003).

2.2.1 Efluentes orgânicos

Diversas cidades e pequenas vilas sem sistema de tratamento de esgoto ocorrem às margens da Baía de Sepetiba. Esgotos sanitários lançados pelas aglomerações urbanas ao longo de toda bacia hidrográfica, geralmente têm a Baía de Sepetiba como destino direto ou indireto (CALIL, 2005). A carga orgânica proveniente dos esgotos domésticos chega à Baía de Sepetiba de forma mais concentrada na faixa litorânea localizada entre a Ilha da Madeira e o canal do Ita. Nessa faixa, deságuam os cursos d'água que drenam as áreas mais densamente povoadas, como os Rios da Guarda e o Guandu-Mirim (SEMADS, 2001 b).

Em 2001, a produção diária de esgotos sanitários nos municípios pertencentes à bacia da Baía de Sepetiba era de 286.900 m³, e a carga orgânica produzida e lançada na baía, era de aproximadamente 70 ton/dia⁻¹ (SEMADS, 2001a). A região registra uma das maiores taxas de crescimento populacional do

Estado nos últimos anos, com graves efeitos para os ecossistemas locais (SEMADS, 2001b). Alguns pontos da baía já apresentam fenômeno da eutrofização próximo à zona costeira (MOLISANI et al., 2004), a situação é agravada por diversas práticas poluidoras da população, como o lançamento de lixo nas margens dos rios (SEMADS, 2001b).

2.2.2 Efluentes das atividades agrícolas

As atividades agrícolas também são responsáveis pelo lançamento de efluentes, diretamente na baía e também em rios que deságuam neste estuário. Estas atividades estão concentradas nos municípios de Itaguaí, Santa Cruz e na região do Canal de São Francisco. Grande parte dos rejeitos gerados por este setor é composta por agrotóxicos (inseticidas e herbicidas), que podem trazer graves conseqüências para o ambiente em função do potencial acumulativo e tóxico de muitas destas substâncias (SEMADS, 2001a).

2.2.3 Efluentes industriais

Devido à instalação de cerca de 400 indústrias no entorno da baía, nas últimas quatro décadas por incentivo do Governo do Estado (SEMADS, 2001a), esse ecossistema tornou-se o segundo principal receptor de efluentes industriais do Estado do Rio de Janeiro (AMADO FILHO; REZENDE e LACERDA, 1999).

Nesta região, estão presentes ainda, o Porto de Sepetiba, que carrega e descarrega grandes quantidades de minério de ferro, o Porto de Mangaratiba e pequenos estaleiros (RIBEIRO, 2006). O Porto de Sepetiba transformou-se em um grande porto, concentrador da carga da costa Sudeste da América do Sul (AMADO FILHO et al., 2003). Sua contribuição para o impacto ambiental não somente está associada aos aportes de metais e outras substâncias (que são movidas nos “containeres” e transportadas pelos navios), mas também pelas atividades de dragagem para reforma e ampliação de suas instalações (AMADO FILHO; REZENDE e LACERDA, 1999).

No final da década de 90, foi objetivada uma grande ampliação no Porto e para isso, realizou-se a dragagem dos sedimentos do canal de acesso Sul, a fim de

permitir a passagem de navios de grande porte, o que representou uma das principais atividades aceleradoras da degradação ambiental da região, devido à grande remobilização de metais pesados depositados no fundo (nos sedimentos) da baía, disponibilizando-os para a água e biota (ibid).

Dentre as principais tipologias industriais identificadas no conjunto do parque industrial da Baía de Sepetiba, encontra-se a segunda maior planta metalúrgica do Estado do Rio de Janeiro, a Companhia Siderúrgica Guanabara (COSIGUA), além de uma grande petroquímica, duas pirometalúrgicas, indústrias químicas, de plásticos, de borrachas, têxteis, de bebidas, de beneficiamento de minerais não metálicos e gráfica (Figura 2). Essas indústrias dos mais variados tipos, de médio e grande porte descarregam grandes quantidades de substâncias potencialmente tóxicas, que podem ser incorporadas nos organismos dos ecossistemas da baía (SEMADS, 2001a).

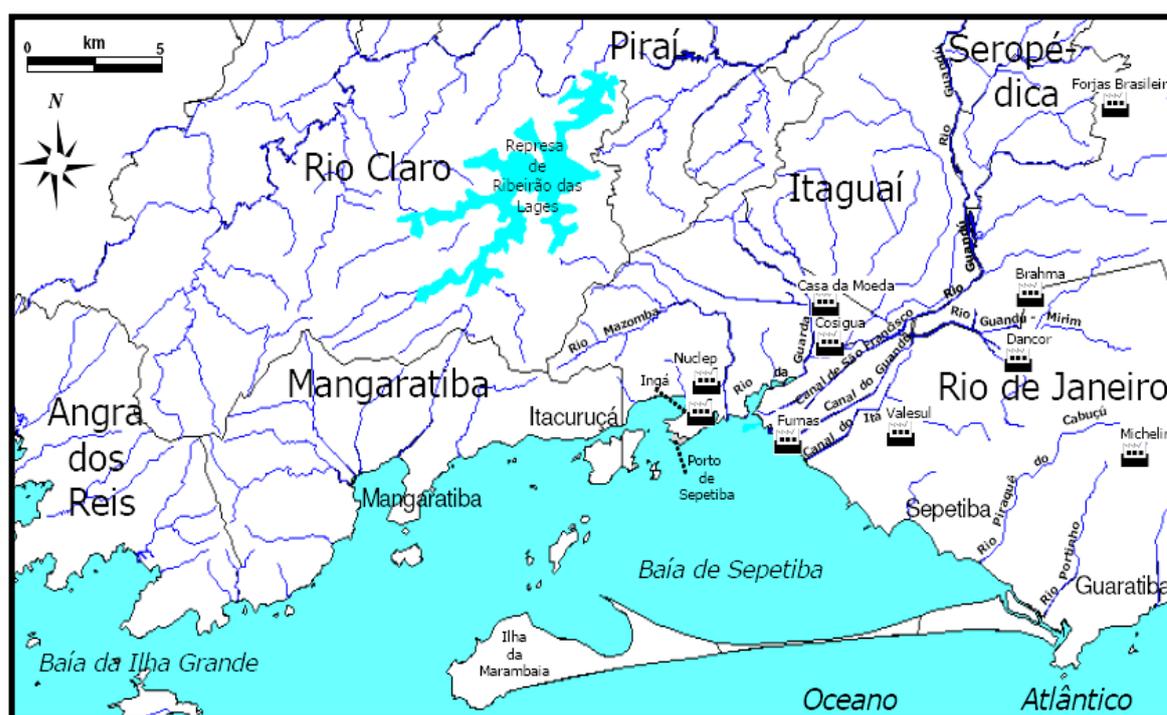


Figura 2. Mapa da Baía de Sepetiba indicando os principais rios e principais indústrias poluidoras. Fonte: CSA (2005)

Por comparação com outros setores, o setor metalúrgico é o de maior potencial poluidor, tanto em função da quantidade produzida, quanto pela toxicidade de seus rejeitos, sendo responsável pela emissão de grandes quantidades de

rejeitos líquidos e sólidos. A indústria química, quanto ao potencial de contaminação, é a segunda mais importante a ser considerada (SEMADS, 2001a).

A fonte poluidora mais relevante associada ao setor industrial é relacionada à contaminação ambiental por metais pesados, tais como: cádmio, zinco, cobre, chumbo, mercúrio, entre outros. Além das emissões industriais diretas de metais para a Baía de Sepetiba, as deposições atmosféricas também constituem uma fonte de contaminação (SEMADS, 2001a; MOLISANI et al., 2004).

Dentre as inúmeras indústrias e fontes antrópicas de metais para a Baía de Sepetiba, destaca-se a já falida Companhia Mercantil Industrial Ingá, que mantém em suas instalações o maior passivo ambiental do Brasil (SEMADS, 2001a). Seus estoques de resíduos tóxicos, acumulados há mais de 30 anos, contaminaram, e ainda ameaçam e fragilizam o equilíbrio ecológico da Baía de Sepetiba (FEEMA, 2008).

2.2.3.1 Companhia Mercantil Industrial Ingá (Ilha da Madeira, Itaguaí, RJ)

A Cia. Mercantil Ingá se instalou em 1962, na Ilha da Madeira, no litoral Norte da Baía de Sepetiba, Município de Itaguaí, sendo o processamento do minério calamina para a produção de zinco a principal atividade da indústria. Os processos industriais utilizados para obtenção do zinco de alta pureza, geravam além de cádmio (metal pesado fortemente associado ao zinco), grandes quantidades de outras substâncias tóxicas, como As, H₂SO₄, NH₄Cl, CuSO₄, MgSO₄, PbSO₄, além de alguns compostos orgânicos derivados do benzeno, que eram acumulados no pátio da Companhia, formando montanhas de rejeitos tóxicos (PINTO, 2005).

Desde a falência e abandono por parte dos responsáveis na década de 90, vários episódios de contaminação têm ocorrido devido aos vazamentos dos diques de contenção dos rejeitos (RIBEIRO, 2006). Um dos mais graves vazamentos ocorreu em fevereiro de 1996, devido às fortes chuvas da estação, o dique de contenção de rejeitos rompeu derramando altos teores de Zn, Cd, As e Pb entre outros elementos tóxicos na Baía de Sepetiba (PINTO, 2005). Estima-se que até 1998, ano de fechamento da empresa, a Cia. Mercantil Ingá tenha contribuído com cerca de dez milhões de toneladas de cádmio e de zinco para a baía (FEEMA, 2008).

Na ocorrência de chuvas fortes na região, o risco de contaminação aumenta, devido à possibilidade de rompimento dos diques, que detém cerca de 2 milhões de toneladas de resíduos tóxicos (PINTO, 2005). No verão de 2003, devido a um transbordamento causado por águas de chuvas, a estrutura física do dique de contenção de rejeitos começou a ceder, e os responsáveis pela área drenaram os efluentes diretamente para os manguezais da região (MEDEIROS; PINTO, 2006).

Algumas providências foram tomadas a respeito da contaminação causada pela Cia. Mercantil Ingá, porém a situação ainda inspira cuidados (FEEMA, 2008). Em 2003, a justiça condenou a União, o Estado Fluminense e o Município de Itaguaí por omissão ambiental e exigiu que executassem um projeto emergencial para evitar um desastre. A decisão não inverteu a situação, que continua a se agravar (ELIA, 2008). Atualmente a Cia. Mercantil Ingá encontra-se sob intervenção do Governo Federal (FEEMA, 2008).

2.3 ASPECTOS SOBRE A CONTAMINAÇÃO DE PESCADOS POR METAIS

Os contaminantes metálicos contidos no pescado estão diretamente relacionados com a descarga de efluentes industriais em baías, rios, lagos e oceanos (ALMEIDA et al., 2000). Os efeitos dos metais pesados na saúde humana e no meio ambiente são atualmente de grande importância especialmente em se tratando de produtos alimentares de origem aquática (KORNEKOVA, SKALICKA e NAD, 2006). Os organismos aquáticos acumulam os contaminantes do ambiente aquáticos e têm sido utilizados em larga escala em estudos de segurança alimentar (TÜRKMEN et al., 2009). Estes organismos são capazes de concentrar metais pesados em níveis superiores aos encontrados na água, sendo assim, responsáveis por grande parte da dinâmica destes poluentes no ambiente marinho (FOWLER, 1982* apud PFEIFFER et al., 1985).

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, alguns desses elementos são benéficos, enquanto outros são danosos aos sistemas biológicos, dependendo da dose e da forma química (TÜZEN, 2003). Alguns metais, em pequenas concentrações, são necessários aos processos metabólicos

* FOWLER, S.W. Biological transfer and transport in the Sea. In: KYLLENBERG, G. *Pollutant transfer and transport in the Sea*. Flórida: CRC Press, 1982. 247p.

individuais, sendo assimilados pelos organismos marinhos quando presentes nos ecossistemas aquáticos. Contudo, a capacidade destes metais de formar complexos com substâncias orgânicas pode inibir sua liberação pelo organismo vivo, fazendo com que alcancem concentrações até 1000 vezes maior que sua concentração no meio ambiente, tornando-se tóxicos para os seres vivos (LIMA JUNIOR et al., 2002). Os metais podem se ligar a grupos sulfidrílicos, hidroxílicos, carboxílicos, imidazol e resíduos aminos de proteínas, peptídeos e aminoácidos (WHITE; RAINBOW, 1985).

Os efeitos desses poluentes podem ser letais ou subletais para todos os componentes da biota, tais como fitoplânctons, zooplânctons, bentos, peixes, pássaros e finalmente, humanos (LIMA JUNIOR et al., 2002). A toxicidade dos metais para os animais e para o homem, associado à capacidade de se bioacumular na cadeia trófica por longo tempo, justificam a determinação do nível destes elementos em organismos aquáticos (FERREIRA; MACHADO e ZALMON, 2004).

A presença de metais pesados em peixes, crustáceos e moluscos bivalves está associada a riscos à saúde pública, pois estes contaminantes podem se acumular no homem se estes organismos forem consumidos, ocasionando desde alterações metabólicas inespecíficas, até quadros graves de intoxicação (TÜNZEN, 2003; JONES; MERCURIO e OLIVIER, 2000). Por esse motivo, a determinação da qualidade química de organismos aquáticos, particularmente o nível de metais de traço no pescado é extremamente importante para a saúde humana (DURAL, GÖKSU e OZAK, 2007).

A maioria dos metais pesados, quando ingeridos, é distribuída por todo o organismo, afetando múltiplos órgãos e interagindo em diversos sítios alvo, como enzimas, organelas e membranas celulares (LARINI, 1997). Podem causar problemas neurológicos, hepáticos e alterações como: câncer, malformações congênitas e outras anomalias reprodutivas, podendo levar o indivíduo exposto a morte (KLASSEN, 2006). A manifestação do efeito tóxico está associada à dose (OGA; CAMARGO e BATISTUZZO, 2008).

Quando níveis elevados são detectados em alimentos como, por exemplo, no pescado, medidas apropriadas devem ser adotadas. Normalmente recomenda-se cuidado na dieta a fim de reduzir as possibilidades de exposições a longo prazo. Qualquer tipo de medida que implique na redução do consumo de alimento deverá considerar o impacto sobre a dieta total da população envolvida. A identificação da

fonte de contaminação sempre é prioritária, visando adotar medidas que possibilitem a redução dos níveis de contaminação, ou mesmo sua abolição (ibid.).

2.3.1 Acúmulo de metais em peixes

A captação e o acúmulo de metais nos organismos aquáticos dependem das propriedades químicas e físicas da água e do sedimento. Além disso, a idade, hábitos alimentares dos animais e a biodisponibilidade do metal na água podem afetar seu acúmulo no organismo. Nos peixes, a absorção dos metais ocorre através de duas rotas: aparelho digestivo (exposição através da dieta) e da superfície das brânquias (exposição através da água) (PTASHYNSKI et al., 2002; INÁCIO, 2006).

Após serem absorvidos, os metais são transferidos através do sangue para outros órgãos-alvo. A associação de metais com diferentes ligantes celulares pode influenciar na distribuição destes elementos no organismo dos animais, além de afetar a biodisponibilidade dentro da célula (TÜRKMEN et al., 2009).

Dentro do organismo dos animais, alguns íons metálicos se ligam a metalotioneínas e se acumulam em lipofucinas ou em grânulos amorfos (VIARENGO, 1989). Metais seqüestrados por metalotioneínas ou estocados nos lisossomos são considerados detoxificados, e não mais biodisponíveis a alvos celulares (INÁCIO, 2006). As metalotioneínas são proteínas de baixa massa molecular, que têm sua produção aumentada pela exposição do animal e concentração excessiva de determinados metais, com os quais possui afinidade. Atribui-se às metalotioneínas as funções de detoxificação, estocagem e regulação interna dos níveis de alguns metais. Estas proteínas são encontradas em maior abundância nos tecidos parenquimatosos que estão envolvidos na captação, acúmulo e excreção de elementos (SEIBERT, 2002).

2.3.2 Acúmulo de metais em moluscos bivalves filtradores

Moluscos bivalves bioacumulam poluentes presentes na água onde vivem sendo utilizados mundialmente como indicadores do grau de poluição aquática (LIMA et al., 1986; SZEFER et al., 2002; PEREIRA et al., 2002; COIMBRA, 2003; REBELO et al., 2003; AMARAL et al., 2005; VAISMAN et al., 2005).

Devido ao fato de serem organismos filtradores (que se alimentam através de um processo de filtração da água e retenção das partículas em suspensão, principalmente plâncton e matéria orgânica particulada em suspensão), sofrem de maneira intensa a bioacumulação de contaminantes, tornando-se muitas vezes impróprios para o consumo humano (MACHADO et al., 2002).

Os íons metálicos contidos na água do mar não estão presentes na forma de íons livres hidratados, mas estão preferentemente associados ao material particulado em suspensão complexados com ligantes orgânicos e inorgânicos (ALLEN; HANSEN, 1996.), o que pode influenciar muito a disponibilidade para os organismos filtradores (SEIBERT, 2002).

Esses animais têm a capacidade de reter altas concentrações de compostos orgânicos e metálicos, podendo sobreviver em ambientes contaminados (RAINBOW, 1995). Isto ocorre devido à alta afinidade dos íons metálicos as metalotioneínas e a baixa taxa de excreção dos grânulos onde ficam armazenados os metais, que tendem a manter estes elementos dentro das células (em formas não tóxicas), reduzindo a depuração (AMARAL et al., 2005).

2.4 DADOS TOXICOLÓGICOS DOS METAIS Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se e Hg

Os metais pesados podem ser classificados como potencialmente tóxicos também chamados de não essenciais, e essenciais (ULUOZLU et al., 2007). Metais como Mn (manganês), Fe (ferro), Cu (cobre) e Zn (zinco) são classificados como essenciais, pois são necessários ao metabolismo biológico dos organismos em níveis traço (necessários na ordem de miligrama). O Cr (cromo), Ni (níquel), Se (selênio), entre outros, também são essenciais, porém são necessários em níveis ultratraço (necessários na ordem de micrograma-nanograma). Já metais como (Hg (mercúrio), Pb (chumbo), As (arsênico), entre outros, não são necessários aos organismos em nenhuma quantidade, sendo somente tóxico (OGA; CAMARGO e BATISTUZZO, 2008).

Os metais tóxicos podem ser altamente prejudiciais a saúde dos animais mesmo em baixas concentrações e os metais essenciais também podem produzir efeitos tóxicos quando em excesso (CELIK; OEHLenschLAGER, 2007). No entanto, ressalta-se que a faixa de concentração que preenche os requisitos

biológicos necessários dos metais essenciais e a faixa de concentração na qual estes metais possuem efeito tóxico são bem próximas (LIMA e PEDROZO, 2001b).

2.4.1 Cromo

O cromo é encontrado na natureza em várias combinações com outras substâncias e pode apresentar-se na forma de íons com valência +2, +3 ou +6 (MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006). As formas mais importantes para a saúde humana são a trivalente (Cr^{3+}), essencial para o metabolismo, e a hexavalente (Cr^{6+}), potencialmente tóxica, pois é carcinogênica e mutagênica (PAUSTENBACH et al., 2003; PANICHEV e MANDIWANA, 2008). A presença de altas concentrações da forma hexavalente no ambiente, principalmente de fontes antrópicas, é nociva à saúde (MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006). Os principais usos industriais do cromo estão relacionados com a resistência a corrosão, sendo empregado em ligas metálicas ácido-resistentes, tintas anti-corrosivas, em operações de cromagem (ácido crômico) e na impregnação de madeira (OGA; CAMARGO e BATISTUZZO, 2008).

O cromo existe no ambiente aquático como cromato e é assimilado pelos fitoplânctons. O cromato está no estado de oxidação hexavalente. Sob condições reduzidas de oxigênio, ele pode ser reduzido a Cr^{3+} , contudo o Cr^{6+} é a espécie predominante em águas marinhas, sendo acumulado nas espécies aquáticas por difusão passiva (SEIBERT, 2002).

Como metal essencial o cromo potencializa a ação da insulina e assim, influencia no metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas. Em altas concentrações é tóxico (FRANCO, 1999). Assim como para outros metais essenciais, ainda não são muito bem definidos os limites normais e tóxicos do cromo para a maioria dos seres vivos, estes níveis têm se mostrado bastante variados para diferentes espécies (PROCHNOW; PROCHNOW e CAMACHO, 2005).

Com relação à absorção, sabe-se que cerca de 0,5 a 2% do cromo ingerido é absorvido pelo trato gastrointestinal. A forma hexavalente é a forma de cromo de maior importância biológica, podendo ser absorvida por ingestão, além de inalação e contato (FRANCO, 1999). Estudo realizado com este elemento mostrou que doses

acima de 10 mg.kg^{-1} de cromo hexavalente na dieta afetam o trato gastrointestinal, os rins e o sistema hematológico (MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006).

Os efeitos tóxicos do cromo trivalente foram relatados somente pela administração parenteral (ibid.). Na intoxicação aguda por via oral, que geralmente é acidental, ocorrem vômitos e diarreias, com hemorragias no trato gastrointestinal provocadas pela ação cáustica do cromo. A intoxicação crônica tem grande importância ocupacional, estando relacionada ao contato e a inalação, produzindo sintomas como dermatites, conjuntivite, e alterações no sistema respiratório incluindo câncer pulmonar (LARINI, 1997). Há evidências da ação tóxica do cromo hexavalente causando danos ao material genético, podendo levar a má formação fetal, problemas reprodutivos e câncer (SILVA, 2003).

2.4.2 Manganês

Aproximadamente 90% do manganês extraído dos minérios no mundo são empregados em ligas de Fe/Mn e Fe/Si/Mn utilizadas na fabricação de aço (MARTINS; LIMA, 2001). Entre as outras aplicações industriais destacam-se fabricação de fósforos de segurança, pilhas secas, ligas não ferrosas, esmalte porcelanizado, fertilizantes, fungicidas, catalizadores, vidros, tintas, cerâmicas, materiais elétricos, produtos farmacêuticos, entre outros (OGA; CAMARGO e BATISTUZZO, 2008).

As cadeias alimentares aquáticas e terrestres parecem não serem importantes na acumulação do manganês. Muitas variações nas concentrações presentes nos alimentos são encontradas e podem ser causadas por inúmeros fatores, tais como nível e disponibilidade do metal no solo e na água, uso de substâncias químicas na agricultura contaminando o ambiente e captação pelas diferentes espécies (WHO, 1981). O descarte de líquidos e/ou resíduos sólidos contendo manganês pode contribuir para a contaminação do ar, do solo e da água (MARTINS; LIMA, 2001).

O manganês é essencial para muitas funções biológicas, porém, quando em níveis elevados pode causar intoxicação (FRANCO, 1999). A exposição tóxica ao manganês por via oral é menos comum, as exposições mais significativas ocorrem devido à exposição ocupacional pela inalação de partículas deste metal (MARTINS;

LIMA, 2001; OGA, CAMARGO e BATISTUZZO, 2008). Pela via oral, a toxicidade do manganês é limitada pela baixa absorção gastrointestinal e pela rápida eliminação. A maioria dos alimentos contém manganês em concentrações abaixo de 5mg.Kg^{-1} (MARTINS; LIMA, 2001). A exposição prolongada produz lesões nervosas, com sintomas que se assemelham ao parkinsonismo (tremores e dificuldade nos movimentos) (FRANCO, 1999; OGA, CAMARGO e BATISTUZZO, 2008).

2.4.3 Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre com depósitos de minérios distribuídos por todos os continentes. É muito utilizado industrialmente, por atividades como a metalurgia, siderurgia (fabricação de ligas metálicas, sendo o aço a mais importante liga de ferro), fabricação de imãs, tintas, pigmentos e soldagem de metais. Este elemento é liberado para o ambiente por suas fontes naturais, mas as atividades antropogênicas de origem industrial são as principais responsáveis pela contaminação dos ecossistemas. O comportamento do ferro no meio ambiente e a sua disponibilidade para os animais são determinadas pela forma físico-química e pelo estado de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , sendo este último, insolúvel em água (LIMA; PEDROZO, 2001a).

Este metal exerce função essencial no organismo dos seres vivos, como cofator nas reações de transferência e conservação de energia, além de participar de vários outros processos como o transporte de oxigênio e síntese de biomoléculas como a hemoglobina (SIQUEIRA; ALMEIDA e ARRUDA, 2006).

Tanto a deficiência quanto o excesso de ferro podem levar a alterações fisiológicas (FRANCO, 1999). A disposição do ferro é regulada por um mecanismo complexo para manter a homeostase, e geralmente de 2 a 15% da dose do metal ingerida é absorvida pelo trato gastrointestinal (LIMA; PEDROZO, 2001a). A ingestão diária de ferro recomendada para adultos é de 14mg (BRASIL, 2005).

O acúmulo de ferro nos tecidos, células e organelas é associado a diversos processos patológicos, tais como câncer, doenças hepáticas e cardíacas, diabetes, disfunções hormonais e do sistema imunológico e mesmo doenças crônico-degenerativas. O fígado é um dos órgãos mais afetados pelos altos níveis de ferro

no organismo, pois as células hepáticas constituem o principal sítio de armazenamento desse elemento (SIQUEIRA; ALMEIDA e ARRUDA, 2006).

Os principais relatos de intoxicação crônica da população ao excesso de ferro são através de exposição à água de beber com elevados níveis deste metal, do hábito de cozinhar alimentos e fermentar bebidas em utensílios de ferro e da exposição ocupacional (LIMA; PEDROZO, 2001a).

2.4.4 Níquel

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre (OLIVEIRA, 2003). As mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto de níquel. O processamento de minerais, assim como a produção e o uso industrial do níquel tem causado contaminação ambiental por este metal. Os principais usos do níquel são na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, na fabricação de baterias (Ni-Cd), em produtos de petróleo, em pigmentos e como catalisadores (DUARTE; PASQUAL, 2000).

Em quantidades pequenas, o níquel é classificado como um elemento essencial ao desenvolvimento. Seu teor de absorção intestinal é de 10% (FRANCO, 1999). É encontrado em quantidades mensuráveis em vegetais, enquanto que quantidades desprezíveis foram detectadas em alimentos de origem animal de áreas não contaminadas (ALI; GROTTI e RISCALA, 1987). Em locais de trabalho a inalação é a via de maior importância toxicológica, seguida de exposição dérmica (BARCELOUX, 1999).

A intoxicação por níquel é caracterizada por intensa toxicidade pulmonar e gastrointestinal; outros sinais são hipertermia, tosse, tontura, mal-estar generalizado, vômito, náuseas, pulso rápido, colapso, além de alergias (por contato) e alterações respiratórias (por inalação) (ibid.).

2.4.5 Cobre

O cobre é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Industrialmente é muito utilizado na fabricação de ligas, fios condutores, galvanoplastia, utensílios, tubulações,

inseticidas, fungicidas, algicidas, conservantes de madeiras, baterias, pigmentos, entre outros (GUNTHER, 1998).

O cobre na água pode estar dissolvido ou associado a colóides ou materiais particulados e possui grande afinidade com matéria orgânica (LIMA; PEDROZO, 2001b). Em altas concentrações é tóxico para os peixes, provocando alterações na estrutura celular e reduzindo sua capacidade de locomoção (SIMÃO, 1985; MATINEZ-LÓPEZ et al., 2007).

É um metal traço essencial para diversas funções orgânicas, sendo utilizado como co-fator de diversas enzimas celulares (LIMA; PEDROZO, 2001b). Por outro lado o excesso deste elemento pode desenvolver doenças e toxicidade (CHAN; GERSON e SUBRAMANIAM, 1998). A ingestão diária de cobre recomendada pela legislação brasileira para adultos é de 900 µg (BRASIL, 2005). Para adultos saudáveis e não ocupacionalmente expostos ao cobre, a principal via de introdução do cobre é oral. A intoxicação aguda não é freqüente em seres humanos e geralmente está associada a casos de ingestões acidentais (LIMA; PEDROZO, 2001b).

Níveis excessivos de cobre inibem os grupos sulfidrila das enzimas, tais como glicose-6-fosfatase e glutathione redutase, os quais são responsáveis por proteger os organismos contra os danos provocados pelos radicais livres. A inibição da glicose-6-fosfatase leva a hemólise, podendo ainda ser observadas, alterações hemorrágicas gastrointestinais e hepatotoxicidade (WHO, 1998). O fígado é o órgão de armazenamento e, portanto, o mais susceptível a toxicidade (KATOH; SATO e YAMAMOTO, 2002). Uma vez absorvido em doses tóxicas, lesa, principalmente, os rins, o fígado (cirrose) e o sistema nervoso central (depressão seguida de excitabilidade) (BRITO, 1988).

Esse elemento é absorvido no teor de 40 a 50% do total ingerido no estômago e no duodeno proximal e a toxicidade do cobre ocorre quando a ingestão é maior que 400 mg por dia (FRANCO, 1999). Os órgãos mais ricos em cobre são o fígado, cérebro e cerca de 1/3 encontram-se na musculatura e nos ossos.

Os relatos de intoxicação crônica em humanos estão relacionados com o curso da intoxicação aguda pelo sulfato de cobre, após ingestão com fins suicidas. A água de beber é uma importante fonte de exposição a este metal, principalmente em residências onde as tubulações são feitas com cobre. As concentrações de cobre

em alimentos em geral, variam de 0,2 a 44 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de cobre por peso seco (LIMA; PEDROZO, 2001b).

2.4.6 Zinco

É considerado o 25° elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de Zn). O principal uso industrial do zinco é na galvanização de produtos de ferro (Fe), proporcionando uma cobertura resistente à corrosão (DUARTE; PASQUAL, 2000).

Este metal possibilita várias funções bioquímicas do organismo. Atua como componente de inúmeras enzimas, participa na divisão celular, expressão genética, processos fisiológicos como crescimento e desenvolvimento, transcrição genética, morte celular, age como estabilizador de estruturas, membranas e componentes celulares, e participa da função imune (MAFRA; COZZOLINO, 2004). Porém, o fato de ser essencial, não o isenta de que determinados sais de zinco possam prejudicar a vida e levar um indivíduo a morte (HEIN, 2003).

O zinco é o microelemento intracelular mais abundante encontrado em todos os tecidos corpóreos, porém 85% do seu total estão concentrados nos músculos e nos ossos (KING; SHAMES e WOODHOUSE, 2000). Também é acumulado no pâncreas, no qual induzirá a produção de metalotioneínas que por sua vez reduzirá a toxicidade de outros metais, tais como Cd, Cu e Hg (ONOSAKA; TETSUCHIKAHARA e MIM et al., 2002).

A ingestão diária recomendada de zinco para um adulto é da ordem de 15 mg (FRANCO, 1999). Os casos de intoxicação por zinco podem ocorrer, seja por ingestão de alimentos, por bebidas contaminadas, de poeiras e fumaça com altos teores de zinco ou contato da pele com zinco e seus sais. Doses excessivas desse metal podem causar problemas pulmonares, febre, calafrios, gastronterites, sonolência, náusea, desidratação e descoordenação muscular (ROCHA; PEREIRA e PÁDUA, 1985).

2.4.7 Selênio

Selênio é um metal de ocorrência natural, obtido como subproduto da refinação do cobre. É utilizado na indústria eletrônica, de cerâmica, de aço, de vidros, de tintas e vernizes, como antioxidante de óleos e lubrificantes, como participante de inseticidas, fungicidas e repelentes (EVANGELISTA, 1994).

O selênio é conhecido como um metal essencial para a maioria dos animais, porém em concentrações elevadas é considerado tóxico (CHATTERJEE; BHATTACHARYA, 2001). Dentre os elementos essenciais, o selênio é considerado o mais tóxico, uma vez que a diferença existente entre a dose essencial e a tóxica é muito pequena (CHAPMAN, 1999). Como metal essencial, exerce diversas funções como antioxidantes e estudos vêm sugerindo que pode exercer uma função protetora contra a ação tóxica de metais pesados como o mercúrio e cádmio (SEIXAS; KERING, 2007).

As crescentes atividades antropogênicas têm aumentado a liberação e o emprego do selênio de suas fontes naturais (rochas e solos), tornando-o disponível principalmente para o meio ambiente aquático e conseqüentemente para o homem; uma vez que a principal via de exposição tanto do homem quanto dos organismos aquáticos ao selênio é através da dieta alimentar (ibid.).

Uma vez no ambiente aquático, pode-se atingir rapidamente níveis que são tóxicos para peixes e outros animais por causa da capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar (LEMLY, 2004). A contaminação dos sistemas aquáticos por selênio pode causar sérios danos à biota, devido a sua toxicidade para organismos marinhos (SEIXAS et al., 2007).

As recomendações de consumo diário são de 34 µg por dia para adultos (BRASIL, 2005). Cuidados devem ser tomados na ingestão contínua de selênio, pois acredita-se que a ingestão prolongada de mais de 3 mg por dia seja suficiente para provocar sintomas de envenenamento (COULTATE, 2004). No homem, em excesso exerce ação tóxica ocasionando fadiga muscular, colapso vascular, unhas fracas, queda de cabelos, dermatite, alteração do esmalte dos dentes, mucosa gástrica de coloração vermelho-tijolo, vômitos e lesões nervosas (FRANCO, 1999).

2.4.8 Mercúrio

O mercúrio pode ser liberado para o ambiente através de fontes naturais ou antropogênicas. As fontes naturais mais significativas de mercúrio são a gaseificação da crosta terrestre, as emanções vulcânicas e a evaporação dos corpos aquáticos (WHO, 1991). As principais fontes antropogênicas constituem as indústrias de cloro álcalis, equipamentos eletroeletrônicos, equipamentos de aferição (termômetros, barômetros, etc.), tintas, fungicidas, lâmpadas de mercúrio, laboratórios químicos, catalisadores, e extração do ouro (amalgamação) (OGA; CAMARGO e BATISTUZZO, 2008).

O mercúrio é extremamente tóxico para o homem e para os animais, podendo estar dissolvido em diferentes formas químicas no ambiente. As formas de maior interesse no estudo do impacto ambiental são o mercúrio elementar (Hg^0), o mercúrio iônico (Hg^+ e Hg^{2+}) e os compostos organo-mercuriais, sendo o metilmercúrio (CH_3Hg^+) a forma mais abundante do mercúrio orgânico no meio ambiente (YALLOUZ.; CAMPOS e LOUZADA, 2001; KEHRIG et al., 2006). Cada uma destas espécies tem um potencial tóxico diferente, e no ambiente pode haver interconversão entre elas (WHO, 1989; WHO, 1991).

A mudança na especiação do mercúrio da forma orgânica para a forma metilada é o primeiro passo para o processo de bioacumulação na cadeia aquática. A poluição dos ecossistemas aquáticos por mercúrio faz com que este metal se acumule na cadeia alimentar. O mercúrio, dentre os metais pesados, é o único que comprovadamente está relacionado à contaminação humana através do consumo de pescado (SELLANES et al., 2002).

Peixes e outros animais aquáticos apresentam elevada capacidade de absorver os compostos mercuriais acumulando-os em seus tecidos, principalmente na forma de metilmercúrio (WHO, 1991; BISINOTI, 2004; KEHRIG et al., 2006). Esta é a forma mais tóxica, que possui elevada afinidade por lipídios e membranas celulares, favorecendo sua bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica (ULLRIC; TANTON e ABDRAHITOVA, 2001; BISINOTI, 2004).

A principal via de exposição humana ao metilmercúrio é a ingestão de peixes e outros organismos aquáticos, visto que, em média 90% a 100% do mercúrio total encontrado no pescado estão na forma metilada (WHO, 2000; USEPA, 2001). Cerca de 95% do total de metilmercúrio ingerido através do consumo de pescado é

absorvido pelo trato gastrointestinal para a corrente sanguínea (CLARKSON, 2002; JECFA, 2003).

No organismo, o metilmercúrio se liga aos grupos sulfidrilas existentes nas proteínas, se convertendo rapidamente em um complexo protéico e assim mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais (MICARONI et al., 2000). O seu efeito tóxico advém da capacidade de se ligar a proteínas e, desta forma, bloquear atividades enzimáticas (BAIRD, 2002; KLAASSEN, 2006).

Esse composto atravessa membranas biológicas, tais como barreira hematoencefálica e placentária (WHO, 1991; UNEP, 2002), por esse motivo causam efeitos neurológicos e teratogênicos (KLAASSEN, 2006). Devido à elevada meia-vida biológica, o mercúrio se acumula no organismo ao longo do tempo, mesmo com exposição relativamente baixa (LACERDA et al., 2007). Os sintomas de exposição ao metilmercúrio têm origem predominante no sistema nervoso (WHO, 1991; UNEP, 2002; KLAASSEN, 2006). Os sintomas neurológicos incluem perda neuronal, ataxia, distúrbios visuais, perturbações de audição, paralisia e morte (JECFA, 2003).

2.5 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE METAIS EM ALIMENTOS

No Brasil o instrumento que estabelece a concentração máxima permitida para contaminantes inorgânicos em alimentos, incluindo peixes e produtos da pesca é o Decreto nº 55.871, de 26/03/65 do Ministério da Saúde (MS) (BRASIL, 1965). Já existem resoluções mais recentes ao Decreto original. Atualmente, encontra-se também em vigor no país a Portaria nº11, de 15/05/87 (BRASIL, 1987) da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária – MS; a Portaria nº 685, de 27/08/98 (BRASIL, 1998) da Secretaria de Vigilância em Saúde – MS, que abrange o MERCOSUL e a Instrução Normativa nº42, de 20/12/99 (BRASIL, 1999) do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). No quadro 1, são descritas as concentrações máximas permitidas por estas legislações para alguns metais.

Quadro 1. Concentração máxima permitida pela legislação brasileira para alguns metais em alimentos.

Elementos	Concentração Máxima Permitida ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	
Cu ^a	30,0	Outros alimentos
Cr ^{a, b}	0,1	Qualquer alimento
Ni ^a	5,0	Outros alimentos
Se ^a	0,30	Alimentos sólidos
Zn ^a	50,0	Outros alimentos
Hg ^{a, c, d}	0,5	Peixes e produtos da pesca (exceto predadores)
Hg ^{c, d}	1,0	Peixes predadores

^a Decreto nº 55.871/65 (BRASIL, 1965);

^b Portaria nº 11/87 (BRASIL, 1987);

^c Portaria nº 685/98 (BRASIL, 1998);

^d Instrução Normativa nº 42/99 (BRASIL, 1999).

2.6 METAIS PESADOS NO ECOSISTEMA AQUÁTICO DA BAÍA DE SEPETIBA

Metais pesados encontrados nos ecossistemas costeiros são classificados de acordo com sua origem em: litogênicos, relativos à natureza das rochas e antropogênicos, introduzidos por atividades humanas (COIMBRA, 2003). Na região Baía de Sepetiba elevadas concentrações de metais são observadas nos compartimentos bióticos e abióticos, como resultado das atividades industriais instaladas na área drenante à baía (SEMADS, 2001a; MOLISANI et al., 2004).

A contaminação das extensas áreas de manguezais da Baía de Sepetiba por metais pesados tem sido relatada (COIMBRA, 2003) e, uma vez que a maior parte da pesca depende dos manguezais (como local de desova, berçário, proteção contra predadores e área de alimentação para muitos organismos aquáticos), a contaminação destes ecossistemas e, conseqüentemente, do pescado, são de grande preocupação ambiental e de saúde pública (MOLISANI et al., 2004).

A utilização de organismos aquáticos da Baía de Sepetiba para alimentação humana foi demonstrada por Lacerda (1983), Pfeiffer et al. (1985) e Penna Franca et al. (1984) como sendo uma das principais vias de acesso dos metais pesados presentes nas águas desta baía às populações consumidoras.

Nas últimas décadas alguns autores procuraram determinar os teores de metais em pescados (algas, moluscos, crustáceos e ostras) desta região (PFEIFFER et al., 1985; LIMA et al., 1986; CARVALHO et al., 1991; CARVALHO et al., 1993;

KAREZ et al., 1994; ARAÚJO et al., 1998; KEHRIG; MALM; MOREIRA, 1998; MARINS, 1998; AMADO FILHO et al., 1999; MÁRSICO et al., 1999; LIMA JÚNIOR et al., 2002; SEMADS, 2001a; REBELO; AMARAL e PFEIFFER, 2003; AMARAL et al., 2005). E, freqüentemente, os teores de metais observados estão acima dos limites permitidos pela legislação brasileira para metais em alimentos.

Nos verões de 1983 e 1982, Pfeiffer et al. (1985) pesquisaram os metais Cu, Cr, Cd, Zn, Mn e Pb em peixes, moluscos e crustáceos da Baía de Sepetiba por análise de absorção atômica. Em todos os organismos analisados os valores de Cr encontravam-se acima da concentração máxima permitida pela legislação brasileira para contaminantes inorgânicos em alimentos (BRASIL, 1965). Zn e Cd somente superaram a concentração estabelecida por esta legislação em ostras. Cu, Pb e Mn apresentaram concentrações semelhantes às encontradas em organismos de áreas não impactadas.

Carvalho et al. (1991) realizaram um inquérito sobre a contaminação de organismos bentônicos da Baía de Sepetiba por metais pesados. As concentrações dos metais variaram principalmente em função do local de captura e das espécies estudadas. As maiores concentrações de Zn e Cd foram detectadas em organismos coletados próximos a região industrializada da baía (Norte-Leste), e os valores mais elevados de Cu foram encontrados em áreas que recebiam resíduos humanos. A maior concentração de metais ocorreu em cracas e ostras.

Alguns anos depois, estes mesmos autores compararam a concentração de metais pesados (Zn, Cu, Mn, Cd, Pb, Ni) entre organismos bentônicos da Baía de Sepetiba e de Angra dos Reis, ecossistema próximo e bem menos impactado que a baía (CARVALHO et al., 1993). Os metais foram medidos por espectrofotometria de absorção atômica. Os organismos da Baía de Sepetiba apresentaram elevadas concentrações de Zn e Cd, corroborando com a afirmativa de contaminação industrial da área.

Kehrig; Malm e Moreira (1998) analisaram através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor a frio, a contaminação por mercúrio em peixes da espécie *Micropogonias furnieri* em quatro áreas costeiras do Brasil, incluindo a Baía de Sepetiba e, Marins (1998) utilizando a mesma técnica citada acima, estudou o teor de Hg em diferentes espécies de peixes da Baía de Sepetiba. Esses autores detectaram teores de Hg abaixo da concentração máxima admissível pela legislação brasileira.

Músculo, gônadas e fígado de peixes capturados na Baía de Sepetiba e na Baía de Ilha Grande (baía próxima a Baía de Sepetiba e considerada uma área ainda preservada), foram analisados para avaliar os níveis de metais pesados (Cd, Fe, Zn, Pb, Ni, Cu e Cr) por Lima Júnior et al. (2002), através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica. As espécies analisadas foram (*Mugil lisa* - tainha, *Cynoscion leiarchus* - pescada, *Micropogonias furnieri* - corvina *Genidens genidens* - bagre). Os resultados mostraram que na Baía de Sepetiba, os teores de Cr ultrapassaram a CMP para consumo humano na musculatura, seguido pelo teor de Zn.

Rebello; Amaral e Pfeiffer (2003), utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, detectaram altos níveis médios de Zn e Cd em tecido mole de ostras da espécie *Crassostrea rhizophorae* coletadas na Baía de Sepetiba, relatando a importância destes animais como sentinelas da poluição na região.

Amaral et al.(2005) estudaram a acumulação e a depuração de Zn e Cd em ostras *Crassostrea rhizophorae*. Após três meses de exposição, ostras obtidas de local considerado não poluído e transplantadas para a Baía de Sepetiba (região considerada poluída por estes metais) quadruplicaram o teor de Zn. As concentrações de Cd tiveram uma pequena, mas significativa diminuição durante o mesmo período. Ostras transplantadas para o local não poluído mostraram o triplo de depuração do teor de Zn, enquanto que o valor de Cd não teve qualquer variação significativa.

Segundo Lacerda e Molisani (2006), as concentrações de zinco nos moluscos bivalves oriundos da Baía de Sepetiba vêm aumentando continuamente ao longo do tempo. Estes autores afirmam ainda que o fechamento da Cia. Ingá resultou em uma diminuição drástica na emissão e concentração de Cd, e não teve maiores efeitos sobre as concentrações de Zn nas águas de Sepetiba. A crescente industrialização e urbanização da área tem aparentemente mantido elevada a poluição por Zn.

2.7 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE PESCADO

Dentre os métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de metais em amostras biológicas destacam-se: a Espectrometria de Absorção Atômica

por Vapor Frio (“Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry” - CVAAS), espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (“Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry” - GFAAS), Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (“Flame Atomic Absorption Spectrophotometry” - FLAAS), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (“Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry” - ICPAES), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (“Inductively Coupled Plasma-Atomic Mass Spectrometry” - ICPMS), Fluorescência de Raio X (XRF), entre outros.

Neste estudo, para a determinação do Hg nas amostras de pescado foi utilizada a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica por arraste de Vapor Frio (EAA-VF). Esta técnica de vapor frio acoplada a um espectrômetro de absorção atômica é o método analítico mais usual para a determinação de mercúrio em amostras biológicas, e também é o recomendado oficialmente (HERBER; STOEPLER, 1994; MICARONI; BUENO e JARDIM, 2000).

A EAA-VF destaca-se entre os métodos analíticos utilizados para detectar a presença mercúrio devido à facilidade de operação, boa sensibilidade e baixo custo, quando comparada a outras técnicas (CHILOV, 1975* apud YALLOUZ; CAMPOS e LOUZADA, 2001).

Para a determinação dos outros metais (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Se) foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total utilizando Radiação Síncrotron (“Total Reflection X-Ray Fluorescence using Synchrotron Radiation” – SR-TXRF).

A análise por Fluorescência de Raios-X (“X-Ray Fluorescence” – XRF) é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (números de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada (NASCIMENTO FILHO, 1999). Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa, podem ser utilizados na excitação dos elementos, os quais, por sua vez, emitirão linhas espectrais com energias características e cujas intensidades estão relacionadas com sua concentração na amostra. Assim, de modo resumido, a análise por XRF consiste em três fases: (1) excitação dos elementos que constituem

* CHILOV, S. Determination of small amounts of mercury. *Talanta*, v.22, p.205-232, 1975.

a amostra, (2) dispersão dos raios X característicos emitidos pelos elementos excitados e (3) detecção e medida destes raios X (MORAES, 2004).

A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (“Total Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF) é uma metodologia analítica baseada na XRF. A TXRF é utilizada para medidas onde há necessidade de melhores níveis de detecção. Nessa técnica analítica, a incidência da radiação é efetuada em um ângulo que permite níveis de detecção da ordem de partes por bilhão (ppb) ou nanogramas.

A Radiação Síncrotron (“Synchrotron Radiation” - SR) tem sido utilizada com grande sucesso em técnicas de TXRF para análise de pequenas quantidades de elementos em aplicações biológicas (YUYING et al., 2001; CARVALHO et al., 2007). Esta radiação eletromagnética oferece características peculiares em detrimento das fontes convencionais de raios X, sendo um modo ideal de excitação para a fluorescência de raios X. Esta radiação proporciona um brilho excepcional, polarização linear e colimação natural, portanto, sua combinação com a TXRF é perfeita

A SR-TXRF vem sendo utilizada para determinação de elementos traço em diversas áreas da ciência e da tecnologia (SIMABUCO, 2000). Possui características importantes como: detecção simultânea de vários elementos, baixo limite de detecção, pouco tempo de medição e utilização de diminutas quantidades de amostra, da ordem de μL em amostras líquidas (MISTRA e SINGH MUDHER, 2002). Se a amostra for sólida, como no caso do presente estudo, para que seja realizada a SR-TXRF, deve ser feita a digestão química, necessitando de quantidades de amostra da ordem de mg para a digestão.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Amostras

Em janeiro de 2008, foram obtidos da Baía de Sepetiba, dezenas de exemplares de peixe da espécie *Micropogonias furnieri* e da espécie *Cynoscion acoupa* e dezenas de exemplares de moluscos bivalves filtradores da espécie *Crassostrea brasiliana*. Os exemplares foram comprados imediatamente após a captura, feita pelos pescadores do Galpão de Pesca Valdomiro Joaquim Coelho, situado na Ilha da Madeira. A captura foi realizada no entorno da Ilha da Madeira, a aproximadamente $22^{\circ} 54' S$ e $43^{\circ} 51' W$, na região do Saco de Coroa Grande (Itaguaí/RJ), no litoral Norte da Baía de Sepetiba (Figura 3).

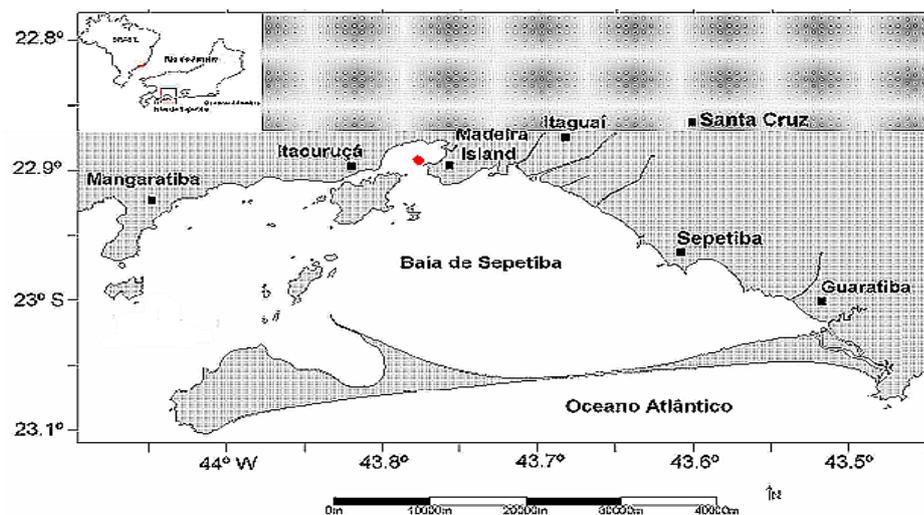


Figura 3. Baía de Sepetiba, RJ. ● Local de obtenção das amostras.
Fonte: Paraquetti et al.(2007), com modificações.

Após a obtenção, os exemplares foram imediatamente acondicionados em recipientes isotérmicos com gelo e encaminhados ao Laboratório de Controle Físico Químico de Alimentos da Faculdade de Veterinária da Universidade Federal Fluminense (UFF) para o preparo das amostras. Inicialmente, todos exemplares inteiros foram pesados e mensurados com auxílio de régua. Após esta etapa, foi realizada cuidadosa dissecação do fígado, intestino, gônadas, rins, brânquias e de parte do tecido muscular esquelético (da região dorso lateral esquerda) dos peixes. Dos moluscos bivalves foi dissecado todo o tecido mole (porção comestível). De cada exemplar de *M. furnieri* (corvina) e de *C. acoupa* (pescada amarela), foram analisadas amostras de tecido muscular esquelético (musculatura), fígado, intestino, gônadas, rins e brânquias. E de cada exemplar de *C. brasiliiana* (ostra), foi analisada amostra do tecido mole. Todas as amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno identificados e estocadas em freezer comercial a -25°C até o momento das análises.

3.1.2 Reagentes analíticos

- a) Ácido nítrico PA (QM);
- b) Ácido sulfúrico PA (Merck);
- c) Ácido clorídrico PA (Vetec);
- d) Pentóxido de Vanádio (Reagen);
- e) Cloreto estanhoso (Merck).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo das vidrarias

Toda vidraria utilizada nas análises dos metais, foi previamente lavada com água destilada e deixada de molho em solução de ácido nítrico a 10% por 48 horas. Após o molho, foram rinsadas com água destilada e água ultra purificada e colocadas em estufa a 80°C para secagem.

3.2.2 Determinação do teor de Hg total

A determinação do teor de mercúrio total (Hg total) nas amostras foi fundamentada na técnica descrita por Deitz, Sell e Bristol (1973), com algumas modificações. Esta técnica baseia-se na EAA-VF. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle Físico Químico de Alimentos da Faculdade de Veterinária da UFF, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. Os resultados foram obtidos em microgramas de Hg total por grama de amostra ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

A quantificação do teor de Hg total pela técnica de EAA-VF requer um processo prévio de digestão ácida da amostra, para destruição de toda matéria orgânica e assim passagem dos compostos de mercúrio ali presentes, da forma orgânica para inorgânica.

3.2.2.1 Digestão ácida das amostras para análise por EAA-VF

Para proceder à digestão foram colocados dois gramas de cada amostra previamente homogeneizada em tubos de vidro, onde foram adicionados 15 mL de HNO_3 (65% PA) e 0,040g do catalisador V_2O_5 (pentóxido de vanádio), esta mistura foi aquecida em bloco digestor (Endolab modelo 046-8/50) a temperatura de 140°C durante 25 minutos. Após esta primeira etapa, os tubos foram deixados em repouso por 10 minutos à temperatura ambiente para resfriamento. Posteriormente, foram adicionados 30 mL de H_2SO_4 (97% PA) e realizou-se novo aquecimento à mesma temperatura por 20 minutos. Feito isso, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente por 10 minutos e foram adicionados 10 mL de água destilada, reaquentando a mistura por mais 25 minutos a 140°C . Para finalizar a digestão, os tubos foram novamente resfriados por 10 minutos à temperatura ambiente e completou-se o volume com água destilada até 100 mL, mantendo sob aquecimento a 100°C por 20 minutos.

Durante esta etapa de digestão ácida os tubos foram constantemente agitados, para facilitar a eliminação dos vapores avermelhados de óxido de nitrogênio, que possuem comprimento de onda semelhante ao do mercúrio, podendo interferir na etapa de leitura do resultado final. Todo o procedimento de digestão foi realizado em capela de exaustão de gases.

3.2.2.2 Quantificação do teor de Hg total

Utilizou-se o analisador Bacharach Coleman modelo MAS-50B, baseado na técnica de EAA-VF (Figuras 4 e 5). O conteúdo de cada tubo de digestão, contendo a amostra digerida, foi colocado em um frasco do próprio analisador, onde se adicionou rapidamente, com auxílio de uma seringa plástica, 10 mL de uma solução de SnCl_2 (cloreto de estanho) 10% (m/v), que atua com um forte redutor, transformando todo o mercúrio presente na amostra em mercúrio elementar (Hg^0), que é carregado por sistema de ar fechado para a célula de absorção do analisador. O mercúrio na forma atômica absorve radiação de comprimento de onda de 253,7 nm, que é emitida pela fonte de luz do analisador. O nível de absorbância indicado no aparelho é proporcional a concentração de mercúrio total da solução.

Apesar de terem sido utilizados reagentes de grau analítico, com objetivo de avaliar a possibilidade de contaminação dos reagentes por Hg e fornecer maior confiabilidade aos resultados, foram realizadas análises em extratos de controle (reagentes sem amostra). As análises foram realizadas em duplicata. O limite mínimo de detecção do Bacharach Coleman modelo MAS-50B é de $0,01 \mu\text{g}$ e o limite máximo é de $9,0 \mu\text{g}$ de Hg.



Figura 4. Analisador Bacharach Coleman modelo MAS-50B.



Figura 5. Detalhe da escala do aparelho, onde é realizada a leitura do teor de Hg total em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

3.2.2.3 Validação do método de determinação de Hg

A verificação da exatidão do método analítico foi realizada analisando-se materiais de referência certificados, NIST 1577b - “Bovine liver” fornecido pelo “National Institute for Science and Technology” (NIST) e IAEA 336 - “Lichen”, fornecido pelo “Internacional Atomic Energy Agency” (IAEA), utilizando a metodologia empregada na análise das amostras. A porcentagem média de recuperação do Hg total nas amostras certificadas foi de 87%, mostrando não haver diferença significativa entre os valores certificados e medidos para Hg total neste estudo.

3.2.3 Determinação dos teores de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Se

As análises dos metais Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Se, foram realizadas de acordo com a técnica de SR-TXRF. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas, São Paulo, Brasil. Neste laboratório existe uma linha instrumental dedicada à Fluorescência de Raios X, onde podem ser realizados projetos de pesquisa previamente aprovados para determinação de elementos traço em diversos tipos de amostras.

3.2.3.1 Preparo das amostras para análise por SR-TXRF

As amostras foram preparadas no Laboratório de Controle Físico Químico de Alimentos da Faculdade de Veterinária da UFF. Primeiramente, as amostras foram secas em estufa (Fanem retilínea modelo 002/1) a 60°C por 24h e trituradas com auxílio de grau e pistilo, sendo em seguida submetidas à digestão química, transferindo-se 100mg de amostra para tubos de polietileno onde foram adicionados 2 mL de HNO₃ (65% PA). Estes tubos foram mantidos a 60°C em estufa durante 8h.

Após a digestão, 500 µL foram transferidos para “ependorfs” onde se adicionou 50 µL de uma solução contendo uma concentração conhecida do elemento gálio (Ga) (102,5 µg.mL⁻¹). O Ga foi utilizado como padrão interno de referência para as medidas por SR-TXRF.

Após homogeneização dos “ependorfs”, uma pequena alíquota de 5 μ L foi pipetada sobre um suporte refletor de acrílico, livre de impureza e quimicamente inerte (Figura 6). Esta alíquota foi seca sob luz infravermelha, produzindo uma fina película sobre a superfície do suporte, com cerca de 5 mm de diâmetro.

As amostras foram analisadas em triplicata. Também foram realizadas análises em extratos de controle (reagentes sem amostras) para avaliar possíveis contaminações por metais nos reagentes utilizados.

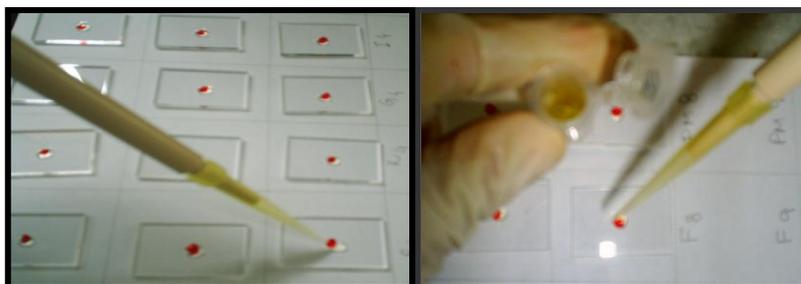


Figura 6. Alíquota de 5 μ L da amostras sendo pipetada sobre o suporte refletor para análise.

3.2.3.2 Instrumentação

As análises por SR-TXRF foram realizadas na linha de XRF do LNLS (Figura 7).



Figura 7. Vista externa da cabana experimental e do painel de comando da linha de XRF do LNLS, Campinas/SP. No interior da cabana encontra-se o sistema de excitação/detecção por SR-TXRF.

Foi utilizado um feixe policromático de irradiação de energia máxima igual a 20 KeV para excitação. A detecção de raios X foi realizada por um detector de Si (Li) com resolução de 140 eV em 5,9 KeV (Figura 8 e 9).

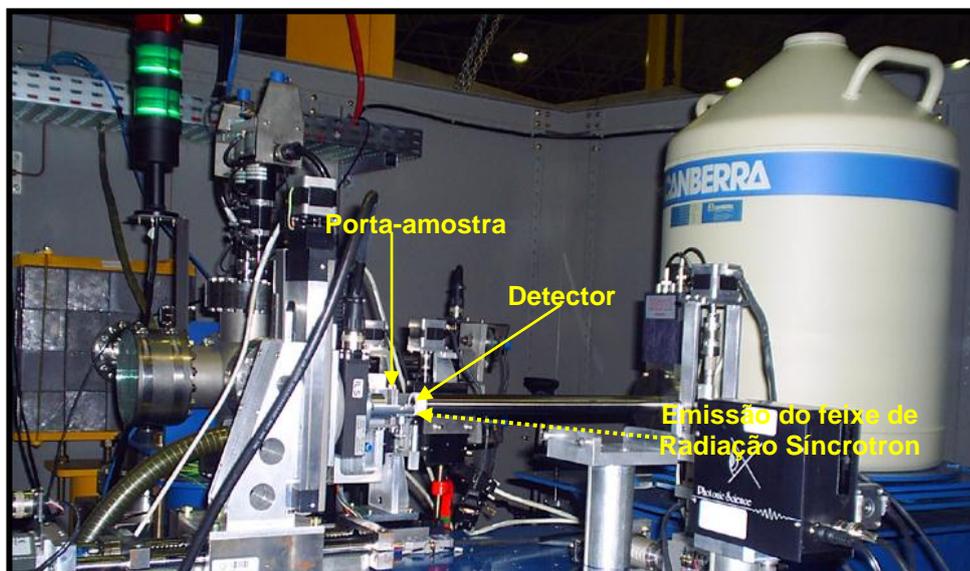


Figura 8. Foto do sistema de excitação/detecção por SR-TXRF da linha de XRF do LNILS, Campinas/SP.

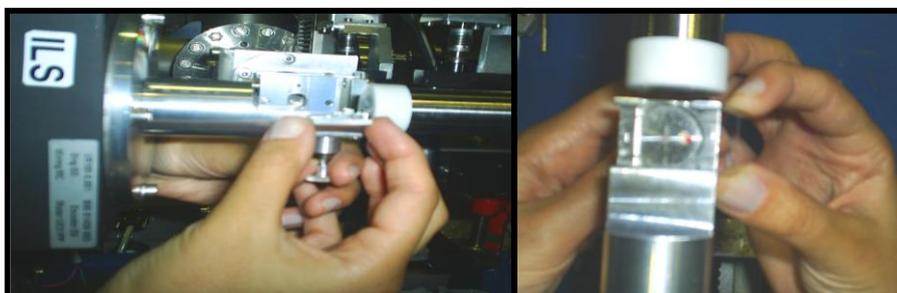


Figura 9. Destaque horizontal e vertical do posicionamento do suporte refletor no porta-amostra do sistema de excitação/detecção por SR-TXRF do LNILS, Campinas/SP.

Todas as amostras e padrões foram excitados durante 150 segundos. Os espectros de raios X obtidos foram analisados na ordem de obtenção das intensidades dos raios X, através do “software” Sistema de Análise Quantitativa de Raios X (“Quantitative X-Ray Analysis System” - QXAS) (QXAS, 1970), distribuído pela IAEA.

As figuras 10, 11 e 12 ilustram os espectros característicos obtidos nas amostras de fígado, brânquias e ostras, respectivamente.

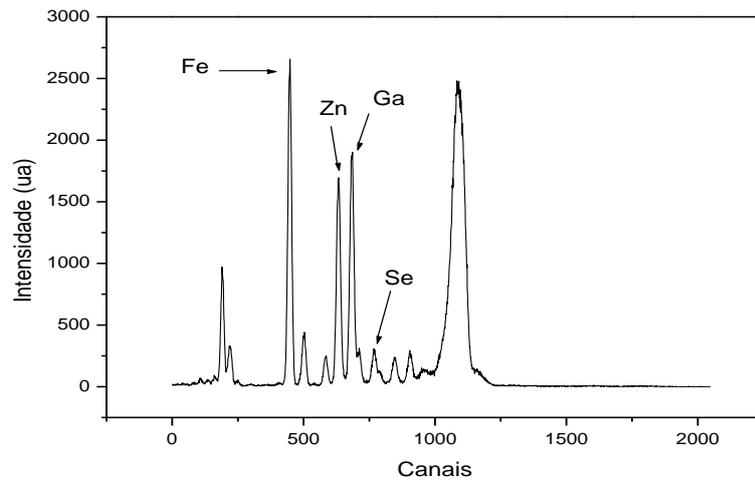


Figura 10. Espectro obtido por TXRF, de uma amostra de fígado de peixe.

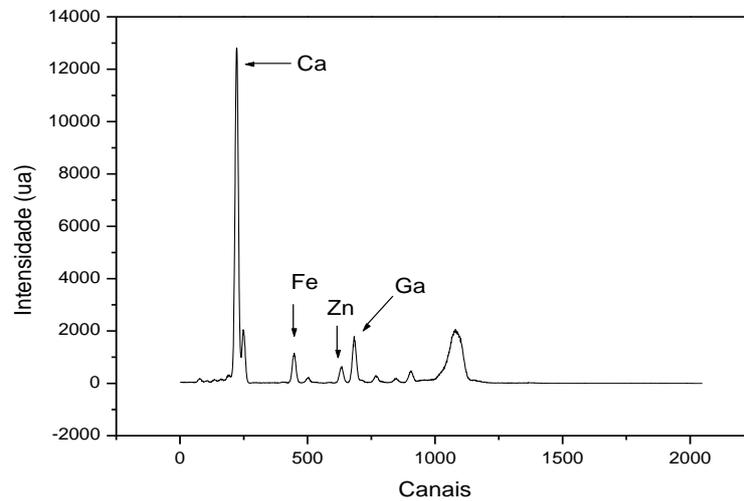


Figura 11. Espectro obtido por TXRF, de uma amostra de brânquia de peixe.

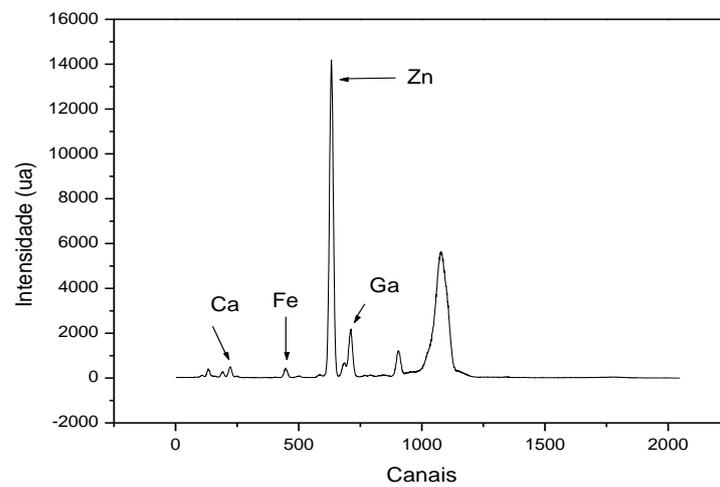


Figura 12. Espectro obtido por TXRF, de uma amostra de ostra.

3.2.3.3 Análise quantitativa por TXRF

Como na análise por TXRF a amostra é considerada um filme fino, podem-se desprezar os efeitos de absorção da radiação, sendo assim, não é necessário a correção do efeito matriz, pois esse efeito não ocorre.

Na TXRF a quantificação é geralmente realizada pelo método da adição do padrão interno (KLOCKENKÄMPER; VON BOHLEN, 2001). Este método é baseado na adição de um elemento que não está presente na amostra, como o Ga. Sendo assim, a concentração dos elementos contidos nas amostras é determinada pela simples relação entre a intensidade da radiação fluorescente emitida por um determinado elemento i e a sensibilidade do sistema, descrita pela equação 1.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (1)$$

Onde: I_i representa a intensidade (cps) de fluorescência do elemento i ; C_i é a concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) do elemento i na amostra e S_i é a sensibilidade ($\text{cps}\cdot\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) para este elemento.

A amostra depositada no suporte refletor, que está na forma de um filme fino, não possui uma geometria regular e, por consequência, as intensidades dos os raios X dependem da posição deste filme. Este efeito de geometria pode ser corrigido com o cálculo da intensidade relativa para cada elemento em relação a o padrão interno adicionado em cada amostra e padrão (equação 2).

$$I_i/I_{Ga} = S_i/S_{Ga} \cdot C_i/C_{Ga} \text{ ou } I_i/I_{Ga} \cdot C_{Ga} = S_i/S_{Ga} \cdot C_i \quad (2)$$

Onde:

$$R_i = I_i/I_{Ga} \cdot C_{Ga} \text{ e } S_i = S_i/S_{Ga}$$

Onde: I_{Ga} e C_{Ga} representam a intensidade fluorescente (cps) e a concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) do padrão interno na amostra; S_{Ga} a sensibilidades para o padrão interno ($\text{cps} \cdot \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), R_i a intensidade relativa para o elemento i e S_i a sensibilidade relativa para o elemento i (adimensional).

Substituindo os dados da equação 1 pelos obtidos na equação 2 obtêm-se a equação 3, utilizada na análise quantitativa por TXRF.

$$R_i = S_i \cdot C_i \quad (3)$$

3.2.3.4 Sensibilidade relativa

Para calcular a sensibilidade relativa, foram realizadas medidas em uma solução padrão multielementar (Merck®) preparada em seis diferentes concentrações, adicionando-se Ga como padrão interno (Tabela 1).

Tabela 1. Concentração dos elementos na solução padrão multielementar para linha K.

Elementos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	1K	2K	3K	4K	5K	6K
Al	50	40,9	36,36	31,82	27,27	22,73
K	100	81,82	72,73	63,64	54,54	45,45
Ca	10	8,2	7,27	6,36	5,45	4,5
Cr	50	40,9	36,36	31,82	27,27	22,73
Mn	10	8,2	7,27	6,36	5,45	4,5
Fe	10	8,2	7,27	6,36	5,45	4,5
Co	10	8,2	7,27	6,36	5,45	4,5
Ni	50	40,9	36,36	31,82	27,27	22,73
Cu	10	8,2	7,27	6,36	5,45	4,5
Zn	10	8,2	7,27	6,36	5,45	4,5
Sr	10	8,2	7,27	6,36	5,45	4,5
Mo	50	40,9	36,36	31,82	27,27	22,73

3.2.3.5 Validação das análises por SR-TXRF

A precisão das medições foi verificada pela determinação da concentração elementar de uma solução padrão de referência multielementar SRM -1577b “Bovine liver”, certificada pelo NIST. Na tabela 2 encontram-se as concentrações certificadas e os valores médios determinados por SR-TXRF em três medidas.

Tabela 2. Comparação dos valores certificados e medidos do padrão SRM -1577b “Bovine liver” (NIST).

Elementos	Concentração Certificada ($\mu\text{g.g}^{-1}$) Média \pm Desvio Padrão	Concentração medida ($\mu\text{g.g}^{-1}$) Média \pm Desvio Padrão	Diferença Percentual (%)
P	11000 \pm 300	9130 \pm 40	17%
S	7850 \pm 60	6235 \pm 25	20,57%
Cl	2780 \pm 60	580 \pm 10	79,14%
K	9940 \pm 20	8620 \pm 20	13,28%
Ca	116 \pm 4	115 \pm 6	0,86%
Mn	10,5 \pm 1,7	7,7 \pm 0,2	26,6%
Fe	184 \pm 15	170 \pm 1	7,60%
Cu	160 \pm 8	135 \pm 0	15,62
Zn	127 \pm 16	113 \pm 0	11,02%
Rb	13,7 \pm 1,1	15 \pm 1	9,49%

3.2.3.6 Conversão dos resultados obtidos por TXRF de peso seco para peso úmido

Os resultados das concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Se através da técnica de TXRF foram obtidos em peso seco e posteriormente foram convertidos em peso úmido, através da determinação do percentual de água perdido durante a secagem das amostras.

Os cálculos das concentrações de metais em unidade de peso úmido foram feitos para facilitar a comparação com os limites máximos de metais estabelecidos pelas legislações brasileiras para alimentos de consumo humano, que são expressos em peso fresco.

3.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

O tratamento estatístico dos resultados foi realizado através de:

- a) Análise descritiva simples;
- b) Teste de comparação entre médias (“Tukey’s Studentized Range”), para verificar as diferenças estatísticas significativas entre as concentrações médias dos metais nos diferentes órgãos e tecidos dos peixes da família Sciaenidae;
- c) Coeficiente de correlação de Pearson, para correlacionar o tamanho (peso/comprimento) das duas espécies de peixes analisadas (*M. furnieri* e *C. acoupa*) com a concentração dos metais nas diferentes porções;

d) Análise de variância, para realizar a comparação entre a concentração dos metais na musculatura dos peixes da família Sciaenidae e no tecido mole das ostras da espécie *C. brasiliiana*.

Para tais análises, utilizou-se o programa estatístico SAS (“Statistical Analysis System”) (SAS Institute, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se e Hg obtidos nas amostras de peixes e ostras serão apresentados abaixo com auxílio de tabelas. Ao total foram analisados seis exemplares de peixes da espécie *Micropogonias furnieri* (corvina), quatro da espécie *Cynoscion acoupa* (pescada amarela) e 12 moluscos bivalves (ostras) da espécie *Crassostrea brasiliiana*. As duas espécies de peixes estudadas possuem o hábito alimentar carnívoro, são de grande importância comercial e pertencem à família Sciaenidae.

Nos exemplares de *M. furnieri* estudados o comprimento variou de 41 a 51 cm ($44,62 \pm 3,57$) e, o peso individual, de 1,00 a 1,91 Kg ($1,30 \pm 0,34$). Nos exemplares de e *C. acoupa* o comprimento variou de 39 a 50,80 cm ($44,43 \pm 4,95$) e, o peso individual, de 1,08 a 2,10 Kg ($1,43 \pm 0,46$). Das ostras, como dado biométrico, foi obtido o peso do tecido mole de cada exemplar, que variou de 2,17 a 4,88 g ($3,14 \pm 0,81$).

Os resultados das concentrações de metais obtidos nos exemplares de peixes analisados serão apresentados primeiramente em conjunto, considerando que esses pertencem à mesma família, e a seguir, separadamente por espécie.

Na tabela 3 são apresentadas as concentrações médias dos metais, desvio padrão e valores mínimos e máximos, obtidos nos diferentes órgãos e no tecido muscular dos peixes sendo apresentados como a família Sciaenidae.

Nas tabelas 4 e 5 são apresentadas estas mesmas variáveis, porém separadamente para as espécies *M. furnieri* e *C. acoupa*, respectivamente. Na tabela 6 são apresentadas as concentrações individuais destes metais obtidas nos exemplares de ostras da espécie *C. brasiliiana*, juntamente como o valor médio e o desvio padrão.

Tabela 3. Concentrações médias e desvio padrão dos metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido) no tecido muscular esquelético e em diferentes órgãos de peixes da família Sciaenidae (*M. furnieri* e *C. acoupa*), capturados na Baía de Sepetiba (RJ).

Família Sciaenidae		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Hg
Músculo	Média	0,50 ^b	0,27 ^c	6,12 ^d	0,02 ^a	0,18 ^b	6,74 ^b	1,78 ^b	0,022 ^{a, b}
	± DP	± 0,13	± 0,30	± 1,54	± 0,05	± 0,15	± 1,79	± 0,44	± 0,014
	(Mín-Máx)	(0,36–0,82)	(0,07–1,08)	(3,38–7,78)	(0–0,16)	(0,04–0,50)	(3,35–8,98)	(0,85–2,36)	(0,008–0,053)
Fígado	Média	0,95 ^{a, b}	0,85 ^{a, b}	167,59 ^a	0,09 ^a	10,27 ^a	38,53 ^a	11,95 ^a	0,031 ^{a, b}
	± DP	± 0,73	± 0,59	± 181,19	± 0,15	± 3,35	± 25,32	± 8,94	± 0,015
	(Mín-Máx)	(0,45–2,90)	(0,22–1,78)	(23,77–636,23)	(0–0,38)	(0,47–36,24)	(9,37–73,78)	(1,39–21,32)	(0,013–0,050)
Intestino	Média	0,48 ^b	0,90 ^{a, b}	21,75 ^c	0,08 ^a	0,95 ^{a, b}	19,65 ^a	0,06 ^c	0,030 ^{a, b}
	± DP	± 0,18	± 0,70	± 9,65	± 0,09	± 0,81	± 7,04	± 0,02	± 0,012
	(Mín-Máx)	(0,23–0,87)	(0,28–2,53)	(11,63–39,84)	(0,01–0,22)	(0,38–3,20)	(11,44–30,62)	(0,04–0,10)	(0,01–0,045)
Gônadas	Média	0,79 ^{a, b}	0,52 ^{b, c}	41,46 ^{b, c}	0,22 ^a	0,85 ^b	110,82 ^a	0,88 ^b	0,016 ^{a, b}
	± DP	± 0,29	± 0,27	± 44,07	± 0,33	± 0,78	± 122,91	± 0,44	± 0,006
	(Mín-Máx)	(0,36–1,30)	(0,20–0,95)	(9,44–147,70)	(0–1,03)	(0,01–2,53)	(4,14–312,30)	(0,44–1,77)	(0,01–0,025)
Rins	Média	0,86 ^{a, b}	1,53 ^{a, b}	91,80 ^a	0,12 ^a	10,43 ^a	36,60 ^a	12,42 ^a	0,048 ^a
	± DP	± 0,52	± 1,17	± 52,51	± 0,12	± 11,08	± 21,32	± 10,43	± 0,066
	(Mín-Máx)	(0,37–1,86)	(0,26–3,66)	(49,49–199,54)	(0–0,32)	(0,30–27,85)	(9,77–66,63)	(2,38–34,48)	(0,002–0,2)
Brânquias	Média	1,14 ^a	2,82 ^a	69,76 ^{a, b}	0,32 ^a	1,26 ^{a, b}	28,02 ^a	7,03 ^a	0,004 ^b
	± DP	± 0,83	± 2,45	± 26,14	± 0,39	± 1,78	± 5,43	± 4,54	± 0,005
	(Mín-Máx)	(0,26–3,17)	(0,53–6,43)	(35,85–112,57)	(0,02–1,16)	(0,08–6,11)	(20,41–38,67)	(2,38–14,52)	(0–0,010)

DP=desvio padrão; Mín= valor mínimo; Máx=valor máximo.

Para cada metal pesado, as diferentes letras sobrescritas na mesma coluna indicam que as diferenças entre as médias são significativas. Teste estatístico de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 4. Concentrações médias, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo dos metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido) no tecido muscular esquelético e em diferentes órgãos de *Micropogonias furnieri* (corvina), capturadas na Baía de Sepetiba (RJ).

<i>M. furnieri</i>		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Hg
Músculo	Média \pm DP	0,52 \pm 0,15	0,34 \pm 0,38	7,11 \pm 0,83	0,03 \pm 0,06	0,20 \pm 0,17	6,29 \pm 2,03	1,94 \pm 0,17	0,027 \pm 0,014
	Mín-Máx	0,38–0,82	0,07–1,08	5,61–7,78	0,00–0,16	0,04–0,50	3,35–8,62	1,66–2,10	0,010–0,053
Fígado	Média \pm DP	1,21 \pm 0,87	1,10 \pm 0,64	256,13 \pm 188,31	0,14 \pm 0,19	16,55 \pm 14,23	55,24 \pm 17,56	18,72 \pm 2,53	0,035 \pm 0,014
	Mín-Máx	0,45–2,90	0,22–1,78	131,24–636,23	0,00–0,38	3,54–36,24	25,16–73,78	14,44–21,32	0,015–0,050
Intestino	Média \pm DP	0,45 \pm 0,23	1,09 \pm 0,84	26,35 \pm 9,97	0,05 \pm 0,06	1,09 \pm 1,06	15,94 \pm 4,20	0,07 \pm 0,02	0,034 \pm 0,013
	Mín-Máx	0,23–0,87	0,28–2,53	16,19–39,84	0,01–0,17	0,38–3,20	11,44–22,60	0,04–0,01	0,010–0,045
Gônadas	Média \pm DP	0,93 \pm 0,26	0,66 \pm 0,27	61,61 \pm 47,70	0,32 \pm 0,40	1,27 \pm 0,71	176,03 \pm 119,99	1,04 \pm 0,50	0,018 \pm 0,007
	Mín-Máx	0,49–1,30	0,36–0,95	20,09–147,70	0,00–1,03	0,70–2,53	38,85–312,30	0,44–1,77	0,010–0,025
Rins	Média \pm DP	0,96 \pm 0,63	2,27 \pm 0,87	112,98 \pm 59,51	0,14 \pm 0,11	17,09 \pm 9,39	47,76 \pm 19,64	18,62 \pm 8,95	0,073 \pm 0,077
	Mín-Máx	0,37–1,86	1,49–3,66	54,54–199,54	0,00–0,32	1,13–27,85	18,54–66,63	8,61–34,48	0,002–0,200
Brânquias	Média \pm DP	1,31 \pm 1,04	4,23 \pm 2,20	88,13 \pm 14,34	0,45 \pm 0,47	1,50 \pm 2,29	27,29 \pm 4,30	9,96 \pm 3,36	0,005 \pm 0,005
	Mín-Máx	0,26–3,17	0,83–6,43	69,88–112,57	0,03–1,16	0,08–6,11	22,65–33,68	5,33–14,52	0,000–0,010

DP=desvio padrão; Mín= valor mínimo; Máx=valor máximo

Tabela 5. Concentrações médias, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo dos metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido) no tecido muscular esquelético e em diferentes órgãos de *Cynoscion acoupa* (pescada amarela), capturadas na Baía de Sepetiba (RJ).

<i>C. acoupa</i>		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Hg
Músculo	Média \pm DP	0,46 \pm 0,08	0,16 \pm 0,04	4,64 \pm 1,06	0,01 \pm 0,02	0,16 \pm 0,15	7,43 \pm 1,31	1,56 \pm 0,65	0,015 \pm 0,010
	Mín-Máx	0,36–0,56	0,12–0,21	3,38–5,97	0,00–0,05	0,04–0,38	6,07–8,98	0,85–2,36	0,008–0,029
Fígado	Média \pm DP	0,58 \pm 0,15	0,46 \pm 0,16	34,79 \pm 13,99	0,03 \pm 0,04	0,86 \pm 0,59	13,48 \pm 3,80	1,81 \pm 0,73	0,024 \pm 0,015
	Mín-Máx	0,45–0,79	0,24–0,59	23,77–54,61	0,00–0,09	0,47–1,75	9,37–18,09	1,39–2,90	0,013–0,045
Intestino	Média \pm DP	0,53 \pm 0,023	0,61 \pm 0,35	14,86 \pm 3,78	0,13 \pm 0,10	0,74 \pm 0,00	25,21 \pm 7,11	0,05 \pm 0,01	0,024 \pm 0,008
	Mín-Máx	0,51–0,56	0,40–1,12	11,63–19,56	0,03–0,22	0,74–0,75	15,56–30,62	0,04–0,06	0,020–0,036
Gônadas	Média \pm DP	0,58 \pm 0,18	0,31 \pm 0,09	11,24 \pm 1,82	0,07 \pm 0,08	0,20 \pm 0,25	13,01 \pm 7,89	0,63 \pm 0,16	0,014 \pm 0,005
	Mín-Máx	0,36–0,75	0,20–0,39	9,44–13,31	0,00–0,18	0,01–0,56	4,14–21,47	0,44–0,79	0,005–0,020
Rins	Média \pm DP	0,72 \pm 0,34	0,41 \pm 0,18	60,02 \pm 11,25	0,09 \pm 0,13	0,45 \pm 0,12	19,86 \pm 9,90	3,13 \pm 0,90	0,011 \pm 0,004
	Mín-Máx	0,43–1,19	0,26–0,63	49,49–70,28	0,00–0,27	0,30–0,58	9,77–33,26	2,38–4,43	0,005–0,014
Brânquias	Média \pm DP	0,88 \pm 0,32	0,71 \pm 0,17	42,22 \pm 4,52	0,12 \pm 0,11	0,91 \pm 0,69	28,81 \pm 7,50	2,64 \pm 0,19	0,003 \pm 0,003
	Mín-Máx	0,60–1,33	0,54–0,94	35,85–46,42	0,02–0,27	0,52–1,94	20,41–38,67	2,38–2,84	0,000–0,005

DP=desvio padrão; Mín= valor mínimo; Máx=valor máximo.

Tabela 6. Concentrações individuais, a média, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo dos metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso úmido) no tecido mole de ostras da espécie *Crassostrea brasiliana*, coletadas na Baía de Sepetiba (RJ).

<i>C. brasiliana</i>	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Hg
Tecido Mole								
Ostra 1	2,29	5,90	76,05	0,00	9,63	1792	14,00	0,010
Ostra 2	15,03	17,59	229,39	0,00	20,46	6056	75,75	0,010
Ostra 3	0,93	6,74	577,59	0,00	4,09	671	5,80	0,030
Ostra 4	7,36	7,32	160,61	0,00	25,77	6475	40,09	0,0625
Ostra 5	6,12	5,35	177,21	0,00	21,71	2923	22,33	0,040
Ostra 6	3,21	5,06	102,95	0,00	23,51	3217	32,65	0,0875
Ostra 7	2,23	7,88	836,38	0,00	6,41	2402	13,41	0,090
Ostra 8	8,54	8,29	202,36	0,00	26,39	4631	21,87	0,080
Ostra 9	1,08	3,00	83,02	0,00	8,05	1184	6,66	0,040
Ostra 10	5,09	6,22	116,56	0,00	19,57	3422	22,20	0,070
Ostra 11	4,87	4,40	149,82	0,00	22,97	3495	28,71	0,0525
Ostra 12	0,75	4,13	55,10	0,11	30,70	3975	3,90	0,050
Média	4,79	6,86	230,59	0,01	18,27	3354	23,95	0,052
± Desvio Padrão	±4,13	±3,75	±235,14	±0,03	±8,87	±1772	±19,45	±0,025
Valor Mínimo	0,75	3,00	55,10	0,11	4,09	671,09	3,90	0,090
Valor Máximo	15,03	17,69	836,38	0,00	30,70	6475,49	75,75	0,010

4.1 DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS NOS ÓRGÃOS E TECIDO MUSCULAR DOS PEIXES DA FAMÍLIA SCIAENIDAE

Os resultados apresentados na tabela 3 demonstram que a distribuição dos metais, com exceção do Ni, nos diferentes órgãos e tecidos dos peixes da família Sciaenidae não foi uniforme. Através do teste estatístico de Tukey, observaram-se variações significativas nos teores de Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se e Hg nas diferentes porções analisadas ($p < 0,05$). Para a concentração de Ni não houve diferença estatística entre as médias, provavelmente porque os teores de Ni foram bem pequenos, além de não ter sido detectado em muitos órgãos.

Os resultados confirmam a diferença no acúmulo de metais entre os diferentes órgãos e tecidos dos peixes. Este fato tem sido relatado por diversos autores na literatura mundial (CANLI; ATLI, 2003; YILMAZ et al., 2007; DURAL; GÖKSU e ÖZAK, 2007; UYSAL; YILMAZ e ESENGÜL, 2008; TÜRKMEN et al., 2009).

No presente estudo, fígado e rins apresentaram os mais elevados e semelhantes teores de Fe e Cu (167,59 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Fe em peso úmido no fígado e 91,80 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos rins, e 10,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu no fígado e 10,43 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos rins). Fígado, rins e brânquias apresentaram as maiores e semelhantes concentrações de Zn (38,53 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 36,60 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 28,02 $\mu\text{g.g}^{-1}$, no fígado, rins e brânquias, respectivamente) e de Se (11,95 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 12,42 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 7,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$, no fígado, rins e brânquias, respectivamente). Rins apresentaram o maior teor de Hg (0,048 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Brânquias os mais altos teores de Cr (1,14 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e Mn (2,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$), e o menor teor de Hg (0,004 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Na musculatura foram detectados os mais baixos teores de Mn (0,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$), Fe (6,12 $\mu\text{g.g}^{-1}$), Cu (0,18 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e Zn (6,74 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Na musculatura e no intestino foram detectados os menores e similares teores de Cr (0,50 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 0,48 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente). No intestino foram detectadas as mais baixas concentrações de Se (0,06 $\mu\text{g.g}^{-1}$), e o teor de Zn detectado neste órgão não diferiu estatisticamente dos detectados em outros órgãos analisados (fígado, rins, gônadas e brânquias). As gônadas apresentaram baixo teor de Cu (0,85 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e elevado teor de Zn (110,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Os resultados obtidos neste estudo corroboram com o relato da literatura de que órgãos parenquimatosos e metabolicamente ativos, tais como o fígado e rins, acumulam maiores quantidades de metais do que outros tecidos como o muscular (KARADEDE; OYMAK e UNLU, 2004; YILMAZ et al., 2007; DURAL; GOKSU e OZAK, 2007). Um dos principais motivos pelos quais isto ocorre, diz respeito ao fato de que estes órgãos produzem e retêm grandes quantidades de metalotioneínas, que são proteínas que se ligam aos metais e que armazenam estes elementos de forma não tóxica (VIARENGO, 1989; INÁCIO, 2006).

Os elevados teores de Fe, Cu e Zn no fígado também estão relacionados ao acúmulo destes elementos em porfirinas e enzimas no tecido hepático de peixes (BOWEN, 1979). Vale destacar que as concentrações de metais em órgãos como fígado e rins, representam o armazenamento de metais ao longo da vida dos peixes (RAO; PADMAJA, 2000), e são boas indicadoras da exposição crônica à estes elementos (DURAL; GÖKSU e ÖZAK, 2007).

No caso do Hg, as altas concentrações nos rins em relação aos outros órgãos, têm sido relatadas por diferentes autores. Medeiros et al. (2008) analisando amostras de peixes marinhos predadores, também detectaram maiores concentrações médias de Hg total nos rins em comparação aos demais órgãos. Os rins estão envolvidos no processo de eliminação do Hg (RÉGINE et al., 2006). A retenção prolongada do Hg nos rins ocorre provavelmente em função da sua interação com sistemas enzimáticos sulfidrilados e, também, porque a absorção deste metal induz a síntese desses sistemas nos rins (LARINI, 1997).

Com relação às brânquias, as elevadas concentrações de metais observadas, podem ocorrer devido à formação de complexos entre os metais e o muco presente nesta estrutura (YILMAZ et al., 2007), uma vez que é impossível eliminar totalmente essa substância do espaço entre as lamelas branquiais, durante o preparo para análise. Estas estruturas são o local de captação aquática dos íons metálicos, onde as concentrações do metal aumentam especialmente no início da exposição, antes do metal ser incorporado às outras partes do organismo (DURAL, GÖKSU e ÖZAK, 2007). Vale ressaltar também que, as concentrações de metais nas brânquias devem refletir as concentrações de metais nas águas onde os peixes vivem (RAO e PADMAJA, 2000).

No presente estudo, as baixas concentrações de metais observadas na musculatura dos peixes analisados em comparação aos outros órgãos, apóiam a

informação de que o músculo não é um tecido ativo no acúmulo de metais (UYSAL; YILMAZ e ESENGÜL, 2008), devendo ser ressaltado que a determinação do teor de metais nesta porção é de extrema importância tendo em vista a sua utilização para consumo humano (DURAL; GÖKSU e ÖZAK, 2007).

As concentrações de metais no intestino representam incorporação recente de metal via alimentação, visto que a literatura não relaciona este órgão com o armazenamento destes elementos. São escassos os dados na literatura que quantificam metais no intestino. O fato do teor de Zn detectado no intestino, ser semelhante ao de órgãos metabolicamente ativos, que sabidamente armazenam este metal, corrobora com o histórico de contaminação das águas da Baía de Sepetiba por este elemento, principalmente próximo a mineradora falida Cia. Mercantil Ingá Mercantil, no litoral norte da baía, local onde foram capturadas as amostras (LACERDA; MOLISANI, 2006). Isto porque os peixes, via alimentação, ingerem constantemente água e organismos com elevados teores de Zn a todo o momento, e mesmo tendo sido retirado o conteúdo intestinal durante o preparo das amostras, não é possível eliminá-lo por completo, uma vez que as amostras não foram lavadas.

Com relação às gônadas, segundo Lima júnior et al. (2002), o acúmulo de metais pesados neste órgão está relacionado à afinidade do metal com lipídeos. No caso do Zn, o elevado teor observado no presente estudo já era esperado, visto que, as gônadas são relatadas como estruturas que podem apresentar alto teor de Zn devido à participação deste elemento na divisão celular e em processos de crescimento (LACERDA; CARVALHO, 1989).

Em resumo, órgãos como fígado, rins e brânquias apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos metais. Em contrapartida, a musculatura apresentou as menores concentrações da maioria dos elementos analisados. E assim como o músculo, o intestino e as gônadas também não se mostraram órgãos alvo para o acúmulo de metais.

Os resultados obtidos estão de acordo com os relatados pela literatura mundial. Canli e Atli (2003) analisando metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn) em órgãos de seis espécies de peixes, observaram que a concentração de metais essenciais e não essenciais foram mais elevadas no fígado e nas brânquias.

Yilmaz et al. (2007) analisando a concentração de metais traço (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) em músculo, fígado e brânquias de duas espécies de peixes

(*Leuciscus cephalus* e *Lepomis gibbosus*) na Turquia, também observaram as maiores concentrações de metais no fígado e nas brânquias, e evidenciou no músculo uma tendência a um acúmulo menor destes elementos.

Dural, Göksu e Özak (2007) investigando o teor de metais (Cd, Pb, Cu, Zn e Fe) em espécies de peixes economicamente importantes (*Sparus aurata*, *Dicentrarchus labrax* e *Mugil cephalus*) em lago também na Turquia, observaram as mais altas concentrações em fígado e brânquias e, as menores, em músculo e gônadas.

Uysal, Yilmaz e Köse (2008), determinando os teores de metais (Cu, Zn, Mn, Fe, Mg, Ni, Cr, Co, B) em músculo, pele e brânquias de seis espécies de peixes, observaram as menores concentrações para a maioria dos metais na musculatura e as maiores nas brânquias.

Türkmen et al. (2009), analisando fígado e músculo de 12 espécies de peixes dos mares Egeu e Mediterrâneo relatam que os níveis de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) nos músculos eram geralmente mais baixos do que no fígado.

4.2 CORRELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE METAL E O TAMANHO DOS PEIXES

Através do coeficiente de correlação de Pearson, foram calculados os graus de correlação entre o teor de metais nas porções estudadas (musculatura, fígado, intestino, gônadas, rins e brânquias) e o tamanho (peso e comprimento), para cada uma das espécies de peixes.

O tamanho tem sido relacionado com a concentração de alguns metais nos tecidos dos animais aquáticos (CANLI; ATLI, 2003), o que está de acordo com a teoria de bioacumulação a partir da exposição contínua ao metal relatada, sobretudo, para os metais tóxicos como o Hg (HOFFMAN et al., 2003). Para os metais não essenciais a literatura descreve, na maioria dos casos, um aumento na concentração correlacionado ao aumento de tamanho do peixe, principalmente em áreas com histórico de contaminação.

De acordo com a relação entre a concentração do elemento e o tamanho (peso e comprimento) do organismo, os metais estudados podem apresentar três tipos de comportamentos distintos: concentrações independentes do tamanho,

concentrações que apresentam aumento com o tamanho (correlação positiva) e concentrações que diminuem com o tamanho (correlação negativa).

No presente trabalho, apenas alguns metais em algumas porções apresentaram correlações significativas estatisticamente, considerando o nível máximo de 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

A concentração de Fe na musculatura diminuiu com o aumento do tamanho (peso e comprimento) dos exemplares da espécie *M. furnieri* ($r = -0,85$ e $r = -0,86$), ou seja, foi evidenciada correlação negativa.

Para o Ni, foi observada correlação positiva ($r = 0,96$) entre o teor deste metal nas gônadas e o peso dos exemplares da espécie *C. acoupa*, ou seja, observou-se um aumento da concentração do metal neste órgão com o aumento de peso do peixe.

Para o Cu foi observada correlação positiva ($r = 0,96$) entre a concentração nas gônadas e o peso, e correlação negativa entre o teor deste metal nos rins e o comprimento dos exemplares de *C. acoupa* ($r = -0,95$).

Para o Zn, foi evidenciada correlação negativa ($r = -0,83$) entre o teor deste metal no músculo e o comprimento de *M. furnieri*, e correlação positiva ($r = 0,83$) entre o teor de Zn nas gônadas e o comprimento para esta mesma espécie.

Com relação ao Hg, não foram evidenciadas correlações positivas entre o tamanho e a concentração deste metal nas diferentes porções, em nenhuma das duas espécies analisadas. Porém, na espécie *C. acoupa*, foram evidenciadas correlações negativas significativas entre o teor de Hg nos rins e o peso ($r = -0,96$), ou seja, diminuição da concentração de Hg nos rins como aumento do peso dos peixes desta espécie.

Cr, Mn e Se não apresentaram nenhuma correlação estatisticamente significativa entre a concentração e o tamanho. Ou seja, a concentração destes metais nas diferentes porções analisadas foi independente do tamanho dos peixes.

Canli e Atli (2003), investigando as relações entre tamanho de seis espécies de peixes do mediterrâneo e a concentração dos metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn) em músculo, fígado e brânquias, observaram, na maioria dos casos, relações negativas. Esses autores relatam que estas correlações negativas encontradas para a maioria dos metais essenciais são apoiadas pela literatura. Uma das explicações para esta observação pode ser a diferença de atividade metabólica entre os peixes mais jovens e mais velhos.

A atividade metabólica dos indivíduos jovens é mais elevada, o que leva a maior assimilação de metais pelos indivíduos juvenis. Sendo assim alguns autores demonstraram que o acúmulo de metais, principalmente os essenciais, é maior em exemplares de menor idade e, portanto de menor tamanho, quando comparados aos mais velhos e maiores (ELDER; COLLINS, 1991; CANLI; FURNESS, 1993; WIDIANARKO et al. 2000).

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO TECIDO MUSCULAR DOS PEIXES E NO TECIDO MOLE DAS OSTRAS

Comparando as concentrações de metais obtidas nas amostras de tecido muscular dos peixes da família Sciaenidae e nas amostras de tecido mole das ostras através de análise de variância, evidenciou-se uma diferença estatisticamente significativa ($p < 0,01$), com teores mais elevados de Cr, Mn, Fe, Zn, Cu, Se e Hg nas ostras do que nos peixes. Apenas para o Ni não foi observada diferença estatística significativa entre os tecidos dos diferentes filós.

Este resultado era esperado devido ao hábito alimentar filtrador das ostras. Estes animais filtram o material particulado em suspensão e os plânctons nas águas, que segundo Amado Filho et al. (1999) são os compartimentos que apresentam maiores concentrações de metais na Baía de Sepetiba.

Além disso, os moluscos bivalves filtradores possuem mecanismos de detoxicação que geralmente envolvem acumulação de altas concentrações de metais em grânulos fosfato-metálicos ou ligados a proteínas específicas, resultando em elevadas concentrações no organismo, sendo este mecanismo, particularmente eficiente para Zn (RAINBOW, 2002; AMARAL et al., 2005).

Desta forma os metais ficam isolados no citoplasma e permanecem quimicamente inertes com relação às funções metabólicas das células, isto explica, a grande resistência destes animais à elevadas concentrações de metais, as quais poderiam ser fatais para outros organismos aquáticos.

Com relação ao Ni, como não houve indício de contaminação por este metal na Baía de Sepetiba e devido ao fato do teor deste metal ser desprezível em alimentos de origem animal de áreas não contaminadas (ALI; GROTTI e RISCALA, 1987), não houve diferença entre o acúmulo em peixes e ostras.

4.4 TEORES DE METAIS NA PORÇÃO MUSCULAR DOS PEIXES E NO TECIDO MOLE DAS OSTRAS

Abaixo são relacionadas às concentrações dos metais na musculatura (porção comestível) dos peixes *M. furnieri* e *C. acoupa*, no tecido mole das ostras *C. brasiliiana* e os limites estabelecidos pela legislação brasileira para metais em alimentos. Os valores de metais obtidos no presente estudo, também são comparados com outras legislações e com estudos anteriores realizados na Baía de Sepetiba e em outros ecossistemas. Os valores descritos abaixo, que não estão especificados, estão expressos em base úmida.

O Cr, assim como o Mn, Fe, Cu, Zn e Se são metais essenciais para a nutrição humana, porém em níveis elevados podem ocasionar problemas à saúde (DEMIREZEN; URUC, 2006). No caso do Cr, na sua forma química hexavalente é carcinogênico. Esta forma, que ocorre devido à poluição de origem antropica, é a forma predominante em águas marinhas.

As normas brasileiras estabelecem uma Concentração Máxima Permitida (CMP) de Cr para consumo humano em qualquer alimento de $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ (BRASIL, 1956; BRASIL, 1987). Por ser essencial, há também a ingestão diária recomendada para este metal, que é de 50 a 200 μg (RDA, 1989).

Neste estudo, o limite máximo de Cr permitido pela legislação foi ultrapassado em todas as amostras. Os teores médios obtidos para a parte comestível dos exemplares foram $0,52 \mu\text{g.g}^{-1}$ para *M. furnieri*, $0,46 \mu\text{g.g}^{-1}$ para *C. acoupa* e $4,79 \mu\text{g.g}^{-1}$ para *C. brasiliiana*.

Em estudos realizados na mesma região, Pfeiffer et al. (1985) também observaram valores de Cr acima da CMP em moluscos, crustáceos e peixes, isso há duas décadas atrás e naquele momento, esse foi o único metal a ultrapassar a CMP. Esses autores obtiveram valores de Cr de $0,77 \mu\text{g.g}^{-1}$ para *M. furnieri*, $0,31 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o gênero *Cynoscion* sp. e $1,57 \mu\text{g.g}^{-1}$ para *C. brasiliiana*.

Lima Júnior et al. (2002) também observaram valores de Cr acima da CMP em peixes da Baía de Sepetiba. Segundo esses autores, tem havido críticas a CMP, devido a seus valores muito restritivos.

Lima (1997) estudando a distribuição Cr em diferentes áreas da costa do Estado do Rio de Janeiro observou que a CMP estabelecida pela legislação

brasileira tem sido ultrapassada mesmo em peixes oriundos de águas não contaminadas.

Ainda que haja críticas a este limite máximo estabelecido para o Cr, por ser considerado limitado quando se trata de pescado, deve-se ressaltar o fato de que a população consome pescado com teores acima da CMP em alimentos há mais de 20 anos.

Para o Mn, no presente estudo, os teores médios obtidos na porção comestível dos exemplares analisados foram de $0,34 \mu\text{g.g}^{-1}$; $0,16 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $6,86 \mu\text{g.g}^{-1}$, para *M. furnieri*, *C. acoupa* e *C. brasiliiana*, respectivamente. Não há referência de CMP para este metal na legislação brasileira. Por também ser um metal essencial, a dose diária recomendada é de 2 a 3 mg por dia para um adulto (BRASIL, 2005).

Pfeiffer et al (1985), também relatam baixos valores de Mn no pescado da Baía de Sepetiba, variando de $0,97 \mu\text{g.g}^{-1}$ em corvinas, $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ em pescadas e $2,75 \mu\text{g.g}^{-1}$ em ostras. Esses autores consideram os valores de Mn obtidos como semelhantes aos de áreas não impactadas por contaminantes.

O valor médio de Mn encontrado em moluscos nesse estudo foi menor do que o valor encontrado por Cavalcanti (2003) em ostras ($9,86 \mu\text{g.g}^{-1}$) de área considerada não poluída no litoral do nordeste brasileiro.

Desta forma, considerando os resultados obtidos e os dados da literatura, pode-se sugerir que a contaminação do pescado por Mn não deve representar riscos de ordem sanitária para as populações humanas que consomem o pescado da Baía de Sepetiba.

Já aos níveis de Fe obtidos na musculatura das corvinas, pescadas e no tecido mole das ostras foram de $7,11 \mu\text{g.g}^{-1}$, $4,64 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $230,59 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Também não há CMP na legislação brasileira para Fe em alimentos, o que dificulta a interpretação dos resultados. A “Food and Agriculture Organization” (FAO) fixou limite para ingestão de alguns metais pesados baseando-se no peso corporal, dentre eles Fe, Cu e Zn. Para um adulto de 60 Kg a dose diária tolerável para Fe é de 48 mg, de Cu 3 mg e de Zn 60 mg (FAO, 1999).

A tabela brasileira de composição de alimentos (TACO, 2006), informa que o teor médio de Fe na porção muscular de corvinas é de 0,3 – 0,4 mg/100g ($300 - 400 \mu\text{g}/100\text{g}$ ou $3 - 4 \mu\text{g.g}^{-1}$) e, de pescada, é de 0,2 mg/100g ($200 \mu\text{g}/100\text{g}$ ou $2 \mu\text{g.g}^{-1}$). Para as ostras, Pedroza e Cozzolino (2001) analisando a composição mineral destes organismos encontraram valor médio de Fe de 17 mg% ($17000 \mu\text{g}/100\text{g}$ ou 170

$\mu\text{g.g}^{-1}$) e Franco (1999), na tabela de composição química de alimentos, relata que mariscos possuem em média 12,70 mg% de Fe (12700 $\mu\text{g}/100\text{g}$ ou 127 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Os valores médios de Fe obtidos nos peixes no presente estudo mostraram-se acima do que é relatado pela literatura como a composição normal para e não se deferiram muito do teor médio de Fe detectado por UYSAL; EMRE e KOSË (2008) em uma região poluída por efluentes industriais na Turquia. Esses autores, analisando 6 espécies de peixes da Lagoa Beymelek, detectaram teores de Fe na musculatura que variaram de 4,64 a 7,11 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Para os moluscos, Cavalcanti (2003) destaca que em ostras obtidas do litoral nordeste brasileiro, sem histórico de poluição, o teor médio de Fe foi de 44,21 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Carvalho (2001) analisando mexilhões (*Perna perna*) da região de Macaé/RJ, região esta que sofre intensa atividade antrópica, detectou teor médio de Fe de 170 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Esses dois autores citados acima detectaram valores de Fe em moluscos bem abaixo do valor médio obtido no presente estudo.

Sendo assim, pode-se sugerir que os elevados teores de Fe detectados nos moluscos da Baía de Sepetiba indicam a influencia do parque industrial da região. Lima Júnior et al., 2002, evidenciaram altos teores de Fe no fígado de peixes desta baía. Esses autores afirmam que os elevados teores de Fe encontrados podem estar relacionados ao desvio das águas do Rio Paraíba do Sul para a Baía de Sepetiba, visto que este rio corre por uma das regiões mais industrializadas do Brasil, e que a literatura relata os níveis de Fe em pescado do Rio Paraíba do Sul, como extremamente elevados.

Para o Ni a legislação brasileira estabelece a CMP de 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para alimentos em geral (BRASIL, 1965) e não há informações sobre o máximo de Ni aceitável especificamente para porção comestível de peixes e produtos da pesca.

A ingestão diária aceitável de Ni é de 100 a 300 $\mu\text{g}/\text{dia}$ (WHO, 1994* apud ULUOZLU et al., 2007). Nos exemplares analisados o teor médio de Ni na porção comestível foi de 0,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em *M. furnieri*; 0,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em *C. acoupa* e 0,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em *C. brasiliiana*.

Lima Júnior et al. (2002) analisando diversos metais em sete espécies de peixes capturados também na Baía de Sepetiba destacam que o nível de Ni foram baixos, não indicando a contaminação dos tecido examinados por este metal.

* WHO (World Health Organization) *Quality directive of potable water*. 2. ed. WHO, 1994. 197p.

Carvalho et al. (1993) também não evidenciaram elevadas concentrações de Ni em organismos bentônicos desta área. O que corrobora com a afirmativa de que este é o metal com o menor registro de descarga na Baía de Sepetiba (LIMA JÚNIOR et al., 2002).

Outros pesquisadores analisando pescado de diferentes regiões do mundo, também informam que este elemento não existia ou eram apenas vestigiais em peixes (DASHTI et al., 2004; UYSAL; YILMAZ e KÖSE, 2008; YILMAZ et al., 2007), que a afirmação de que a quantidade de Ni em alimentos de origem animal oriundos de áreas não contaminadas é desprezível (ALI; GROTTI e RISCALA, 1987).

As concentrações médias de Cu nos peixes e ostras analisados foram inferiores a CMP para consumo humano estabelecida para alimentos pela legislação brasileira ($30 \mu\text{g.g}^{-1}$) (BRASIL, 1965; BRASIL, 1987). A FAO estipula como nível aceitável de Cu para as porções comestíveis de peixes e produtos de pesca este mesmo valor de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$ (FAO, 1983). Foram detectados níveis médios de 0,20 e $0,16 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu na musculatura das espécies *M. furnieri* e *C. acoupa*, respectivamente, e $18,27 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu no tecido mole das ostras.

Os resultados obtidos neste estudo são semelhantes aos obtidos por outros autores, que não evidenciaram elevadas concentrações de Cu na musculatura do pescado desta região.

Pfeiffer et al. (1985), há anos atrás, obtiveram valores médios de Cu em base úmida de 0,54; 0,27 e $3,19 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peixes da espécie *M. furnieri*, do gênero *Cynoscion* sp. e em ostras da espécie *C. brasiliiana*, respectivamente. Estes autores compararam as concentrações de Cu obtidas com as encontradas em organismos de área não impactadas e não observaram diferenças.

Carvalho et al. (1993) analisando ostras da mesma espécie e obtidas da mesma região do presente estudo obtiveram uma média de $24,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu, assim como Lima Júnior et al. (2002) que, em diversas espécies de peixes da Baía de Sepetiba dentre elas corvina e pescada, encontraram valores de Cu abaixo da CMP.

Comparando os valores de Cu detectados no tecido muscular dos peixes no presente trabalho, com os detectados por Uysal; Eemre e Kosë (2008) em 6 espécies de peixes de um lago com histórico de contaminação ambiental na Turquia, que variaram de 1,03 a $5,11 \mu\text{g.g}^{-1}$, observa-se que os teores de Cu nos peixes da Baía de Sepetiba foram menores.

Pode-se inferir que no momento, considerando os organismos estudados, principalmente os filtradores, não há problemas relacionados à contaminação por Cu no pescado da Baía de Sepetiba.

Os teores médios de Zn detectados na musculatura dos peixes foram de 6,29 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para *M. furnieri* e 7,43 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para *C. acoupa*. A CMP para Zn estabelecida pela legislação brasileira é de 50 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para alimentos em geral (BRASIL, 1965). Porém, no Brasil não existem orientações sobre níveis aceitáveis de Zn especificamente para as partes comestíveis de pescado.

Comparamos os valores médios obtidos neste estudo com algumas normas internacionais, como a canadense, a húngara e a turca, que estabelecem como limites máximos aceitáveis de Zn em músculo de peixes de 100, 150 e 50 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente (PAPAGIANNIS et al., 2004; YILMAZ et al., 2007). Os valores detectados em músculo de peixes são mais baixos que os aceitáveis tanto pela legislação brasileira para alimentos em geral, quanto pelas legislações internacionais para peixes.

Entretanto, o valor médio de Zn detectado nas ostras foi bastante elevado (3354 $\mu\text{g.g}^{-1}$). As ostras acumulam naturalmente o Zn e a concentração deste metal esta diretamente relacionada às funções reprodutivas e ao estágio de maturação das gônadas. Haja vista o natural acúmulo deste metal nestes organismos, as legislações internacionais estabelecem 1000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em peso úmido como limite de tolerância para Zn nestes moluscos (ANZFA, 1996). No presente estudo, o teor médio de Zn detectado nas ostras foi três vezes superior a esta legislação, sugerindo contaminação ambiental, e está de acordo com outros estudos realizados nesta mesma espécie, nesta mesma região

Em peso seco, o valor de Zn obtido nas ostras no presente trabalho foi de 9997 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Nossos resultados são semelhantes aos obtidos por Carvalho et al. (1993) e Amaral et al. (2005) que analisando ostras capturadas nesta mesma baía detectaram teores médios de Zn de 9500 e 9770 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco, respectivamente.

As concentrações de Zn em ostras desta baía estão entre as mais elevadas descritas mundialmente (REBELO; AMARAL e PFEIFFER, 2003). Pfeiffer et al. (1985) há duas décadas atrás obtiveram valores de Zn de 973 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (em peso úmido) em *C. brasiliiana*. Este teor é menor do que o obtido atualmente, mas mesmo assim ainda é considerado elevado quando comparados, por exemplo, com teores

obtidos de ecossistemas não poluídos por Zn, como descrito por Cavalcanti (2003) que observou concentração média de Zn $196,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ em exemplares de *C. brasiliensis* capturados no litoral nordeste do Brasil e por Machado et al. (2002) que observou valor médio de $402 \mu\text{g.g}^{-1}$ nesta mesma espécie capturada no estuário de Cananéia, São Paulo.

A literatura relata a Cia. Mercantil Ingá, que faliu em 1996, como principal culpada pela contaminação da Baía de Sepetiba por este metal (MOLISSANI et al., 2004). Esta indústria foi responsável por derramamentos na década passada e por abandonar toneladas de rejeitos tóxicos contendo metais pesados ao lado da baía (LACERDA et al., 2006). Rebelo; Amaral e Pfeiffer (2003) relatam um súbito aumento das concentrações de Cd e Zn em algas e ostras desse ecossistema, após um derramamento de rejeitos da Cia. Ingá nesta baía em 1996. Apesar do Zn ser um elemento essencial para a fisiologia de organismos, em excesso pode provocar intoxicações nos seres humanos (MCCULLOCK, 1989; UYSAL, EMRE e KÖSE, 2008). Por isso deve-se ressaltar a importância do monitoramento deste metal em moluscos filtradores desta região.

Para o Se a legislação brasileira estabelece como CMP em alimentos sólidos $0,30 \mu\text{g.g}^{-1}$ (BRASIL, 1965). Este valor foi excedido tanto nas ostras, que apresentaram teor médio de $23,95 \mu\text{g.g}^{-1}$ (ou $71,09 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco), quanto no tecido muscular das duas espécies de peixes analisadas. A espécie *M. furnieri* apresentou valor médio na musculatura de $1,94 \mu\text{g.g}^{-1}$ (ou $8,80 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco) e a espécie *C. acoupa* de $1,56 \mu\text{g.g}^{-1}$ (ou $7,41 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco). Em excesso o Se é tóxico. A recomendação brasileira de consumo diário de Se é de $34 \mu\text{g}/\text{dia}$ para adultos (BRASIL, 2005).

Existem poucos trabalhos dedicados a acumulação do Se no ambiente marinho (SEIXAS et al., 2007). Não foram encontrados dados na literatura sobre o nível de Se em pescados da Baía de Sepetiba.

As concentrações de Se obtidas nesse estudo foram superiores às encontradas em moluscos bivalves e peixes de ambientes não poluídos da Austrália, que variavam de $1,3$ a $11 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco (LOBEL et al., 1991), e em ambientes da costa indiana ($3,94 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco) (CHATTERJEE; BHATTACHARYA, 2001). Também foram maiores do que as encontradas por Seixas et al. (2007) em músculo de peixes ($0,07$ a $0,29 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peso úmido) e em

mexilhões ($0,16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido) da Baía de Guanabara, área próxima a Baía de Sepetiba e que também sofre com impactos da poluição industrial.

Segundo esses mesmo autores, a Organização Mundial de Saúde (OMS) estipula o limite máximo de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (em peso úmido) de Se em pescado para consumo humano. Os valores obtidos nos peixes nesse estudo se encontraram pouco acima deste limite e o teor médio obtido em moluscos ultrapassou em muito este valor, apresentando-se extremamente elevado.

A concentração média de Se nas ostras capturadas em Sepetiba foi bem mais elevadas do que a considerada como a composição normal para a espécie. Franco (1999), em sua tabela de composição de alimentos, afirma que o teor de Se em ostras cruas é de $63,7 \mu\text{g}/100\text{g}$, ou seja, $0,63 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Portanto, maior controle e monitoramento da concentração deste metal nas ostras da Baía de Sepetiba são necessários.

Com relação ao Hg, a legislação brasileira estabelece limite máximo de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido para as espécies de peixes predadoras e não predadoras, respectivamente (BRASIL, 1965; BRASIL, 1998 e BRASIL, 1999). Neste estudo, as concentrações de Hg encontraram-se abaixo deste limite em todos exemplares das duas espécies analisadas. Os teores médios de Hg total na musculatura esquelética dos peixes foram de $0,027 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em *M. furnieri*, $0,015 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em *C. acoupa*.

Estudos anteriores em peixes da Baía de Sepetiba, também evidenciaram concentrações de Hg abaixo da CMP (KEHRIG et al., 1998; MARINS, 1998). Os valores obtidos nas espécies de peixes do presente estudo foram parecidos os obtidos por Marins (1998), que obtiveram teores de Hg que variaram entre 0,01 e $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (peso úmido) para a espécie *M. furnieri* e entre 0,01 e $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (peso úmido) para a espécie *Centropomus undecimalis* (robalo).

Quanto aos moluscos bivalves, Kehrig et al. (2006) nesta mesma região, observaram concentrações médias de Hg total em peso seco de $0,076 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em *Perna perna*, $0,001 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em *Anomalocardia brasiliiana* e $0,019 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em *C. brasiliiana*, ou seja, menores do que as obtidas no presente estudo ($0,052 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em peso úmido). Entretanto, assim como nos peixes, nas ostras analisadas no presente estudo, os teores de Hg total detectados não ultrapassaram a CMP que é de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Hg em nenhum exemplar analisado.

O aumento na concentração de Hg em moluscos bivalves filtradores chama atenção para a contaminação mercurial desta baía, em função do potencial extremamente tóxico deste contaminante. Ressaltando-se que talvez esta contaminação seja pontual, visto que nos peixes, que são espécies que fazem migração, o teor de Hg não se mostrou elevado quando comparado a estudos anteriores. Esse aumento só foi observado nos moluscos bivalves, que ficam fixos, presos a um mesmo substrato em um mesmo local.

5 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos pode-se concluir que:

- A distribuição de metais pesados, tanto essenciais quanto não essenciais em peixes da família Sciaenidae não é uniforme;
- Fígado, rins e brânquias foram os órgãos que apresentaram as maiores concentrações da maioria dos metais analisados;
- Moluscos filtradores (ostras) foram considerados melhores bioindicadores do grau de poluição por metais quando comparados aos peixes da família Sciaenidae, considerando a área em estudo;
- As concentrações dos metais analisados nos peixes não devem representar, em curto prazo, riscos de ordem sanitária pelo consumo destes organismos, salvo episódios extremos para alguns metais, devido ao consumo diário de indivíduos pertencentes à população local;
- Apesar de nenhuma das amostras analisadas ter ultrapassado o limite máximo preconizado pela legislação vigente para Hg, é importante salientar que este metal é acumulativo, e que pequenas quantidades podem estar associadas a alterações metabólicas no organismo dos consumidores habituais;
- Os resultados aqui apresentados evidenciam a importância de um controle rígido na concentração de alguns metais, particularmente Fe, Se e Zn, em organismos aquáticos da Baía de Sepetiba, sobretudo em moluscos filtradores, visto o risco de intoxicação existente, principalmente, para a população local, que depende dos recursos pesqueiros como fonte de renda e de alimentação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, S.A.; GROTI, A.; RISCALA, C.M. O níquel e suas ações sobre o organismo humano. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, v.62, n. 2, p. 85-96, 1987.

ALLEN, H.E.; HANSEN, D.J. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environmental Research*, v. 68, p. 42, 1996.

ALMEIDA, L.C. et al. Determinação de metais em tilapia do nilo (*Oreochromis niloticus*) comercializadas na Cidade de São Paulo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA 23., 2000, Poços de Caldas. *Anais eletrônicos...Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química*, 2000. Disponível em: < <http://www.sbq.org.br/ranteriores/23/resumos/0141/index.html>>. Acesso em: 12 jan. 2008.

AL-YOUSUF, M.H.; EL-SHAHAWI, M.S.; AL-GHAIS, S.M. Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. *Science of the Total Environment*, v. 256, p. 87–94, 2000.

AMADO FILHO, G.M. et al. Estrutura das comunidades fitobentônicas do infralitoral da Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica*, v.26, n.3, p.329-342, jul./set. 2003.

AMADO FILHO, G.M.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. Poluição da Baía de Sepetiba já ameaça outras áreas. *Ciência Hoje*, v. 25, n. 149, p. 46-48, 1999.

AMARAL, M.C.R et al. Bioaccumulation and depuration of Zn and Cd in mangrove oysters (*Crassostrea rhizophorae*, Guilding, 1828) transplanted to and from a contaminated tropical coastal lagoon. *Marine Environmental Research*, v.29, p.277-285, 2005.

ANZFA. Australia New Zealand Food Authority. *Food Standards Code*. Canberra: Australia Government Publishing Service/ANZFA, 1996.

ARAÚJO, F.G. et al. Community structure of the dermasal fish of Sepetiba Bay, RJ. *Brazilian Journal of Biology*, v. 58, n.3, p. 417-430, 1998.

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D. Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and basin region. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.29, p. 183-199, 1994.

BARCELOUX, D.G. Nickel. *Clinical Toxicology*, v.37, n.2, p.239-258, 1999.

BARNHART, J. Occurrences, uses and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 26, p. 53-57, 1997.

BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 593-600, jul./ago. 2004.

BLACKMORE, G. Interspecific variation in heavy metal body concentrations in Hong Kong marine invertebrates. *Environmental Pollution*, v.114, n.3, p. 303-311, 2001.

BOWEN, H.J.M. *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press, 1979. 273p.

BRASIL. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 09 abr. 1965.

BRASIL. Portaria nº11, de 15 de maio de 1987. Determina o limite máximo de tolerância de Cromo no produto a ser consumido que não representa risco a saúde. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 20 mai. 1987.

BRASIL. Portaria nº685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". Área de atuação MERCOSUL. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF.

BRASIL. Instrução Normativa nº42, de 20 de dezembro de 1999. Altera o plano nacional de controle de resíduos em produtos de origem animal. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 22 dez. 1999.

BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº269, de 22 de outubro de 2005. Regulamento Técnico Sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Proteína, Vitaminas e Minerais. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 22 set. 2005.

BRITO, F.D. *Toxicologia Humana e Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1988. 678p.

CALIL, M. S. *Distribuição espacial dos crustáceos decápodes e anfípodes de substratos não-consolidados sublitorais da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, RJ (Brasil)*. Niterói, 2005. 140 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Marinha) – Instituto de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

CANLI, M.; ATLI, G. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, v. 121, p. 129-136, 2003.

CANLI, M.; FURNESS, R.W. Toxicity of heavy metals dissolved in sea water and influences of sex and size on metal accumulation and tissue distribution in the Norway lobster *Nephrops norvegicus*. *Marine Environmental Research*, v. 36, p. 217-236, 1993.

CARVALHO, C.E.V. et al. Heavy metal distribution in mussel (*Perna perna*, L.) from Santana Island, Macaé, SE, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, v. 4, n.1, 2001.

CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D.; GOMES, M.P. Heavy metals contamination of the marine biota along the Rio de Janeiro Coast, SE-Brazil. *Water Air Soil Pollution*, v.57, n.58, p. 645–653, 1991.

CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D.; GOMES, M.P. Metais pesados na biota bêntica da Baía de Sepetiba e Angra dos Reis, RJ. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.6, p.222-229, 1993.

CARVALHO, M.L. Trace elements in human cancerous and healthy tissues: A comparative study by EDXRF, TXRF, synchrotron radiation and PIXE. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 62, p. 1004–1011, 2007.

CAVALCANTI, A.D. Monitoring of trace elements in oysters marketed in Recife, Pernambuco, Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 19, p. 1545-1551, 2003.

CELIK, U.; OEHLENSCHLAGER, J. High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets. *Food Control*, v.18, p. 258–261, 2007.

CHAN, S.; GERSON, B.; SUBRAMANIAM, S. The role of copper, molybdenum, selenium and zinc in nutrition and health. *Clinics in Laboratory Medicine*, v. 18, n. 4, p. 678-685, 1998.

CHAPMAN, P.M. Selenium – A potential time bomb or just another contaminant? *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 5, n. 6, p. 1123-1138, 1999.

CHATTERJEE, A.; BHATTACHARYA, B., Temporal and organspecific variability of selenium in marine organisms from the eastern coast of India. *Advances in Environmental Research*, v. 5, p. 167-174, 2001.

CLARKSON, T.W. The three faces of mercury. *Environmental Health Perspectives*, v.110, n.1, p. 11-23, 2002. Disponível em: <<http://www.ehponline.org/members/2002/suppl-1/11-23clarkson/clarkson-full.html#meth>>. Acesso em: 23 jun. 2008.

COIMBRA, A. *Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba, RJ.*

Niterói, 2003. 72 f. Dissertação (Mestrado em geoquímica ambiental) – Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

COULTATE, P. *Alimentos a química de seus componetes*. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 368p.

CSA. Companhia Siderúrgica do Atlântico. Relatório do Impacto Ambiental do Terminal Portuário Centro Atlântico. Rio de Janeiro: Ecologus Engenharia e Consultoria, 2005.

CUNHA, C.L.N.; ROSMAN, P.C.C.; MONTEIRO, T.C.N. Avaliação da poluição por esgoto sanitário na Baía de Sepetiba usando modelagem ambiental. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 28.,2002, Cancun. *Anais eletrônicos...*Cancún: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2002. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/vi-007.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2007.

DASHTI, B. et al. Macro and microelements contents of 32 Kuwaiti composite fishes. *Food Chemistry*, v. 85, p. 331–337, 2004.

DASKALAKIS, K.D. Variability of metal concentration in oyster tissue and implications to biomonitoring. *Marine Pollution Bulletin*, v. 32, p. 794, 1996.

DEITZ, F.D.; SELL, J.L.; BRISTOL, D. Metals and other elements-rapid, sensitive method for determination of mercury in a variety of biological samples. *Journal Association of Official Analytical Chemists*, v. 56, n. 2, p. 378-382, 1973.

DEMIREZEN, D.; URUC, K. Comparative study of trace elements in certain fish, meat and meat products. *Meat Science*, v. 74, n. 2, p. 255–260, 2006.

DUARTE, R.S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, v.15, n.1, p.46-58, 2000.

DURAL, M.; GÖKSU, M. Z. L.; OZAK, A. A. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chemistry*, v. 102, p. 415-421, 2007.

ELDER, J.F.; COLLINS, J.J. Freshwater mollusks as indicators of bioavailability and toxicity of metals in surface systems. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, v. 122, p. 37-79, 1991.

ELIA, C. Um tormento chamado Ingá. O ECO. Rio de Janeiro, 04 de fevereiro de 2006. Disponível em: <<http://arruda.rits.org.br/oeco/servlet/newstorm.ns.presentation.NavigationServlet?publicationCode=6&pageCode=67&textCode=15581>>. Acesso em: 20 ago. 2008.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Brasil Visto do Espaço*. MIRANDA, E. E.; COUTINHO, A. C. (Coord.). Campinas: Embrapa Monitoramento

por Satélite, 2004. Disponível em: <<http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br>>. Acesso em: 19 ago. 2008.

EVANGELISTA, J. Contaminação por metais. In:_____. *Alimentos um estudo abrangente*. Atheneu: São Paulo, 1994. 450 p. cap. 10, p. 278-305.

FAO. Food and Agricultural Organization. Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. 1983. Disponível em: <<http://193.191.134.12/afriplib/user/show/4708>>. Acesso em: 12 dez. 2008.

FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. A Baía de Sepetiba. Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br/baia-sepetiba.asp?cat=75>>. Acesso em: 19 ago. 2008.

FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. *Avaliação da qualidade da água da Baía de Sepetiba: Relatório dos resultados obtidos através de campanhas de monitoramento no período de outubro/1995 a julho/1998*. Rio de Janeiro: FEEMA, 1998. 178p.

FERREIRA, G.A; MACHADO, A.L.S.; ZALMON, L.R. Temporal and Spatial Variation on Heavy Metal Concentrations in the bivalve *Perna perna* (LINNAEUS, 1758) on the Northern Coast of Rio de Janeiro State, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.47, n. 2, p. 319-327, 2004.

FRANCO, G. *Tabela de Composição Química dos Alimentos*. 9. ed. São Paulo:Editora Atheneu, 1999. 307p.

GUNTHER, W.M.R. *Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso*. São Paulo, 1998. 129 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

INÁCIO, A.F. *Metalotioneína e metais em Geophagus brasiliensis - Acará*. Rio de Janeiro, 2006. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Nacional de saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2006.

JECFA. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives and contaminants, 2003. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_922.pdf>. Acesso em: 17 set. 2008.

JONES, G.B.; MERCURIO, P.; OLIVIER, F. Zinc in fish, crabs, oysters, and mangrove flora and fauna from Cleveland Bay. *Marine Pollution Bulletin*, v. 41, p. 345-352, 2000.

HEIN, M.S. Copper deficiency anemia and nephrosis in zinc-toxicity: a case report. *South Dakota Journal of Medicine*, v. 56, n. 4, p. 143-147, 2003.

HERBER, R.; STOEPLER, M. *Trace element analysis in biological specimens*. Amsterdam: Elsevier, 1994. 570p.

HOFFMAN, D.J. et al. *Handbook of ecotoxicology*. 2.ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2003. 1312p.

KARADEDE, H.; OYMAK, S. A.; UNLU, E. Heavy metals in mullet, *Liza abu* and Cat fish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environmental International*, v. 30, p.183–188, 2004.

KAREZ, C.S.; MAGALHÃES V.F.; PFEIFFER W.C. Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil. *Environmental Pollution*, v. 83, p. 351–356, 1994.

KATOH, Y.; SATO, T.; YAMAMOTO, Y. Determination of multielement concentration in normal humans organs from Japanese. *Biological Trace Element Research*, v. 50, n. 1-3, p. 57-70, 2002.

KEHRIG, H. A. et al. Total and methyl mercury in different species of molluscs from two estuaries in Rio de Janeiro State. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 17, n. 7, p. 1409-1418, nov./dez. 2006.

KEHRIG, H.A.; MALM, O.; MOREIRA, I. Mercury in a widely consumed fish *Micropogonias furnieri* (Demarest, 1823) from four main Brazilian estuaries. *The Science of the Total Environmental*, v. 213, p. 263-271, 1998.

KING, N. F.; SHAMES, D.M.; WOODHOUSE, L. R. Zinc homeostasis in humans. *Nutrition Journal*, v. 130, p. 1360-1366, 2000.

KLAASSEN, C.D. Heavy metals and heavy-metal antagonists. In: GOODMAN, G.A. *Goodman & Gilman's the pharmacological basis of therapeutics*. 11. ed. New York: MacGrall-Hill, 2006. 1647 p. cap.65, p.1329-1407.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Total-reflection X-ray fluorescence moving towards nanoanalysis: a survey. *Spectrochimica Acta Part B*, v.56, p. 2005-2018, 2001.

KORNEKOVA, B., SKALICKA, M., NAD, P. Zinc in cattle from area polluted by long-term emissions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.76, n. 4, p. 684–688, 2006.

LACERDA, L. D. *Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 1983. 136f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1983.

LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; GOMES, M.P. Note on the distribution of Mn, Zn and Cd in the of Sepetiba bay, *Revista Brasileira de Biologia*, v. 49, n.3, p. 847-849, 1989.

LACERDA, L.D. et al. Mercury Distribution and Reactivity in Waters of a Subtropical Coastal Lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Journal of Brazilian Chemistry Society*. v. 12, n. 1, p. 93-98, 2001.

LACERDA, L.D.; MOLISANI, M.M. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, p. 969–987, 2006.

LACERDA, L.D.; SANTOS, A.F.; MARINS, R.V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n.2, p.366-369, mar./abr. 2007.

LARINI, L. *Toxicologia*. 3. ed. São Paulo:Manole, 1997. 300p.

LEMLY, A.D. Aquatic selenium pollution is a global environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 59, p. 44–56, 2004.

LIMA, E.F.A. *Determinação de cádmio, cromo, cobre e zinco em mexilhões Perna perna do litoral do estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 1997, 151f. Dissertação (Mestrado e Química) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1997.

LIMA, I.V.; PEDROZO, M.F.M. *Ecotoxicologia do ferro e seus compostos*. Salvador: Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001a. 112p. 4v. (Séries Caderno de Referência Ambiental). Disponível em: <<http://web.cena.usp.br/apostilas/Regina/PG/CEN%205738%20Ecotoxicologia/Ferro.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2008.

LIMA, I.V.; PEDROZO, M.F.M. *Ecotoxicologia do cobre e seus compostos*. Salvador: Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001b. 128p. 2v. (Séries Caderno de Referência Ambiental). Disponível em: <<http://web.cena.usp.br/apostilas/Regina/PG/CEN%205738%20Ecotoxicologia/Cobre.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2008.

LIMA, N.R.W. et al. Temporal and spatial variability in Zn, Cr, Cd and Fe concentrations in oyster tissues (*Crassostrea brasiliiana* Lamarck, 1918) from Sepetiba Bay, Brazil. *Environmental Technology Letters*, v. 7, p. 453–460, 1986.

LIMA JÚNIOR, R.G.S. et al. Evaluation of heavy metals in fish of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research Section*, v.89, p.171-179, 2002.

LOBEL, P. B. et al. A major factor contributing to the high degree of unexplained variability of some elements concentrations in biological tissue: 27 elements in 5 organs of the mussel *Mytilus edulis* as a model. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 21, p.118-125, 1991.

MACHADO, I. C. et al. Estudo da ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, hg, Cu e Zn na ostra de mangue *Crassostrea brasiliiana* do estuário de Cananéia-SP, Brasil. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v.61, n.1, p.13-18, 2002.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S.M.F. Importância do zinco na nutrição humana. *Revista de Nutrição*, v. 17, n. 1, p. 79-87, Jan./Mar. 2004.

MAGALHÃES, V.F. et al. Microcystins (*cyanobacteria hepatotoxins*) bioaccumulation in fish and crustaceans from Sepetiba Bay (Brazil, RJ). *Toxicon*, v. 42, n.3, p. 289-295, 2003.

MARINS, R.V. *Avaliação da Contaminação por Mercúrio Emitido por Fontes Difusas em Sistema Costeiro Subtropical. - O caso da Baía de Sepetiba*. Niterói, 1998. 97f. Tese (Doutorado em Geoquímica) – Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1998.

MÁRSICO, E.T. et al. Determinação do teor de Mercúrio em camarões (*Penaeus notialis* e *Penaeus schimittii*) coletados nas Baías de Guanabara e de Sepetiba, RJ. *Revista Brasileira de Medicina Veterinária*, v. 21, n. 6, p. 240-245, 1999.

MARTINS, I.; LIMA, I.V. *Ecotoxicologia do manganês e seus compostos*. Salvador: Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001. 121p. 7v. (Séries Caderno de Referência Ambiental). Disponível em: <<http://web.cena.usp.br/apostilas/Regina/PG/CEN%205738%20Ecotoxicologia/Manganes.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2008.

MATINEZ-LÓPEZ, E.; GRAVATO, C.; L.GARCIA-FÉRNANDEZ, A.J. Evaluación de los efectos del cobre en lubina (*Dicentrarchus labrax*) mediante el uso de biomarcadores y otros parámetros ecológicos. *Revista Toxicologia*, v.24, p.2-3, 2007

MCCULLOCK, K.W. Zinc from oyster tissue as causative factor in mouse deaths in official bioassays for paralytic shell fish poison. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, v.72, p. 84-86, 1989.

MEDEIROS, J.A.; PINTO, M.L.C.C. Projeto Ingá rejeito zero, reciclagem de efluentes e rejeitos industriais com zinco, cádmio, chumbo e arsênio: uma solução de tecnologia química para o problema ambiental na Baía de Sepetiba. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE CONTAMINANTES INORGÂNICOS, 10., 2006, Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte: Encontro Nacional Sobre contaminates, 2006. p. 25-27.

MEDEIROS, R.J. Distribuição do mercúrio total em atum (*Thunnus albacares*) e pescada bicuda (*Cynoscion microlepidotus*) capturados no litoral do Rio de Janeiro, Brasil. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v.60, n.3, p. 656-662, 2008.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 487-405, jul./ago. 2000.

MISTRA, N.L.; SINGH MUDHER, K.D. Total reflection X-ray fluorescence: a technique for trace element analysis in materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v.45, p. 65-74, 2002.

MOLISANI, R.V. et al. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Regional Environmental Change*, v. 4, p. 17-27, 2004.

MORAES, L.M.B. *Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos*. Piracicaba, 2004. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear da Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MUNIZ, D.H.F.; OLIVEIRA –FILHO, E.C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos deletérios sobre a saúde e meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, v.4, n.1/2, p.83-100, 2006.

NASCIMENTO FILHO, V.F. et al. Limits of a total reflection X-ray fluorescence system with double reflection module. *Biological Trace Elements Research*, v.71, p.423-430, 1999.

OGA, S; CAMARGO, M.M.A; BATISTUZZO, J.A.O. *Fundamentos de toxicologia*. 3. ed. São Paulo: Atheneu, 2008. 690p.

ONOSAKA, S.; TETSUCHIKAHARA, N.; MIN, K.S.P. Paradigm shift in zinc: metal pathology. *Tohoku Journal of Experimental Medicine*, v. 196, n.1, p. 1-7, 2002.

OLIVEIRA, J.P. Níquel. In: AZEVEDO, A.; CHASIN, A.A.M. *Metais: gerenciamento da toxicidade*, São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p. p.127-142.

PANICHEV, N.; WANDIWANA, K. Determination of hexavalente chromium in exhaled breath condensate among chrome smelter workers. In: TENTH RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY, 10., 2008, Salvador. *Anais...* Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2008. p. 91.

PAPAGIANNIS, I. et al. Cooper and zinc in four freshwater fish species from Lakes Pamvotis (Greece). *Environmental International*, v.30, p. 357-362, 2004.

PARAQUETTI, H.H.M. et al. Mercury Speciation Changes in Waters of the Sepetiba Bay, SE Brazil during Tidal Events and Different Seasons. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 6, p.1259-1269, 2007.

PAUSTENBACH, D. et al. Human health risk and exposure assessment of chromium (VI) in tap water. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, v.66, p.1295-1339, 2003.

PEDROSA, L.F.C.; COZZOLINO, S.M.F. Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da Cidade de Natal/RN. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v, 21, n. 2, p. 154-157, 2001.

PENNA-FRANCA, E. et al. Aplicabilidade da análise pelos parâmetros críticos, usualmente empregada para instalações nucleares no controle da poluição do ambiente marinho por metais pesados. *Ciência e Cultura*, v. 36, n. 2, p. 215-219, 1984.

PEREIRA, O.M. et al. Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). *Revista Instituto Adolfo Lutz*, v.61, n.1, p.19-25, 2002.

PFEIFFER, W. C. et al. Metais pesados no pescado da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro RJ. *Ciência e Cultura*, v.37, n.2, p.297-302, fev. 1985.

PINTO, L.O.M. *Implicações da contaminação por metais pesados no meio ambiente da Baía de Sepetiba e entorno: o caso da cia mercantil ingá*. Niterói, 2005. 133f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Ambientais) – Sistemas de Gestões Ambientais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

PROCHNOW, E.A.; PROCHNOW, T.R.; CAMACHO L.R. Chromium circulation between biotic and abiotic compartments with sign of bioindication in a non-changed peatland located in Guaíba, RS, Brazil. *Acta Scientiae*, v.7, n.2, p.41-49, jul./dez. 2005.

PTASHYNSKI, M.D. et al. Toxicology of dietary nickel in lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*). *Aquatic Toxicology*, v. 58, p. 229–247, 2002

QXAS - Quantitative X-ray analysis system, software package, IAEA, Vienna, 1970.

RAINBOW, P.S. Biomonitoring of heavy metal availability in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 31, p. 183–192, 1995.

RAINBOW, P.S. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution*, v. 120, p. 497–507, 2002.

RAO, L. M.; PADMAJA, G. Bioaccumulation of heavy metals in *M. cyprinoids* from the harbor waters of Visakhapatnam. *Bulletin of Pure and Applied Science*, v.19, n.2, p. 77–85, 2000.

RDA. Recommended dietary allowance. 10. ed. Washington, D.C.: National Academic Press, 1989. 302 p.

REBELO, M.F.; AMARAL, M.C.R.; PFEIFFER, W.C. High Zn and Cd accumulation in oyster *Crassostrea rhizophorae* and its relevance as a sentinel species. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, p. 1341-1358, 2003.

RÉGINE, M. et al. Mercury distribution in fish organs and food regimes: Significant relationships from twelve species collected in French Guiana (Amazonian basin). *Science of the Total Environmental*, v.368, p.262-270, 2006.

RIBEIRO, A.P. *Procedimento de fracionamento comparando o modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. São Paulo, 2006. 159 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ROCHA, A.A; PEREIRA, D.N.; PÁDUA, B.H. Produtos de pesca e contaminantes químicos na águas da Represa Billings, São Paulo (Brasil). *Revista de Saúde Pública*, v.19, n.5, p.401-410, 1985.

SANTOS, A.L.B. et al. Relação peso-comprimento de *Orthopristis ruber* (Cuvier) (Teleostei, Haemulidae) na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, v.21, n.2, p.185-187, jun. 2004.

SAS Institute. SAS® User's Guide: SAS Institute Inc. Cary, 1999. CD-ROM.

SEIBERT, E. L. *Determinação de elementos traço em amostras de água do Mar, sedimento, mexilhões e ostras, da região costeira da ilha de Santa Catarina, SC, Brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado*. Santa Catarina, 2002. 149f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

SEIXAS, T.G. et al. Distribuição de selênio em organismos marinhos da Baía de Guanabara/ RJ. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 554-559, 2007.

SEIXAS, T.G.; KERING, H.A. O selênio no meio ambiente. *Oecologia Braziliensis*, v.11, n.2, p. 264-276, 2007.

SELLANES, A. G. et al. Mercúrio em Peixes Marinhos. *Acta Scientiae Veterinarie*, v. 30, n. 2, p. 107-112, 2002.

SEMADS. Secretaria de Estado de Meio Ambiente Desenvolvimento Sustentável. *Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macrorregião 2: Bacia da Baía de Sepetiba*. Rio de Janeiro: SEMADS, 2001a. 79 p.

SEMADS. Secretaria de Estado de Meio Ambiente Desenvolvimento Sustentável. *Ambientes das Águas no Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: SEMADS, 2001b. 228 p.

SILVA, C. S. Cromo. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. *Metais: gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p, cap. 2, p. 35–65.

SIMABUCO, S. M. *Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)*. 2000. 144f. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

SIMÃO, A.M. *Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico*. São Paulo: Nobel, 1985. 265p.

SIQUEIRA, E.M.A.; ALMEIDA, S.G.; ARRUDA, A. Papel adverso do ferro no organismo. *Comunicação em ciências da saúde*, v. 17, n. 3, p. 229-236, 2006.

SZEFER, P. et al. Distribution and relationships of trace metals in soft tissue, byssus and shells of *Mytilus edulis trossulus* from the southern Baltic. *Environmental Pollution*, v.120, n.2, p.423-444, 2002.

TACO (Tabela Brasileira de Composição de Alimentos). 2. ed. São Paulo: Universidade de Campinas (UNICAMP), 2006. 113p. Disponível em:

<http://www.unicamp.br/nepa/taco/contar/taco_versao2.pdf>. Acesso em 08 de jun. 2008.

TÜRKMEN, M. et al. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas. *Food chemistry*, v. 113, p. 233-237, 2009.

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

ULLRICH, S. M.; TANTON, T.W.; ABDRAHITOVA, S. A. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 3, p. 241-293, 2001.

ULUOZLU, O.D. et al. Trace metals in nine species of fish from the Black and Aegean seas, Turkey. *Food Chemistry*, v. 104, p. 835-840, 2007.

UYSAL, K.; YILMAZ, E.; KÖSE. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). *Microchemical Journal*. v.90, p. 67-70, 2008.

UNEP. United Nations Environment Programme. Global mercury assessment, 2002. Disponível em: <<http://www.chem.unep.ch/mercury/WGmeeting/revreport-Ch4.pdf>>. Acesso: 10 jun. de 2008.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Mercury Update: Impact on Fish Advisories, 2001. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/fish/advice/mercupd.pdf>. Acesso em 20 jun. 2008.

VAISMAN, A.G.; MARINS, R.V.; LACERDA, L.D. Characterization of the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae*, as a biomonitor for mercury in tropical estuarine systems. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.73, p. 582-588, 2005.

VIARENGO A. Heavy metals in marine invertebrates: Mechanisms of regulation and toxicity at the cellular level. *Reviews in Aquatic Sciences*, v. 1, p. 295-317, 1989.

WIDIANARKO, B. et al. Associations between trace metals in sediment, water, and guppy, *Poecilia reticulata* (Peters), from urban streams of Semarang, Indonesia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 46, p. 101-107, 2000.

WHITE, S. L.; RAINBOW, P. S. On the metabolic requirements for copper and zinc in mollusks and crustaceans. *Marine Environmental Research*, v.16, p. 215-216, 1985.

WHO. World Health Organization. Environmental Health Criteria 17: Manganese. Geneva: WHO, 1981.

WHO. World Health Organization. Mercury - environmental aspects, 1989. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm>>. Acesso em: junho de 2008.

WHO. World Health Organization. Inorganic Mercury, 1991. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc118.htm#PartNumber:3>>. Acesso em: 12 jun. de 2008.

WHO. World Health Organization. Environmental Health Criteria: Copper. Geneva: WHO, 1998.

WHO. World Health Organization. Mercury Air Quality Guidelines, 2000. Disponível em: <http://www.euro.who.int/document/aig/6_9mercury.pdf>. Acesso em: 20 de jun. 2008.

YALLOUZ, A.; CAMPOS, R.C.; LOUZADA, A. Níveis de mercúrio em atum sólido enlatado comercializado na cidade do Rio de Janeiro. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n. 1, p. 1-4, jan./abr.2001.

YILMAZ, F. et al. Heavy metal levels in two fish species *Leuciscus cephalus* and *Lepomis gibbosus*. *Food Chemistry*, v.100, p. 830-835, 2007.

YUYING, H. et al. Beijing synchrotron radiation total-reflection X-ray fluorescence analysis facility and its applications on trace element study of cells. *Spectrochimica Acta Part B*, v.56, p. 2057–2062, 2001.