



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Alice de Souza Picaluga

**Contaminação por mercúrio no pescado comercializado
no Estado do Rio de Janeiro**

Rio de Janeiro

2018

Alice de Souza Picaluga

Contaminação por mercúrio no pescado comercializado no Estado do Rio de Janeiro

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos oceanográficos na Interface Continente-Oceano

Orientadora: Prof.^a Dra. Tatiana Lemos Bisi

Coorientador: Prof. Dr. José Lailson Brito Junior

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

P585

Picaluga, Alice de Souza.
Contaminação por mercúrio no pescado comercializado no
Estado do Rio de Janeiro / Alice de Souza Picaluga. – 2018.
77 f. : il.

Orientador: Tatiana Lemos Bisi.
Coorientador : José Lailson Brito Junior
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Oceanografia.

1. Peixes – Comércio – Rio de Janeiro, Região Metropolitana
do (RJ) – Teses. 2. Mercúrio – Contaminação – Teses. 3. Pescados –
Consumo – Rio de Janeiro, Região Metropolitana do (RJ) – Teses.
4. Mercúrio – Bioacumulação – Teses. I. Bisi, Tatiana Lemos. II.
Brito Junior, José Lailson. III. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Faculdade de Oceanografia. IV. Título.

CDU 597.2 : 661.849 (815.3)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7: 5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Alice de Souza Picaluga

Contaminação por mercúrio no pescado comercializado no Estado do Rio de Janeiro

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos oceanográficos na Interface Continente-Oceano

Aprovada em 26 de fevereiro de 2018.

Orientadora: Prof.^a Dra. Tatiana Lemos Bisi
Faculdade de Oceanografia - UERJ

Coorientador: Prof. Dr. José Lailson Brito Junior
Faculdade de Oceanografia - UERJ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre de Freitas Azevedo
Faculdade de Oceanografia - UERJ

Prof. Dr. Luciano Neves dos Santos
Departamento de Ecologia e Recursos Marinhos – Universidade
Federal do Estado do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que sempre me incentivaram e ensinaram a importância de ter a determinação de correr atrás dos meus sonhos. Todas as minhas conquistas são graças a vocês.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar e abençoar os meus sonhos e conquistas ao longo da minha trajetória, me mantendo sempre forte pra seguir em frente.

Aos professores e chefes do Laboratório de Mamíferos Aquáticos e Bioindicadores Profa Izabel Gurgel: José Lailson Brito Junior, Alexandre de Freitas Azevedo, Tatiana Lemos Bisi e Haydée Cunha, por terem me recebido no laboratório em 2012, me fornecendo o local essencial para o meu crescimento profissional e desenvolvimento deste trabalho e muitos outros.

À minha orientadora, Tatiana Lemos Bisi, por me receber no estágio, por me dar a oportunidade de ter bolsa de iniciação científica, por lutar por mim, acreditar em mim, me dar força, me dar broncas, conselhos e ter sempre a paciência e gentileza pra me ensinar o certo e o errado. Muito obrigada por sempre encontrar um tempo pra tirar minhas dúvidas, me auxiliar a escrever melhor e a me tornar uma profissional melhor.

Ao meu coorientador, José Lailson, por sempre me dar broncas necessárias, me passar ensinamentos importantes sobre a ecotoxicologia e vida profissional. Muito obrigada pelas contribuições essenciais no desenvolvimento do projeto e na dissertação.

À minha mãe, Sheila, por ser o meu porto seguro e o meu exemplo de força e determinação na vida. Você é a melhor pessoa desse mundo! Obrigada por me fazer acreditar em mim mesma sempre que eu não o fazia, por me enaltecer, estar sempre presente e me incentivar a buscar meus sonhos.

Ao meu pai, Antônio Félix, por ser o meu exemplo de bondade e caráter. Obrigada por ter me ensinado a sempre fazer o correto, por se interessar pelo meu trabalho e me enaltecer sempre. O que eu mais queria no mundo, era ter você presente pra me ver realizar mais um sonho e me dizer que vai dar tudo certo. Você segue pra sempre nos meus pensamentos e no meu coração.

Ao meu marido, Kadu, por ser o meu companheiro, melhor amigo e uma das melhores pessoas que já conheci. Obrigada por sempre me fazer rir, brincar comigo, brigar comigo, aturar meus estresses e nervosismos, me dar conselhos, me apoiar e entender que sou uma negação pra fazer a formatação de trabalhos científicos e consequentemente sempre fará a formatação pra mim. Eu te amo muito e não teria conseguido sem você.

Aos meus companheiros e amigos do MAQUA. Cada um de vocês me ensinou um pouco sobre amizade, companheirismo e fé, os quais foram essenciais na minha trajetória. Um

agradecimento especial ao Carlos, Neto, Bianca, André, Mariana, Raissa, Joana, Nara, Yasmin, Lorena e Bruna, por todos os momentos descontrídos, risadas e saídas. Vocês são muito especiais pra mim.

À minha amiga, Bárbara, por ser uma pessoal incrível, um exemplo de trabalho duro, gentileza e determinação. Obrigada por toda ajuda, mas especialmente aquelas tarde da noite, por todos conselhos, por sempre estar disposta a me ensinar e por ser uma grande amiga.

À minha amiga, Emi, por ser uma pessoa especial e grande amiga, sempre me ajudando com tudo que eu preciso, inclusive a manter a calma nos momentos mais turbulentos. Obrigada pela nossa amizade.

À CAPES, pela bolsa concedida no mestrado.

Ao André do PPG-OCN, por estar sempre disposto a ajudar com tudo que precisei ao longo do mestrado.

Ao professor, Olaf Malm, por ter me recebido no laboratório Radioisótopos na UFRJ para que eu realizasse as análises de metilmercúrio.

Ao Petrus Magnus, por ter me ensinado a análise de metilmercúrio e estar sempre disposto a ajudar e tirar dúvidas.

Aos professores, Alexandre de Freitas Azevedo, Luciano Neves dos Santos, Haydée Cunha e Cristiano Lazoski, que aceitaram o convite de participação da banca.

Pode se viver uma vida magnífica quando se sabe trabalhar e amar.
Trabalhar por aquilo que se ama e amar aquilo em que se trabalha.

Leon Tolstoi

RESUMO

PICALUGA, Alice de Souza. **Contaminação por mercúrio no pescado comercializado no Estado do Rio de Janeiro**. 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

O mercúrio é um elemento-traço de elevada toxicidade e propriedades neurotóxicas, que fornece riscos à saúde humana mediante a alimentação por pescado contaminado. O objetivo do presente estudo foi determinar o nível de contaminação por mercúrio em pescado comercializado na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro. As espécies foram escolhidas de acordo com a preferência de consumo pela população do Estado do Rio de Janeiro, na procedência do pescado e/ou nível trófico da espécie, e foram adquiridas de duas formas. Foram coletados no período entre junho de 2015 e agosto de 2017, 8 tipos de pescado comercializados em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro: abadejo, cação, congro rosa, linguado, salmão, panga, moluscos bivalves e atum enlatado. E foram coletadas entre fevereiro e setembro de 2014, quatro espécies de peixes obtidos por meio da pesca na Baía de Guanabara: bagre (*Genidens barbatus*), corvina (*Micropogonias furnieri*), robalo-peba (*Centropomus parallelus*) e tainha (*Mugil liza*). A determinação de mercúrio total (HgT) baseou-se em Malm et al. (1989) e Bastos et al. (1998). Os tecidos musculares foram digeridos por uma mistura de ácidos e as concentrações de mercúrio total foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (FIMS 400, *Perkin Elmer*). A precisão e exatidão dos métodos analíticos foram determinadas utilizando materiais certificados, DORM-3 (NRC, Canadá) e material interno de referência (MIR). Os dados foram analisados estatisticamente através do programa STATISTICA versão 7.0 para Windows (StatSoft, Inc. 1984–2004, USA). Foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de mercúrio total e as espécies de pescado adquirido em mercados (Teste de *Kruskal-Wallis* $H_{7,96=85,21} p < 0,0001$), sendo as menores concentrações encontradas no panga ($0,001 \pm 0,001 \text{ mg.Kg}^{-1}$), salmão ($0,010 \pm 0,009 \text{ mg.Kg}^{-1}$) e mexilhões ($0,002 \pm 0,0006 \text{ mg. Kg}^{-1}$), enquanto que as concentrações mais elevadas foram encontradas no cação ($1,285 \pm 0,456 \text{ mg.Kg}^{-1}$). Não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de mercúrio total no pescado adquirido em mercados e as marcas comercializadas (Teste *Mann-Whitney U*; $p > 0,05$). As concentrações de metilmercúrio encontradas no cação, apresentaram média de $1,185 \pm 0,503 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e a porcentagem do montante de metilmercúrio em relação às concentrações de mercúrio total apresentou média de $93 \pm 21,98 \%$. Foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de mercúrio total e os peixes da Baía de Guanabara (Teste de *Kruskal-Wallis* $H_{(3,109)} = 72,65$; $p < 0,0001$), sendo as menores concentrações encontradas na tainha ($0,006 \pm 0,005 \text{ mg.Kg}^{-1}$) e as mais elevadas encontradas no bagre ($0,203 \pm 0,07 \text{ mg.Kg}^{-1}$). Foram encontradas correlações significativamente positivas entre as concentrações de mercúrio total e os dados biológicos da corvina (Correlação de *Spearman*, $p < 0,0001$). O PTWI para as espécies se mostrou crítico para a ingestão de cação e crítico para ingestão de abadejo, atum enlatado, congro rosa, linguado, bagre, corvina e robalo-peba, por uma criança. O cação apresentou concentrações acima do limite de $1,0 \text{ mg. Kg}^{-1}$ estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para peixes predadores, sendo que dois exemplares apresentaram concentrações mais elevadas que o dobro do permitido. Esses resultados são preocupantes sob o ponto de vista de saúde pública, uma vez que a ingestão dessa espécie poderia acarretar em diversos distúrbios a saúde humano, salientando a importância de identificar quais espécies podem ser consumidas ou evitadas e com qual frequência.

Palavras chave: Elemento-traço, Consumo humano, Pescado, Bioacumulação

ABSTRACT

PICALUGA, Alice de Souza. **Contamination by mercury in fish commercialized in Rio de Janeiro State**. 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Mercury is a trace element of high toxicity and neurotoxic properties, which poses risks to human health through contaminated fish feed. The objective of the present study was to determine the mercury contamination in fish commercialized in the metropolitan region of the State of Rio de Janeiro. The species were chosen according to a consumption preference of the population of the State of Rio de Janeiro, in the origin of fish and/or trophic level of the species and were acquired by two forms. In the period between June 2015 and August 2017, 8 types of fish traded in markets in the metropolitan region of the State of Rio de Janeiro were collected: pout, shark, ling, sole, salmon, panga, bivalve mussels and canned tuna. Four species of fish obtained from fishing in Guanabara Bay were collected from February to September 2014: catfish (*Genidens barbatus*), corvina (*Micropogonias furnieri*), sea bass (*Centropomus parallelus*) and mullet (*Mugil liza*). The determination of total mercury (THg) was based in Malm et al. (1989) e Bastos et al. (1998). The muscular tissues were digested with an acid mixture and the total mercury concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry by cold vapor (FIMS 400, *Perkin Elmer*). The accuracy and precision were determined by using DORM-3 (NRC, Canada) and internal reference material. The results were analyzed statically throughout the program STATISTICA version 7.0 for Windows (StatSoft, Inc. 1984–2004, USA). Significant differences were found between concentrations of total mercury and fish species acquired in markets (*Kruskal-Wallis* test $H_{7,96=85,21} p < 0,0001$), being the lowest concentrations found in panga ($0,001 \pm 0,001 \text{ mg.Kg}^{-1}$), salmon ($0,010 \pm 0,009 \text{ mg.Kg}^{-1}$) and mussels ($0,002 \pm 0,0006 \text{ mg.Kg}^{-1}$), while the highest concentrations were found in shark ($1,285 \pm 0,456 \text{ mg.Kg}^{-1}$). No significant differences were found between the concentrations of total mercury in the fish caught in the markets and the trade marks (*Mann-Whitney* U test, $p > 0,05$). The concentrations of methylmercury found in shark presented an average of $1,185 \pm 0,503 \text{ mg.Kg}^{-1}$ and the percentage of the amount of methylmercury in relation to the concentrations of total mercury presented average of $93 \pm 21,98 \%$. There were significant differences between concentrations of total mercury and Guanabara Bay fish (*Kruskal-Wallis* H test $(_{3,109}) = 72,65, p < 0,0001$), with the lowest concentrations being found in the mullet ($0,006 \pm 0,005 \text{ mg.Kg}^{-1}$) and the highest levels found in catfish ($0,203 \pm 0,07 \text{ mg.Kg}^{-1}$). Positive significantly correlations were found between total mercury concentrations and corvina biological data (Spearman Correlation, $p < 0,0001$). The PTWI for the species was critical for the ingestion of shark and critical for ingestion of abadejo, canned tuna, ling, linguado, catfish, corvina and sea bass by a child. The concentration had concentrations above the limit of $1,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ established by the World Health Organization (WHO) for predatory fish, with two specimens having concentrations higher than double that allowed. These results are of concern from the point of view of public health, since the ingestion of this species could lead to several human health disorders, emphasizing the importance of identifying which species can be consumed or avoided and how often.

Key words: Trace element, Human consumption, Fish, Bioaccumulation

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 – | Ciclo do mercúrio no meio ambiente aquático..... | 27 |
| Figura 2 – | Bioacumulação de íon mercúrio (Hg^{2+}) e metilmercúrio (CH^3Hg^+) pelo fitoplâncton e zooplâncton..... | 29 |
| Figura 3 – | Embalagem de peixe comercializada em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro..... | 36 |
| Figura 4 – | Embalagem de moluscos bivalves comercializados em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro..... | 37 |
| Figura 5 – | Lata de atum comercializada em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro..... | 37 |
| Figura 6 – | Esquema de um exemplar de bagre (<i>Genidens barbatus</i>)..... | 38 |
| Figura 7 – | Esquema de um exemplar de corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>)..... | 38 |
| Figura 8 – | Esquema de um exemplar de robalo-peba (<i>Centropomus parallelus</i>)..... | 38 |
| Figura 9 – | Esquema de um exemplar de tainha (<i>Mugil liza</i>)..... | 38 |
| Figura 10 – | Espectrômetro de absorção atômica com gerador de vapor frio (FIMS-400, Perkin Elmer), utilizado para determinação do mercúrio total..... | 42 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | | |
|--------------|---|----|
| Gráfico 1 – | Valores de absorvância obtidos a partir das amostras da curva de calibração para análise de mercúrio total que foram utilizados para determinação do limite de detecção do equipamento (FIMS 400 – <i>Perkin Elmer</i>)..... | 37 |
| Gráfico 2 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular do pescado adquirido em mercados (n=96)..... | 41 |
| Gráfico 3 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de cação entre as marcas analisadas..... | 43 |
| Gráfico 4 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de congro rosa entre as marcas analisadas..... | 43 |
| Gráfico 5 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de linguado entre as marcas analisadas..... | 44 |
| Gráfico 6 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de atum enlatado entre as marcas analisadas..... | 44 |
| Gráfico 7 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de abadejo entre as marcas analisadas..... | 45 |
| Gráfico 8 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de salmão e entre as marcas analisadas..... | 45 |
| Gráfico 9 – | Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular dos peixes da Baía de Guanabara (n=100)..... | 48 |
| Gráfico 10 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o comprimento total (cm) de corvina, <i>Micropogonias furnieri</i> , (n=30)..... | 49 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Gráfico 11 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o comprimento total (cm) de tainha, <i>Mugil liza</i> , (n=35)..... | 50 |
| Gráfico 12 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total no tecido muscular (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) e o comprimento total (cm) de bagre, <i>Genidens barbatus</i> , (n=16)..... | 50 |
| Gráfico 13 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o comprimento total (cm) de robalo-peba, <i>Centropomus parallelus</i> , (n=19)..... | 51 |
| Gráfico 14 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o peso (g) de corvina, <i>Micropogonias furnieri</i> , (n=30)..... | 51 |
| Gráfico 15 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o peso (g) de tainha, <i>Mugil liza</i> , (n=35)..... | 52 |
| Gráfico 16 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total no tecido muscular (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) e o peso (g) de bagre, <i>Genidens barbatus</i> , (n=16)..... | 52 |
| Gráfico 17 – | Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg ⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o peso (g) de robalo-peba, <i>Centropomus parallelus</i> , (n=19)..... | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1 – | Resultados descritivos das concentrações de mercúrio total (HgT) em pescado consumido no Estado do Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP), mediana, valores mínimos e máximos. Expressos em mg.Kg ⁻¹ , peso úmido..... | 45 |
| Tabela 2 – | Resultados do Teste de Tukey para N desiguais, aplicado sobre postos para comparações múltiplas das concentrações de HgT encontradas no pescado comercializado em mercados da região metropolitana do Rio de Janeiro..... | 46 |
| Tabela 3 – | Resultados descritivos das concentrações de metilmercúrio, mercúrio total e porcentagem do montante de metilmercúrio em relação às concentrações de mercúrio total, incluindo média, desvio padrão, mediana, concentrações mínimas e máximas (Mín-Max)..... | 50 |
| Tabela 4 – | Resultados descritivos do comprimento total (cm) das espécies de peixes obtidas por meio da pesca na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP) e mediana..... | 51 |
| Tabela 5 – | Resultados descritivos do peso (g) das espécies de peixes obtidas por meio da pesca na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP) e mediana..... | 51 |
| Tabela 6 – | Resultados descritivos das concentrações de mercúrio total em peixes provenientes da pesca na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP), mediana, valores mínimos e máximos. Expressos em mg.Kg ⁻¹ , peso úmido..... | 51 |
| Tabela 7 – | Resultados do Teste de Tukey para N desiguais, aplicado sobre postos para comparações múltiplas das concentrações de mercúrio total encontradas no tecido muscular dos peixes da Baía de Guanabara..... | 52 |
| Tabela 8 – | PTWI de mercúrio total para pescado adquirido em mercados e para os peixes da Baía de Guanabara mostrando a quantidade máxima de peixe ingerida em gramas para adultos e crianças | 58 |

Tabela 9 – Concentrações de mercúrio total (HgT) em tecido muscular de cação-azul (*Prionace glauca*) ao redor do mundo. Valores expressos em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (peso úmido)..... 60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| CT | Comprimento total |
| DORM-3 | Material certificado de referência |
| DP | Desvio padrão |
| FIMS | <i>Flow Injection Mercury System</i> |
| Hg | Mercúrio |
| HgT | Mercúrio total |
| MeHg | Metilmercúrio |
| Milli-Q | Água ultra-pura |
| MIR | Material interno de referência |
| N | Número de indivíduos |
| NRC | <i>National Research Council</i> |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| OMS | Organização Mundial da Saúde |
| WHO | <i>World Health Organization</i> |
| FAO | <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------------------------|---|
| cm | Centrím metro |
| $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ | Dimetilmercúrio |
| g | Gramas |
| ° | Grau |
| CH_3- | Grupamento metil |
| \pm | Mais ou menos |
| < | Menor |
| > | Maior |
| Hg^0 | Mercúrio elementar |
| Hg^{2+} | Mercúrio inorgânico |
| CH_3Hg^+ | Metilmercúrio |
| m | Metros |
| HNO_3 | Molécula de ácido nítrico |
| H_2SO_4 | Molécula de ácido sulfúrico |
| HONH_3 | Molécula de cloridrato de hidroxilamina |
| KMnO_4 | Molécula de permanganato de potássio |
| H_2O_2 | Molécula de peróxido de hidrogênio |
| x | Multiplicação |
| Kg | Quilogramas |
| mL | Mililitro |
| mg.Kg^{-1} | Unidade de concentração |

SUMÁRIO

| | | |
|------|---|----|
| | INTRODUÇÃO | 20 |
| 1 | REFERENCIAL TEÓRICO | 22 |
| 1.1 | Mercúrio (Hg) | 22 |
| 1.2 | Metilação do mercúrio | 24 |
| 1.3 | Ciclo biogeoquímico do mercúrio | 25 |
| 1.4 | Entrada do mercúrio nas teias tróficas marinhas | 27 |
| 1.5 | O mercúrio em peixes | 29 |
| 1.6 | Consumo de peixes no Brasil e a exposição ao mercúrio | 31 |
| 2 | OBJETIVOS | 34 |
| 2.1 | Geral | 34 |
| 2.2 | Específicos | 34 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 | Amostragem | 35 |
| 3.2 | Descontaminação de vidraria para mercúrio total (HgT) | 38 |
| 3.3 | Descontaminação de vidraria para Metilmercúrio (MeHg) | 38 |
| 3.4 | Secagem das amostras | 39 |
| 3.5 | Grau de pureza dos reagentes utilizados nas análises de mercúrio total | 39 |
| 3.6 | Grau de pureza dos reagentes utilizados nas análises de metilmercúrio | 39 |
| 3.7 | Determinação de mercúrio total | 39 |
| 3.8 | Limite de detecção do FIMS-400 | 41 |
| 3.9 | Limite de detecção do método para mercúrio total | 41 |
| 3.10 | <u>Certificação do método para mercúrio total</u> | 42 |
| 3.11 | <u>Cálculo das concentrações de mercúrio total</u> | 42 |
| 3.12 | <u>Determinação de metilmercúrio</u> | 42 |
| 3.13 | <u>Certificação do método para metilmercúrio</u> | 43 |
| 3.14 | <u>Cálculo das concentrações de metilmercúrio</u> | 43 |
| 3.15 | <u>Tratamento estatístico dos dados</u> | 43 |
| 3.16 | <u>Cálculo do PTWI (<i>Provisional tolerable weekly intake</i>)</u> | 44 |
| 4 | RESULTADOS | 45 |
| 4.1 | Mercúrio Total (HgT) no pescado adquirido em mercados | 45 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.2 | Metilmercúrio no cação adquirido em mercados..... | 50 |
| 4.3 | Mercúrio Total (HgT) nos peixes da Baía de Guanabara..... | 50 |
| 4.4 | Valores de ingestão toleráveis para mercúrio total e metilmercúrio..... | 58 |
| 5 | DISCUSSÃO..... | 59 |
| 5.1 | Mercúrio Total (HgT) no pescado adquirido em mercados..... | 59 |
| 5.2 | Metilmercúrio (MeHg) nos cações adquiridos em mercados..... | 63 |
| 5.3 | Mercúrio Total (HgT) nos peixes da Baía de Guanabara..... | 63 |
| 5.4 | Correlações entre as concentrações de mercúrio total e dados biológicos..... | 65 |
| 5.5 | Comparação com os limites para consumo humano..... | 66 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 69 |
| | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 70 |
| | REFERÊNCIAS | 71 |

INTRODUÇÃO

A população mundial encontra-se concentrada nas zonas costeiras (CICIN-SAIN & KNECHT, 1998), gerando diversos impactos antrópicos aos oceanos, que vêm aumentando drasticamente ao longo dos anos. Com isso, os oceanos acabam atuando como um depósito de vasta variedade de substâncias, despejadas propositalmente ou acidentalmente no ambiente marinho (KENNISH, 1977). Entre os elementos-traço, o mercúrio se destaca, sendo considerado um dos contaminantes mais perigosos e nocivos sob o ponto de vista toxicológico (IRWIN *et al.*, 1997).

O mercúrio encontra-se no meio ambiente provindo de fontes naturais e antrópicas, além de apresentar-se sob diversas formas químicas, as quais integram um ciclo complexo de especiação em escala global. Na interface marinha do ciclo, o metilmercúrio, a forma mais tóxica do mercúrio, é disponibilizado para o ambiente por meio da ação de micro-organismos (AZEVEDO, 2003), sendo por fim, acumulado pelos organismos marinhos, inclusive pela ictiofauna (KASPER *et al.*, 2007). A incorporação pela ictiofauna é realizada por intermédio da superfície corpórea, brânquias, mas principalmente através da dieta (WHO, 1991). Uma vez assimilado, o mercúrio possui potencial de biomagnificar ao longo da teia trófica (GRAY, 2002), desta forma, é adquirido em concentrações elevadas por peixes predadores e de grande porte (CAI *et al.*, 2006), tornando-se o grupo que apresenta maior potencial de contaminação para os seres humanos (FERREIRA *et al.*, 2012).

Os peixes são recursos alimentares importantes na dieta dos seres humanos, pois fornecem vitaminas e minerais de qualidade, além de ser fonte de ácidos graxos essenciais à saúde humana, sendo a sua ingestão, associada à redução do risco de desenvolver doenças cardiovasculares e inflamatórias (SARTORI; AMANCIO, 2012). No entanto, a exposição ao mercúrio mediante a alimentação de pescado contaminado oferece um cenário crítico, já que cerca de 90% do mercúrio encontrado no tecido muscular dos peixes, encontra-se sob a forma metilmercúrio (LACERDA *et al.*, 1994), o qual cerca de 95% é absorvido pelo trato gastrointestinal (DÍEZ, 2008). Esse metal possui características neurotóxicas, atingindo severamente a saúde humana, resultando em diversos efeitos deletérios em todos os sistemas do corpo humano (IRWIN *et al.*, 1997) e prejudicando inclusive o desenvolvimento neurológico dos fetos mediante exposição pré-natal materna (GINSBERG; TOAL, 2000).

O consumo anual de peixes per capita no Brasil aumenta a cada ano (PORTAL BRASIL, 2017), se fazendo imprescindível o monitoramento das concentrações de mercúrio

nesses animais (LINS *et al.*, 2010). Inúmeros estudos avaliaram a exposição do ser humano por mercúrio, por meio das análises das concentrações em pescado, a fim de verificar o quão exposta ao mercúrio determinada população se encontra, no entanto, esses estudos se concentram principalmente na região Norte e Nordeste (e.g. PFEIFFER *et al.*, 1989; AKAGI *et al.*, 1995; BIDONE *et al.*, 1997; BRABO *et al.*, 1999; CASTRO *et al.*, 2016). Alguns estudos referentes à contaminação por mercúrio em peixes comercializados no Estado do Rio de Janeiro já reportaram concentrações de mercúrio que ultrapassam o limite estabelecido por WHO (World Health Organization) (YALLOUZ; CAMPOS, 2001; GARCIA *et al.*, 2000), entretanto estes são escassos e pontuais com poucas espécies.

Diante deste cenário, o presente estudo tem como objetivo determinar o nível de contaminação por mercúrio em pescado comercializado na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Mercúrio (Hg)

O mercúrio (Hg) é um metal amplamente estudado sob o ponto de vista toxicológico devido a sua elevada densidade e toxicidade (AZEVEDO, 2003). Pode ser encontrado sob diversas formas químicas e físicas no meio ambiente, por meio de fontes naturais e antrópicas. Dentre as fontes naturais, as principais contribuintes são: desgaseificação natural da crosta terrestre, atividades vulcânicas, erosões rochosas e evaporação dos corpos d'água. Já as fontes antrópicas mais significativas são: atividades de mineração, queima de combustíveis fósseis, produção de cloro e soda cáustica, utilização de fungicidas e fertilizantes e incineração de resíduos sólidos (WHO, 1990; ATSDR, 1999; DÍEZ, 2008).

As formas de mercúrio podem ser chamadas de “espécies”, uma vez que a ocorrência da especiação das mesmas determina o grau de toxicidade e exposição a qual os organismos estão sujeitos. São elas: mercúrio elementar (Hg^0), mercúrio inorgânico (Hg^{2+}) e as formas orgânicas: metilmercúrio (CH_3Hg^+) e dimetilmercúrio [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$] (MIRANDA *et al.*, 2007).

O mercúrio elementar é um metal de coloração prata que possui forma líquida em condições ambientes de temperatura e pressão (BOENING, 2000), insolúvel em água, que volatiliza conforme a temperatura se eleva (ATSDR, 1999). É capaz de ser transportado em escala global, sendo encontrado em áreas distantes da fonte de contaminação original (LACERDA; MALM, 2008), uma vez que é residente na atmosfera de três meses a dois anos (MANAHAN, 2013). Cerca de 80% do mercúrio elementar liberado para o meio ambiente provém do aporte antrópico, sendo amplamente utilizado na confecção de termômetros, baterias, lâmpadas elétricas e amálgamas dentárias (AZEVEDO, 2003; GUPTA, 2011). O meio de exposição mais significativo dos seres humanos ao mercúrio metálico ocorre em ambientes de trabalho, como nas indústrias de cloro e soda e fabricação e manuseio frequente de baterias, lâmpadas fluorescentes, termômetros, entre outros (WHO, 2003). A principal via de assimilação do mercúrio metálico pelo ser humano ocorre por meio das vias respiratórias. Aproximadamente 80% do vapor de mercúrio inalado é absorvido pelos pulmões, sendo isso possível devido a sua elevada lipofilicidade, o que lhe permite atravessar barreiras celulares (AZEVEDO, 2003; GUPTA, 2011), como a barreira hematoencefálica, interrompendo processos metabólicos e resultando em tremores e sintomas psicopatológicos (MANAHAN, 2013). O Hg^0 pode permanecer no cérebro por um longo período de tempo, sendo convertido

em mercúrio inorgânico ou ser excretado do corpo, por meio das fezes e/ou urina (AZEVEDO, 2003; GUPTA, 2011). Ademais, o mercúrio elementar pode ser assimilado em menor escala por meio do contato do metal na forma líquida com a pele, ocasionando sintomas leves como dermatites e pequenos ferimentos (IOMC, 2008).

Uma vez na atmosfera, o mercúrio metálico é oxidado em mercúrio inorgânico, espécie essa mais reativa e solúvel em água, sendo rapidamente depositado nos solos e corpos d'água por meio de deposição atmosférica úmida e/ou seca (IOMC, 2008). Além de seu estado elementar, existem duas formas inorgânicas oxidadas do mercúrio: íon mercurioso (Hg_2^{2+}) e íon mercúrico (Hg^{2+}), nas quais o átomo perdeu um e dois elétrons, respectivamente. Essas formas apresentam potencial de formar diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos (AZEVEDO, 2003). Esses compostos são resultantes da combinação com outros elementos e dentre eles os mais estudados na toxicologia são: cloreto de mercúrio (HgCl_2), cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), sulfeto de mercúrio (HgS) e acetato de mercúrio ($\text{HgC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) (WHO, 2003). A utilização desses sais se estende desde fins medicinais, como laxantes e antissépticos, à fabricação de fungicidas. Cerca de apenas 10 a 40 % dos sais de mercúrio, quando ingeridos, são absorvidos pelo trato gastrointestinal, sendo distribuído pelos órgãos e acumulando principalmente no fígado (GUPTA, 2011); a dose restante é excretada através das fezes (IOMC, 2008).

Além dos compostos inorgânicos, a combinação do íon mercúrico a um ou dois grupamentos metil (CH_3) origina duas espécies de mercúrio orgânico: metilmercúrio (CH_3Hg^+) e dimetilmercúrio [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$] (MIRANDA *et al.*, 2007). O dimetilmercúrio apresenta baixa estabilidade em ambiente ácido, tendendo à quebra em metilmercúrio (MALM, 1993). Também conhecido por “compostos organometálicos”, os compostos orgânicos podem ser encontrados sob três formas: ligado a radical alquil de cadeia curta, radical alquil de cadeia longa e ligado a radical aril, mais um ânion orgânico ou inorgânico (BROUSSARD *et al.*, 2002).

O metilmercúrio (MeHg), originado da combinação do íon mercúrico ligado ao alquil de cadeia curta, é considerado a forma mais perigosa sob o ponto de vista toxicológico (BROUSSARD *et al.*, 2002). É uma neurotoxina que apresenta elevada estabilidade química e propriedades lipossolúveis (BISINOTI; JARDIM, 2004), sendo a espécie mercurial mais suscetível à bioacumular nos organismos (DÍEZ, 2008) e biomagnificar de forma mais eficiente na teia alimentar. A principal via de exposição desse composto ocorre por meio da ingestão de organismos aquáticos (MALM, 1993). Uma vez assimilado por meio da alimentação, é absorvido pelo trato gastrointestinal (ATSDR, 1999; DÍEZ, 2008;

BROUSSARD *et al.*, 2002), sendo eliminado lentamente pelo organismo (BISINOTI; JARDIM, 2004). Uma vez na corrente sanguínea, aproximadamente 90% fixa-se à hemoglobina e, em menor proporção, no plasma (KERSHAW *et al.*, 1980), sendo rapidamente distribuído para os tecidos. Esta elevada mobilidade no organismo pode ser explicada pela associação do metilmercúrio com moléculas solúveis em água ou aminoácidos contendo grupamento tiol, devido à afinidade do cátion metil por grupamentos sulfidríla (-SH) (ATSDR, 1999). Ao se ligar ao aminoácido L-cisteína, formam um complexo estruturalmente similar ao do aminoácido L-metionina, permitindo ser transportado para as células por meio de uma proteína carreadora de aminoácido neutro e, inclusive, atravessar tanto a barreira hematoencefálica quanto a barreira placentária (KERPER *et al.*, 1992; KAJIWARA *et al.*, 1996; KAJIWARA *et al.*, 1997). Uma vez no cérebro, pode gerar diversos danos estruturais irreversíveis ao sistema nervoso, além de danos no sistema imunológico e cognitivo, impondo perigo iminente a mulheres grávidas e crianças, pois representam um público vulnerável. Fatores como o metabolismo, alimentação, sexo e idade influenciam na eliminação e resposta ao contaminante (WHO; FAO, 2009).

1.2 Metilação do mercúrio

O metilmercúrio é um composto de elevada estabilidade química, que aliado à sua lipofilicidade, propicia sua bioacumulação pela biota (MALM, 1993), sendo a metilação, processo primordial para seu acontecimento (WHO, 1990). A metilação decorre predominantemente em sedimentos aquáticos, seguido pela coluna d'água e com menor regularidade nos solos (COMPEAU; BARTHA, 1984). Pode ocorrer em condições aeróbias e anaeróbias sob dois mecanismos: biótico, mediado por meio de microrganismos e fungos, ou abiótico (WEBER, 1993).

O íon Hg^{2+} biodisponível no ambiente é prejudicial às bactérias, resultando em uma resposta protetiva a fim de eliminá-lo, transformando assim o íon mercúrico em metilmercúrio, espécie lipossolúvel mais facilmente eliminada (WASSERMAN *et al.*, 2001). A metilação biótica, exercida principalmente por meio de bactérias sulfato-redutoras (COUPEAU; BARTHA, 1985), se baseia na transferência de um ou dois grupamentos metil para o íon Hg^{2+} , mediada enzimaticamente pela metilcobalamina. A metilcobalamina é um composto análogo à vitamina B_{12} , disponível em consideráveis concentrações no ambiente,

pois é produzida por diversos organismos tanto aeróbios quanto anaeróbios (ULLRICH *et al.*, 2001; BISINOTI; JARDIM, 2004). A eficácia desse processo está diretamente relacionada à atividade microbiana e biodisponibilidade do mercúrio no ecossistema.

Quanto à metilação abiótica, pode ocorrer sob três formas: via reação de transmetilação, química e fotoquímica. Na reação de transmetilação ocorre a transferência do grupamento metil, por meio de via não-enzimática, devido à reação com a metilcobalamina produzida por bactérias em ambiente controlado. Enquanto que metilação química ocorre por meio da doação do CH^{3+} através dos ácidos húmicos e fúlvicos ao Hg^{2+} e a metilação fotoquímica é caracterizada pela transferência do grupamento metil em presença de radiação ultravioleta (BISINOTI; JARDIM, 2004; MIRANDA *et al.*, 2007).

Fatores físico-químicos como pH, salinidade e potencial redox (WHO, 1990) também influenciam, favorecendo ou desfavorecendo o processo de metilação. Segundo COMPEU e BARTHA (1984), condições ambientais anóxicas, com baixa salinidade, potencial redox negativo e pH ácido, favorecem uma maior taxa de metilação no ambiente.

Tanto a metilação quanto a desmetilação, são processos responsáveis pelo equilíbrio das concentrações desse composto nas teias alimentares (ULLRICH *et al.*, 2001). A decomposição do metilmercúrio, realizada predominantemente por organismos aeróbios, é mediada pela enzima hidrolase, a qual quebra a ligação entre o carbono e o mercúrio, liberando metano e o grupamento metil. Posteriormente, a enzima redutase converte o Hg^{2+} em mercúrio metálico, o qual é retorna para o ambiente sob a forma gasosa (CLARKSON *et al.*, 1982). Ademais, também pode ocorrer por meio da fotodegradação por luz solar, favorecendo a redução ao mercúrio metálico, aumentando seu fluxo para a atmosfera (ULLRICH *et al.*, 2001; BISINOTI; JARDIM, 2004).

1.3 Ciclo biogeoquímico do mercúrio

O ciclo do mercúrio (Figura 1) no meio ambiente apresenta uma conexão estável entre quatro compartimentos: atmosférico, terrestre, aquático e biótico (WIENER *et al.*, 2003). Acredita-se que existam dois ciclos, que combinados, resultam no ciclo biogeoquímico do mercúrio: ciclo global e ciclo local. O ciclo global envolve a circulação atmosférica do mercúrio elementar (Hg^0), incluindo a desgaseificação da crosta terrestre, circulação atmosférica e precipitação através das chuvas, disponibilizando o mercúrio para os solos e

ambientes aquáticos, em escala global; e o ciclo local, compreendendo a metilação do mercúrio por meio das emissões antropogênicas do metal (BOENING, 2000).

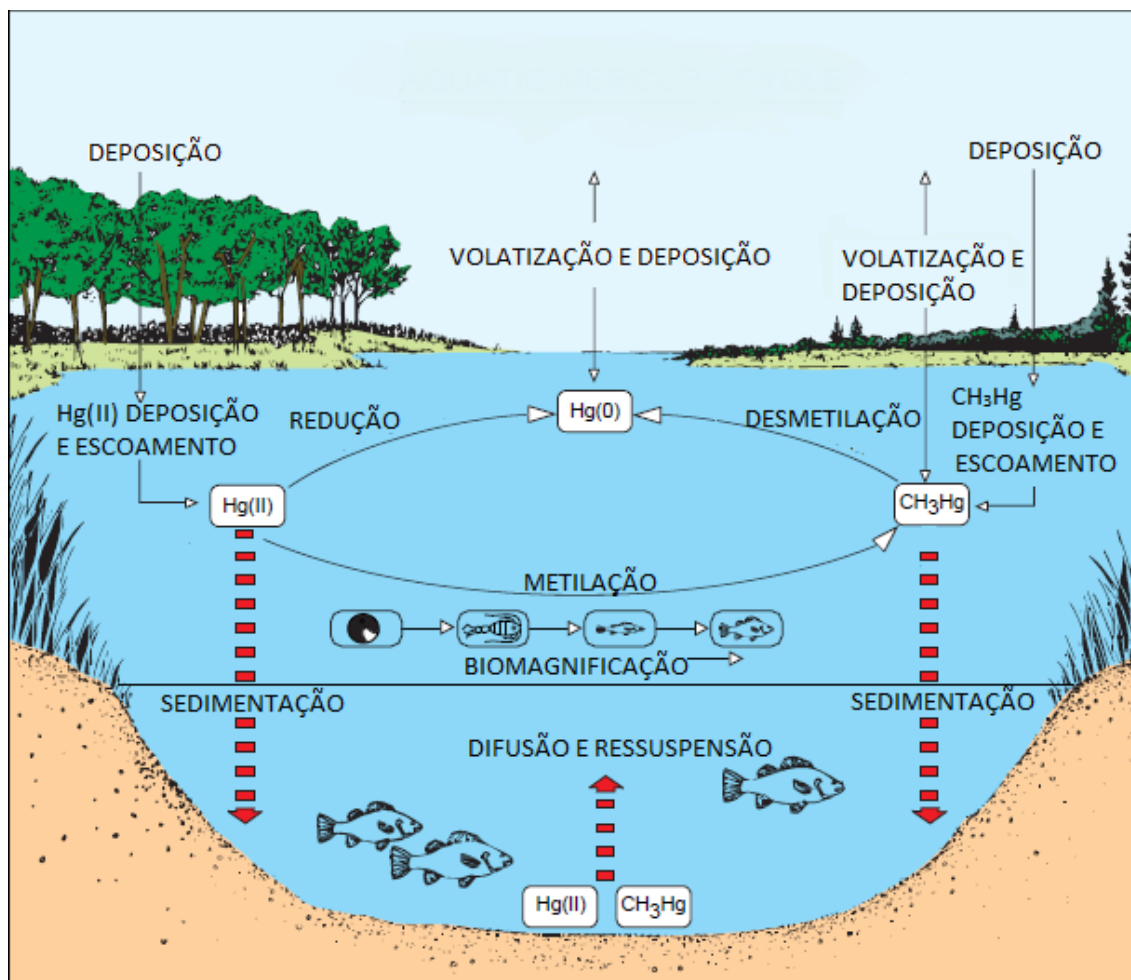
O Hg^0 , emitido por meio de fontes naturais e antrópicas, e através da volatilização do Hg^0 (aq) proveniente do sistema aquático, promovem um fluxo de mercúrio metálico para a atmosfera. Aproximadamente 95 % do mercúrio presente na atmosfera, encontra-se sob a forma Hg^0 (MOREL *et al.*, 1998), apresentando residência na mesma de 4 meses a 3 anos (WHO, 1990). A parcela restante é composta por compostos inorgânicos, como o cloreto de mercúrio (HgCl_2), hidrato de mercúrio ($\text{Hg}(\text{OH})_2$), além de monometilmercúrio e dimetilmercúrio (AZEVEDO, 2003). O Hg^0 é amplamente dispersado no ambiente, podendo ser encontrado há quilômetros de distância da fonte original de emissão (DÍEZ, 2008).

Na interface sólido-líquido da atmosfera, em nuvens e névoa, o Hg^0 é lentamente oxidado em Hg^{2+} , sendo o ozônio o principal agente dessa reação (MOREL *et al.*, 1998). Posteriormente, o mercúrio pode retornar à superfície terrestre e aquática sob a forma de Hg^{2+} dissolvido, por meio de precipitação atmosférica. A deposição seca durante precipitação é a principal etapa responsável pelo retorno do mercúrio ao solo e águas superficiais (ULLRICH *et al.*, 2001).

No ambiente terrestre, o Hg^{2+} pode ser reduzido à Hg^0 por intervenção de bactérias anaeróbias, sendo volatilizado pelo processo de desgaseificação da crosta terrestre e retornando assim à atmosfera. Ademais, pode ser adsorvido ao material orgânico, principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos. Sua especiação e estabilidade nos solos dependerá predominantemente da estrutura do solo, do pH e da salinidade. As chuvas ácidas podem ocasionar na lixiviação dos solos, fazendo com que o mercúrio iônico no ambiente terrestre seja carregado para o sistema aquático (MOREL *et al.*, 1998; AZEVEDO, 2003; BISINOTI; JARDIM, 2004).

No ambiente aquático estão presentes tanto o mercúrio iônico quanto o mercúrio elementar. O Hg^{2+} pode se complexar com a hidroxila, íons cloreto e com formas de enxofre (S^- e HS^-), assim como ser reduzido à Hg^0 por meio de fotorredução ou mediada por bactérias e retornar à atmosfera. Nas camadas superiores dos sedimentos, o Hg^{2+} é em parte metilado em metilmercúrio e dimetilmercúrio através de bactérias bênticas. O metilmercúrio será introduzido nas teias tróficas e, sob condições propícias de pH, o dimetilmercúrio, devido à sua natureza volátil e insolúvel, retornará para a atmosfera (AZEVEDO, 2003).

Figura 1 - Ciclo do mercúrio no meio ambiente aquático.



Fonte: Adaptado de Watras; Huckabee, 1994

Uma vez incorporado, o mercúrio é suscetível a bioacumular nos organismos e biomagnificar ao longo das teias tróficas. Entende-se por bioacumulação, o processo pelo qual um organismo incorpora uma substância química presente no meio ambiente, a partir de todos os tipos de fontes, enquanto que a biomagnificação entende-se pela transferência de um xenobiótico químico, por meio da ingestão, de um organismo a outro, resultando em concentrações mais elevadas em organismos que se encontram em níveis elevados da teia alimentar (GRAY, 2002).

1.4 Entrada do mercúrio nas teias tróficas marinhas

O fitoplâncton é reconhecido como o primeiro elo na teia alimentar marinha a incorporar o mercúrio biodisponível na coluna d'água (LACERDA; MALM, 2008), o qual será transportado por meio da membrana lipídica que envolve os organismos unicelulares (Figura 2) (MOREL *et al.*, 1998). Em condições distintas de concentração, o Hg²⁺ pode ser

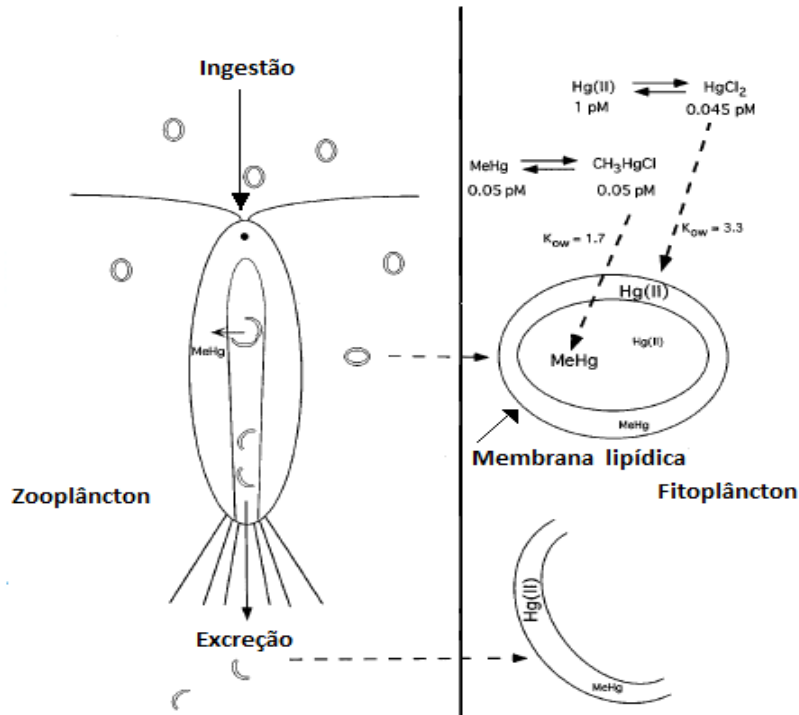
transportado por dois mecanismos: transporte proteico especializado, sob concentrações elevadas do metal e por difusão através do complexo cloreto de mercúrio (HgCl_2), sob baixas concentrações. Enquanto que o metilmercúrio é eficientemente transportado por difusão, através do complexo CH_3HgCl , o qual apresenta semelhança na solubilidade lipídica e permeabilidade em relação ao HgCl_2 (MOREL *et al.*, 1998).

Para atingir elevadas concentrações em organismos de topo de cadeia alimentar, o mercúrio além de ser assimilado de forma eficaz pelos organismos, necessita permanecer retido por esses organismos e ser transferido para os predadores. O Hg^0 e o dimetilmercúrio não bioacumulam nos organismos, pois por apresentam natureza não reativa em relação aos componentes celulares, não ficando retidos nos primeiros níveis tróficos da teia alimentar, ao contrário do Hg^{2+} e metilmercúrio (MOREL *et al.*, 1998).

A assimilação do metilmercúrio pelos primeiros elos da teia trófica é cerca de 5 a 10 vezes mais eficiente do que a assimilação do Hg^{2+} (TRUDEL; RASMUSSEN, 1997), assim como sua transferência para os níveis tróficos subsequentes (MASON *et al.*, 1996). Isso pode ser explicado pelo fato do mercúrio iônico se aderir principalmente na membrana lipídica do fitoplâncton, sendo uma grande parcela excretada, ao invés de ser absorvido pelo zooplâncton; enquanto que o metilmercúrio se adere predominantemente no citosol da célula, o qual é assimilado eficientemente pelo zooplâncton (MASON *et al.*, 1996; MOREL *et al.*, 1998).

A transferência eficaz do metilmercúrio de um nível trófico a outro, caracteriza um enriquecimento de 15% no fitoplâncton, 30% no zooplâncton e 95% em peixes (WATRAS, 1992), sendo o hábito alimentar fator preponderante nas concentrações de mercúrio encontradas nos elos tróficos (SILVA, 2006). Com isso, o elevado potencial bioacumulativo aliado à meia-vida biológica longa (LACERDA; MALM, 2008; DÍEZ, 2008), potencializa o processo de biomagnificação do mercúrio na teia trófica.

Figura 2 - Bioacumulação de íon mercúrio (Hg^{2+}) e metilmercúrio (CH_3Hg^+) pelo fitoplâncton e zooplâncton.



Fonte: Adaptado de Morel *et al.*, 1998.

1.5 O mercúrio em peixes

A exposição ao metilmercúrio nos organismos do topo da cadeia alimentar ocorre principalmente por meio da dieta baseada em organismos aquáticos, como os peixes (MALM, 1993; GOCHFELD, 2003). As concentrações de metilmercúrio encontradas em peixes podem variar tanto de acordo com fatores biológicos (MALM, 1993) quanto por fatores físico-químicos (WHO, 1990). Segundo a literatura, os fatores biológicos que influenciam bioacumulação de mercúrio pela ictiofauna são: hábito alimentar, tamanho corpóreo e expectativa de vida (e.g. CROSS *et al.*, 1973; KOJADINOVIC *et al.*, 2006), sendo frequente observar correlações positivas entre as concentrações de mercúrio total e o comprimento total desses animais. Peixes de maior tamanho e que se encontram em níveis mais elevados da teia alimentar, tendem a apresentar concentrações mais elevadas do metal em seus organismos, uma vez que o mercúrio apresenta tendência acumulativa de acordo com o crescimento do animal, propensão notável principalmente em peixes carnívoros (e.g. PINHO *et al.*, 2002; GEWURTZ *et al.*, 2011; REIS, 2015; BOSCH *et al.*, 2016). O estudo de Cai *et al.* (2006) observou o padrão descrito a cima ao evidenciarem concentrações elevadas de mercúrio

($10,59 \pm 5,03 \text{ mg.Kg}^{-1}$) no tecido muscular da espécie marlin-azul (*Makaira nigricans*) no Golfo do México. As concentrações podem estar relacionadas à longa expectativa de vida, de 28 anos, longo comprimento corpóreo e hábito alimentar piscívoro. Em contrapartida, nesse mesmo estudo, concentrações mais baixas ($0,07 \pm 0,09 \text{ mg.Kg}^{-1}$) no tecido muscular, foram encontradas na espécie dourado (*Coryphaena hippurus*), e podem ser explicadas devido à rápida taxa de crescimento da espécie (HASSLER; HOGARTH, 1977). Diversos estudos realizados com mercúrio em peixes de hábitos alimentares distintos, verificaram que os peixes carnívoros e piscívoros costumam apresentar as maiores concentrações de mercúrio, seguido pelos peixes de hábitos onívoros possuindo concentrações intermediárias e concentrações inferiores em peixes de hábitos alimentares planctívoros e herbívoros (e.g. BRABO *et al.*, 1999; BIDONE *et al.*, 1997; BISI *et al.*, 2012; FAIAL *et al.*, 2014; CASTRO *et al.*, 2016; LACERDA *et al.*, 2016). Já os fatores abióticos além de influenciar na absorção do mercúrio pelo peixe, influenciam na biodisponibilidade desse metal, favorecendo ou não o processo de metilação (KASPER *et al.*, 2007).

O evento mais conhecido de contaminação por mercúrio ocasionado pelo consumo de pescado contaminado ocorreu na década de 50 na Baía de Minamata no Japão. Os habitantes sofreram de intoxicação por metilmercúrio devido à ingestão de peixes e mariscos contaminados (HARADA, 1995; HARADA, 2003). A empresa Chisso Fertilizer Co. Ltd despejava rejeitos contendo acetaldeído nas águas, o qual em sua degradação produzia como subproduto o metilmercúrio, sendo assimilado pelo pescado. (SOCIAL SCIENTIFIC STUDY GROUP ON MINAMITA DISEASE, 2001). O incidente resultou em diversos sintomas colaterais aos enfermos e ficou conhecido como “Doença de Minamata”, a qual afetou cerca de 2.200 pessoas (HARADA, 2003). Dentre os sintomas apresentados, os pesquisadores relatam distúrbios sensoriais, redução do campo visual, ataxia, tremores e transtornos mentais (ETO, 1997), além de más formações congênitas devido à quebra cromossômica (MANAHAN, 2013).

Outro caso de contaminação por mercúrio que desperta preocupação dos pesquisadores, ocorre na região Amazônica no Brasil. Na década de 80, o Brasil foi considerado o maior produtor de ouro da América do Sul, apresentando uma produção anual de 100 a 200 toneladas de ouro, seguido pela Colômbia, Venezuela, Peru e Bolívia (MALM, 1998). O amálgama ouro-mercúrio é queimado, geralmente ao ar livre (BARBOSA *et al.*, 1997), afim de separar o complexo, restando apenas as partículas de ouro e o mercúrio sendo liberado para a atmosfera, sob a forma de mercúrio metálico (Hg^0). Estima-se que durante as décadas de 80 e 90, para cada quilograma de ouro produzido na mineração, cerca 1,32 kg de

mercúrio era liberado para o meio ambiente, sendo aproximadamente 45% viabilizado para os rios e 55% para a atmosfera (PFEIFFER; LACERDA, 1988).

O processo de amalgamação do ouro representa uma fonte de contaminação por mercúrio para os indivíduos envolvidos no procedimento, como os garimpeiros e os vendedores de ouro, devido à aspiração do vapor de mercúrio metálico, assim como para as populações ribeirinhas, as quais se contaminam por meio da alimentação dos peixes, que bioacumulam principalmente a forma metilada no ambiente aquático (MALM, 1998). Compilações de resultados das concentrações de mercúrio em cabelo de habitantes ribeirinhos da região Amazônica revelam concentrações médias de 34,8 µg/g e concentrações máximas de 303 µg/g, níveis preocupantes à saúde e que podem estar relacionadas ao consumo assíduo de peixes, uma vez que cerca de 90% dos habitantes entrevistados alimentavam-se de peixes cerca de 6 dias na semana (BARBOSA *et al.*, 1997).

A bioacumulação do mercúrio tem sido amplamente estudada em peixes, uma vez que são recursos alimentícios de importância à saúde humana, assim como representam a principal via de exposição ao metal para a população (MALM *et al.*, 1995; KEHRIG *et al.*, 1998; HYLANDER *et al.*, 2000; KASPER *et al.*, 2007; MIEIRO *et al.*, 2011; BISI *et al.*, 2012).

1.6 Consumo de peixes no Brasil e a exposição ao mercúrio

O consumo de peixes traz diversos benefícios nutricionais à saúde humana e atua na prevenção de doenças. Esses animais promovem uma dieta saudável rica em proteínas de alta qualidade, minerais como cálcio, fósforo, ferro, cobre e selênio, vitaminas A, B e D, lipídeos e aminoácidos (FAO, 2005). Dentre as doenças que podem ser prevenidas pelo consumo de peixe estão o acidente vascular cerebral (AVC), insuficiência cardíaca, doenças inflamatórias, declínio cognitivo, além da depressão e ansiedade (FAO, 2010).

De acordo com o Ministério da Agricultura, atualmente estima-se que o consumo anual de pescado no Brasil seja de 14,4 kg por habitante ao ano, excedendo o recomendado pela OMS, de 12 kg por habitante ao ano, mas abaixo do consumo anual mundial de 20 kg por habitante/ano (PORTAL BRASIL, 2017). Segundo dados do IBGE (2010), as regiões brasileiras que apresentam o maior consumo de pescado são Norte e Nordeste, apresentando aquisição domiciliar de 38,1 e 14,6 kg ao ano, respectivamente. Por outro lado, a região Sudeste apresenta um consumo de apenas 5,4 kg por habitante ao ano.

Apesar da alimentação por peixes fornecer nutrientes essenciais à saúde humana, esses animais podem representar uma importante fonte de contaminação por mercúrio para a população (DÓREA, 2008). Além do tecido muscular ser o órgão preferencialmente consumido (RÉGINE *et al.*, 2006), o mercúrio apresenta afinidade por proteínas (ATSDR, 1999), encontrando-se em níveis representativos no tecido muscular por contribuir com a maior massa corporal nos peixes (REINFELDER *et al.*, 1998).

A ingestão frequente de peixes contaminados pode ser crítica à saúde (DÓREA, 2008), uma vez que de 75% a 95% do mercúrio encontrado no tecido muscular dos peixes encontram-se sob a forma mais tóxica, o metilmercúrio (GOCHFELD, 2003). Uma vez ingerido o peixe contaminado, o metilmercúrio penetra na corrente sanguínea, sendo conduzido facilmente para os órgãos e entrando rapidamente em contato com cérebro (ATSDR, 1999). O metilmercúrio é lentamente eliminado do organismo humano, sendo sua meia-vida biológica por volta de 50 dias, com intervalo de 20 a 70 dias, variando de acordo com o indivíduo (COX *et al.*, 1989; CLARKSON, 1992). O fato de possuir meia-vida biológica elevada, aliada à baixa taxa de excreção pelos organismos, possibilita que o mercúrio perdure no mesmo, incitando enfermidades, que podem inclusive, levar à morte (DÍEZ, 2008). O mercúrio pode afetar diversos sistemas essenciais, como o sistema nervoso, gerando em perda de memória e demência; o sistema reprodutor, reduzindo a fertilidade; o sistema imune, reduzindo a imunidade geral do corpo; o sistema renal, gerando disfunções renais; o sistema motor, interrompendo a função motora e o sistema cardiovascular, alterando a homeostase (ZAHIR *et al.*, 2005).

O feto humano particularmente é o grupo mais vulnerável à exposição por mercúrio, pois interfere nas fases de desenvolvimento do cérebro, como a diferenciação celular, migração celular e formação das sinapses neuronais. As perturbações ocorridas nesse estágio resultam em danos irreversíveis no sistema nervoso que alteram drasticamente a função neuronal e desenvolvimento cognitivo (WHO; FAO, 2009). Ademais, podem resultar em paralisia cerebral, alteração do tônus muscular e atrasos na fala e locomoção (DÍEZ, 2008). No estudo de Akagi *et al.* (1998) foram analisados, para metilmercúrio, cordões umbilicais de pacientes diagnosticados com a doença de Minamata congênita e infantil. Os autores obtiveram mediana de $1,63 \text{ mg.Kg}^{-1}$, sendo a concentração mais alta encontrada de $5,3 \text{ mg.Kg}^{-1}$, teores estes que podem promover sérios riscos à saúde.

Diante disso, órgãos de saúde pública ao redor do mundo estabeleceram limites dos níveis de mercúrio em peixes a fim de proteger a população humana dos riscos provenientes dessa exposição. Os limites propostos por FAO *et al.*, (2011) são os mais utilizados: $1,0 \text{ mg.}$

Kg^{-1} para peixes predadores e $0,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para os peixes não carnívoros. Ademais, em 2004 foi proposto o PTWI (*Provisional tolerable weekly intake*), um valor tolerável de ingestão semanal, proposto pela FAO em conjunto com WHO e o *Expert Committee on Food Additives*, sendo amplamente utilizado a fim de minimizar a quantidade de mercúrio a qual a população humana está exposta via alimentação por pescado. Para o metilmercúrio o limite é $1,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$ por peso corporal e para mercúrio total 4 mg.Kg^{-1} (FAO *et al.*, 2011).

Estudos realizados nas distintas regiões do Brasil evidenciam a importância do monitoramento das concentrações de mercúrio em pescado de consumo humano. Grande parcela desses estudos se concentra na região Amazônica, devido ao sistema apresentar elevadas concentrações de mercúrio, atribuídas principalmente ao garimpo do ouro durante década de 80 e 90, assim como o desmatamento de sua cobertura vegetal, o qual remobiliza o mercúrio de origem natural presente do solo (LACERDA; MALM, 2008). Pesquisas conduzidas no Acre (CASTRO *et al.*, 2016), Pará (BIDONE *et al.*, 1997), Amapá (BIDONE *et al.*, 1997) e Rondônia (PFEIFFER *et al.*, 1989) analisaram as concentrações de mercúrio total em peixes carnívoros em comparação a peixes com outros hábitos alimentares, demonstrando que os peixes carnívoros dessas regiões, os quais fazem parte do consumo humano, apresentam concentrações mais elevadas em contrapartida à peixes não carnívoros. Inclusive, algumas das espécies estudadas ultrapassaram o limite estabelecido de $1,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para peixes predadores, sendo que foram encontradas concentrações duas vezes mais elevadas no estudo conduzido em Rondônia (PFEIFFER *et al.*, 1989). Ademais, foi observada ainda, concentração de $1,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ em uma espécie não carnívora, ultrapassando o limite estabelecido de $0,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ no estudo realizado no Amapá. Um estudo realizado ao longo da costa brasileira apresentou concentrações em cinco espécies de tubarões com média de $1,33 \pm 0,88 \text{ mg.Kg}^{-1}$, valor acima do tolerável em peixes carnívoros (PINHO *et al.*, 2002) e preocupantes, uma vez que os tubarões são amplamente comercializados para fins de consumo no Brasil (BORNATOWSKI *et al.*, 2017). Já na região sudeste, diversas análises foram realizadas em peixes de consumo humano. Uma pesquisa conduzida no Rio de Janeiro com seis espécies de peixes de hábitos alimentares carnívoros e planctívoros, verificou concentração acima do limite para peixes carnívoros apenas na espécie peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) (KEHRIG *et al.*, 2009a). No entanto, maioria dos estudos executados com mercúrio em peixes de hábitos alimentares distintos no Rio de Janeiro, apresentam concentrações dentro dos limites estabelecidos por FAO *et al.* (2011) (e.g. KEHRIG *et al.*, 1998; KEHRIG *et al.*, 2001; MEDEIROS *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2010; DI

BENEDITTO *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2012; SEIXAS *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2015).

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Determinar o nível de contaminação por mercúrio em pescado comercializado na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.

2.2. Objetivos específicos

- a) Determinar as concentrações de mercúrio total no pescado comercializado na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.
- b) Determinar as concentrações de metilmercúrio em cações comercializados na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.
- c) Investigar possíveis correlações entre os dados biológicos (peso e comprimento total) e as concentrações de mercúrio total no tecido muscular dos peixes obtidos da pesca na Baía de Guanabara.
- d) Verificar se as concentrações de mercúrio encontradas no tecido muscular do pescado comercializado na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS).
- e) Determinar o limite de consumo semanal de cada espécie de pescado comercializado na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.

3 METODOLOGIA

3.1 Amostragem

As espécies analisadas no presente estudo foram escolhidas de acordo com a preferência de consumo pela população do Estado do Rio de Janeiro, na procedência do pescado e/ou nível trófico da espécie, e foram adquiridas de duas formas.

Foram 8 tipos de pescado comercializados em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro: abadejo, cação, congro rosa, linguado, salmão, panga, moluscos bivalves e atum enlatado. Os pacotes adquiridos para o cação identificaram a espécie como cação-azul (*Prionace glauca*); os pacotes adquiridos para o salmão, identificaram a espécie como *Salmo salar* e *Oncorhynchus gorbuscha* e os pacotes adquiridos para a panga, identificaram como *Pangasius hypophthalmus* e *Pangasius pangasius*. As demais espécies não constavam nos pacotes. No período entre junho de 2015 e agosto de 2017 foram coletadas 80 pacotes de peixes, 4 pacotes de moluscos bivalves e 12 latas de atum enlatado in natura e em conserva (Figura 3 a 5).

Figura 3 - Embalagem de peixe comercializada em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.



Fonte: Costa Sul.

Figura 4 - Embalagem de moluscos bivalves comercializados em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.



Fonte: Frescatto.

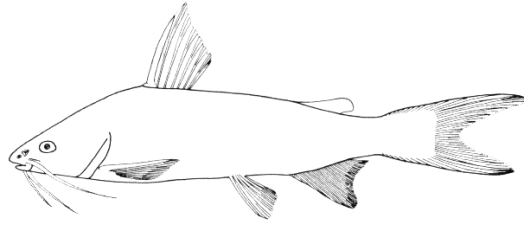
Figura 5 - Lata de atum comercializada em mercados da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro.



Fonte: Gomes da Costa.

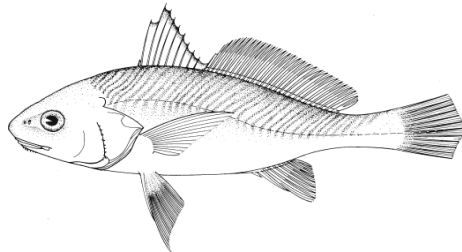
As compras foram realizadas em períodos diferentes ao longo do período de amostragem, com o intuito de obter embalagens com lotes distintos, assim como diferentes marcas comercializadas. Além disso, foram coletadas quatro espécies de peixes (n=100) obtidos por meio da pesca na Baía de Guanabara, entre fevereiro e setembro de 2014: bagre (*Genidens barbatus*) (Figura 6), corvina (*Micropogonias furnieri*) (Figura 7), robalo-peba (*Centropomus parallelus*) (Figura 8) e tainha (*Mugil liza*) (Figura 9).

Figura 6 - Esquema de um exemplar de (*Genidens barbatus*).



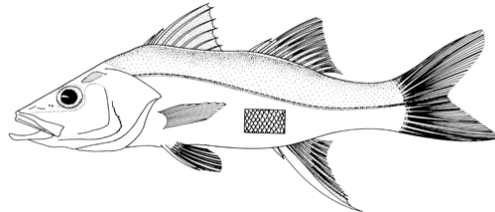
Fonte: Cervigón, F. R et al (1992). Fichas FAO de identificación de especies para los fines de la pesca.

Figura 6 - Esquema de um exemplar de corvina (*Micropogonias furnieri*).



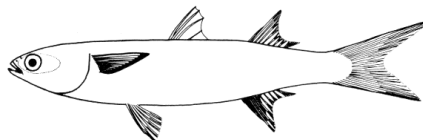
Fonte: Cervigón, F.R et al. (1992). Fichas FAO de identificación de especies para los fines de la pesca.

Figura 7 - Esquema de um exemplar de robalo-peba (*Centropomus parallelus*).



Fonte: Cervigón, F., R et al (1992). Fichas FAO de identificación de especies para los fines de la pesca.

Figura 8 - Esquema de um exemplar de tainha (*Mugil liza*).



Fonte: Menezes, N.A; J.L. Figueiredo (1985). Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil.

No laboratório de Mamíferos Aquáticos e Bioindicadores Prof^a Izabel Gurgel (MAQUA), as embalagens de pescado dos mercados foram triadas. Cada filé de peixe foi transferido para sacos *zip* individuais de polietileno devidamente identificados por espécie, enquanto que todo o conteúdo de cada embalagem de molusco bivalve foi disposto em um saco *zip* e armazenado à temperatura de -20° C. As latas de atum foram mantidas à temperatura ambiente até o momento da análise e posteriormente dispostas em sacos *zip* e armazenado à temperatura de -20° C. Informações como a marca, número do lote, número de filés, data da compra e local da compra foram inseridas em uma planilha. Já os espécimes obtidos da pesca, os peixes inteiros foram levados até o laboratório, onde foram identificados quanto à espécie (MENEZES; FIGUEIREDO, 2000), pesados, mensurados (comprimento total) e foi realizada a dissecção do peixe, coletando-se alíquotas de tecido muscular que foram armazenadas em sacos *zip* à temperatura de -20° C.

3.2 Descontaminação de vidraria para mercúrio total (HgT)

Para evitar a contaminação da vidraria utilizada nas análises de mercúrio total, as mesmas foram primeiramente lavadas com detergente e água corrente, posteriormente foram rinsadas com água destilada e levadas a um banho com solução de detergente neutro 5% por 24 horas. Após esse período, a vidraria foi rinsada sucessivamente com água destilada até a remoção total do detergente e levadas ao banho com solução de ácido nítrico (HNO_3) 5% por 24 horas. Após essa etapa, a vidraria foi rinsada com água destilada e colocada para secar em temperatura ambiente.

3.3 Descontaminação de vidraria para Metilmercúrio (MeHg)

Os *vials* âmbar de 40 mL foram lavados primeiramente com água deionizada, seguidos pelo esguicho de detergente 5% e foram esfregados com uma escova fina. Por fim, os *vials* foram enxaguados três vezes com água deionizada e seguiram por 2 horas no banho de detergente no ultra-som. Após esse período, foram enxaguados com água de osmose reversa e por fim, enxaguados com água Milli-Q e colocados em caixas identificadas por “*vials* limpos”. As tampas foram colocadas em potes, no qual foram submetidas a um esguicho de cerca de 20 mL de detergente 5% e enxaguadas 3 vezes com água deionizada. Posteriormente, seguiram por 2 horas no banho de detergente no ultra-som. Após essa etapa, as tampas foram colocadas em potes identificados por “tampas sonicadas” e enxaguadas com água por osmose reversa, seguidos pelo enxágue de água Milli-Q e colocadas em caixas identificadas por “tampas limpas”.

Os extratos de amostra restantes nos tubos falcon de 15 mL foram descartados em locais apropriados e os tubos já vazios foram colocados em potes, os quais foram cheios com água da torneira dentro da capela, com o exaustor ligado, devido ao resíduo de KOH/metanol e metilmercúrio da amostra. Os tubos permaneceram nos potes com o exaustor ligado de um dia para o outro, a fim de fotodegradar o metilmercúrio e evaporar o metanol restante. Transcorrido esse período, a água foi descartada e os tubos lavados com detergente e água corrente. Posteriormente, foram rinsados com água deionizada e levados ao banho de detergente 5% por 12 horas. Após esse passo, os tubos foram enxaguados 3 vezes com água deionizada e levados ao banho com solução de ácido nítrico por 12 horas. Passado esse tempo, foram enxaguados 3 vezes com água deionizada, colocados em bandejas para secagem na estufa a 40°C e guardados em sacos *zip*.

3.4 Secagem das amostras

Para a análise de mercúrio total nos mexilhões e pangas e a análise de metilmercúrio nos cações, as amostras foram secas a partir de uma alíquota de cerca de 20 g de tecido muscular úmido. As amostras foram colocadas em béqueres de 100 mL, pesadas e levadas à estufa a 50°C de 5 a 14 dias, dependendo do montante de água presente na amostra. Passado

esse período, as amostras foram maceradas por meio de gral e pistilo, a fim de homogeneizar a matriz e aumentar a eficácia do processo de digestão das amostras.

3.5 Grau de pureza dos reagentes utilizados nas análises de mercúrio total

Os reagentes utilizados nas análises de mercúrio total apresentaram os seguintes graus de pureza: peróxido de hidrogênio (97%), ácido nítrico (68%), ácido sulfúrico (95 a 98%), cloridrato de hidroxilamina (99%), permanganato de potássio (99%).

3.6 Grau de pureza dos reagentes utilizados nas análises de metilmercúrio

Os reagentes utilizados nas análises de metilmercúrio apresentaram os seguintes graus de pureza: acetato de sódio (99 %), ácido acético (99,7 %), metanol (99 %), KOH (85 %), tetraetil borato de sódio (97%).

3.7 Determinação de mercúrio total

A determinação de mercúrio total (HgT) foi baseada em MALM et al. (1989) e BASTOS et al. (1998). Alíquotas de 0,3 g de tecido muscular úmido foram pesadas e submetidas a 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Subsequentemente, foram adicionadas 5 mL de solução sulfonítrica (HNO_3 : H_2SO_4 1:1) para a digestão das amostras. Em seguida, as amostras foram colocadas em banho-maria a 60°C por 2 horas, até sua total solubilização. Após esse período, as amostras foram retiradas do banho-maria e resfriadas por 15 minutos. Em seguida, foi adicionado 5 mL de uma solução de permanganato de potássio 5 % ($KMnO_4$), sendo as amostras colocadas novamente em banho-maria à 60°C por 15 minutos. Após esse período, as amostras foram retiradas do banho-maria e envoltas em filme plástico. No dia seguinte, as soluções foram reduzidas com a adição de 1 mL de cloridrato de hidroxilamina 12% ($HONH_3$) e avolumadas com água Milli-Q até 14 mL.

Para os espécimes de mexilhão e panga, houve uma otimização do procedimento analítico devido à concentração de gordura e matéria orgânica. Alíquotas de 0,1 g de tecido muscular seco para mexilhão e 0,25 g de tecido muscular seco para os pangas foram pesadas e submetidas a 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Subsequentemente, foram adicionadas 7 mL de solução sulfonítrica (HNO_3 - H_2SO_4 - 1:1) para a digestão das amostras. Em seguida, as amostras foram colocadas em banho-maria a $60^\circ C$ por 2:30 horas, até sua total solubilização. Após esse período, as amostras foram retiradas do banho-maria e resfriadas por 15 minutos. Em seguida, foi adicionado 5 mL de uma solução de permanganato de potássio 5 % ($KMnO_4$), sendo as amostras colocadas novamente em banho-maria à $60^\circ C$ por 15 minutos. Após esse período, as amostras foram retiradas do banho-maria e envoltas em filme plástico. No dia seguinte, as soluções foram reduzidas com a adição de 0,5 mL de cloridrato de hidroxilamina 12% ($HONH_3$) e avolumadas com água Milli-Q até 14 mL.

A determinação das concentrações de HgT em todas as espécies foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor frio (FIMS-400, *Perkin Elmer*) (Figura 10).

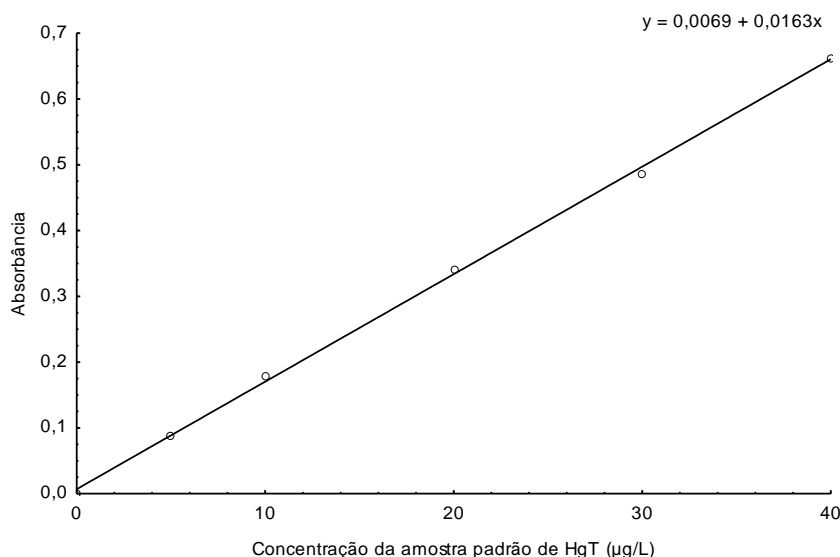
Figura 9 - Espectrômetro de absorção atômica com gerador de vapor frio (FIMS-400, *Perkin Elmer*), utilizado para determinação do mercúrio total.



3.8 Limite de detecção do FIMS-400

Para calcular o limite de detecção do equipamento (FIMS-400 – *Perkin Elmer*), o desvio padrão dos brancos obtidos em cada análise de mercúrio total (n=18) foi multiplicado por 3 e dividido pelo valor médio da curva de calibração (0,0163) (Gráfico 1). Portanto, obteve-se um limite de detecção de $0,050 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o FIMS-400

Gráfico 1 - Valores de absorbância obtidos a partir das amostras da curva de calibração para análise de mercúrio total que foram utilizados para determinação do limite de detecção do equipamento (FIMS 400 – *Perkin Elmer*).



Fonte: A autora, 2018.

3.9 Limite de detecção do método para mercúrio total

Para calcular o limite de detecção do método ($LD_{\text{método}}$), o limite de detecção do equipamento ($LD_{\text{equipamento}}$) foi multiplicado pelo fator de diluição das amostras (FD) e pelo volume final da solução (VF), e este resultado foi dividido pela massa média do das amostras. Desta forma, obteve-se o limite de detecção do método para mercúrio total, correspondendo à $2,34 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

$$LD_{\text{método}} = \frac{LD_{\text{equipamento}} \times FD \times VF}{M} \quad (1)$$

$$LD_{\text{método}} = \frac{0,050 \times 1 \times 14}{0,298} = 2,34 \quad (2)$$

3.10 Certificação do método para mercúrio total

A precisão e exatidão do método analítico foram determinadas e monitoradas utilizando 0,1g de material certificados DORM-3, proveniente do *National Research Council*, Canadá e material de certificação interno (MIR). O valor da concentração de mercúrio no DORM-3 foi de 0,39 mg.Kg⁻¹(102 %) e do MIR foi de 3,40 ± 0,21 mg.Kg⁻¹ (102,8 %). As amostras foram feitas em duplicata e brancos analíticos foram utilizados em todas as análises. O coeficiente de variação (DP/média entre as réplicas x 100) aceitável para os resultados entre as réplicas de cada amostra foi de 20%.

3.11 Cálculo das concentrações de mercúrio total

O cálculo das concentrações de mercúrio total em cada amostra consiste na concentração de mercúrio total gerada pelo equipamento em µ/L menos a concentração média dos brancos analíticos, multiplicado pelo volume final (VF) da amostra, dividido pela massa da alíquota de tecido e por fim, dividido por 1000 a fim de converter a concentração para mg/kg.

$$\frac{[\text{HgT}] - [\text{BrancoS}_{\text{média}}] \times VF}{\text{Massa (g)}} = \frac{[\text{HgT}]}{1000} \quad (1)$$

3.12 Determinação de metilmercúrio:

Para essa análise apenas os cações adquiridos em mercados foram analisados. Alíquotas de aproximadamente 0,03 g de tecido muscular seco de cação foram pesadas em tubos falcon de 15 mL. As amostras foram digeridas com 3 mL de solução alcalina com 25% de KOH/metanol e em seguida colocadas na estufa por 6 horas, a 68°C, sendo agitadas em vortex de hora em hora. Posteriormente, as amostras foram guardadas em um local escuro por 48 horas, para evitar a fotodegradação. Após esse período, as amostras foram colocadas na centrífuga a 3000 rpm por 10 minutos. Posteriormente, dois tubos *vials* de 40 mL foram separados para cada amostra, sendo, portanto, esta etapa realizada em duplicata. Os *vials* foram preenchidos quase totalmente com água milli-Q e foram pipetados 300 µL de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 2 M) para ajustar a pH a 4,9, seguidos pela adição de 15 a 30 µl de cada amostra, variando de acordo com a concentração de mercúrio total encontrada. Depois, as amostras foram etiladas com 50 µL de tetraetilborato de sódio (NaBEt_4). Avolumou-se até 40 mL com água milli-Q e aguardou-se 10 minutos a fim do reagente surtir efeito. A determinação das concentrações de MeHg foi realizada por espectrometria de fluorescência atômica com gerador de vapor frio por meio do equipamento MERX-M (Automated Metil Mercury, Brooks Rand). A precisão e exatidão do método analítico foram determinadas e monitoradas, utilizando 0,03 g de material certificados DORM-3, proveniente do *National Research Council*, Canadá.

3.13 Certificação do método para metilmercúrio

A precisão e exatidão do método analítico foram determinadas e monitoradas utilizando 0,03g de material certificados DORM-3, proveniente do *National Research Council*, Canadá. A recuperação média do material certificado foi de $0,34 \pm 0,04 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (99,5 %). As amostras foram feitas em duplicata e brancos analíticos foram utilizados em todas as análises. O coeficiente de variação (DP/média entre as réplicas x 100) aceitável para os resultados entre as réplicas de cada amostra foi de 20%.

3.14 Cálculo das concentrações de metilmercúrio

Para calcular a concentração de MeHg na base de mg.Kg^{-1} (ppb), a partir dos dados obtidos na base de ng. L^{-1} , multiplicou-se este valor pelo fator de diluição ($30\mu\text{L}=1333,3$ e $15\mu\text{L}=2666,667$, para indivíduos que apresentaram concentrações muito elevadas de mercúrio total), multiplicado pelo volume do extrato (3 mL) e dividido pela massa (g) de amostra utilizada. Este resultado gerado se encontra em ppt (ng.Kg^{-1}), sendo dividido por 1000 a fim de converter para ppb. Essa análise é realizada em duplicata de amostras, calculando-se assim a média, o desvio padrão e a porcentagem do desvio padrão em relação à média (Média = $100\% - \text{DP} = \text{X}\%$). O coeficiente de variação percentual aceito foi de 20%, sendo a amostra analisada novamente caso contrário.

3.15 Tratamento estatístico dos dados

Os dados obtidos no presente estudo foram analisados por meio do programa STATISTICA versão 7.0 para Windows (StatSoft, Inc. 1984–2004, USA). Primeiramente, foi realizada a estatística descritiva, na qual foram determinados os valores médios das concentrações de mercúrio total (HgT) em cada espécie, incluindo o desvio padrão, a mediana e os valores mínimos e máximos encontrados. Foi aplicado o teste de *Kolmogorov- Smirnov* a fim de testar a normalidade dos dados em cada local de coleta, o qual não apresentou distribuição normal em ambos (*Kolmogorov- Smirnov*, $p < 0,05$). Com isso, testes não paramétricos foram aplicados. Para verificar se houve diferença significativa nas concentrações de mercúrio total entre as espécies analisadas, foi utilizado o teste de *Kruskal-Wallis*, seguido pelo teste *a posteriori* de *Tukey* para N desiguais, aplicado sobre postos. Para os espécimes de pescado obtidos em mercados, foi aplicado o teste de *Mann-Whitney* com o objetivo de verificar diferença significativa entre as concentrações de mercúrio total em cada espécie e as marcas adquiridas. As marcas representadas por apenas um ou dois pacotes foram excluídas dessa análise devido à falta de representatividade para o teste. E para investigar possíveis correlações entre as concentrações de mercúrio total e parâmetros biológicos (comprimento total e peso) nos peixes da Baía de Guanabara, foram utilizadas correlações de *Spearman*.

3.16 Cálculo do PTWI (*Provisional tolerable weekly intake*)

O PTWI é um valor tolerável de ingestão semanal, proposto pela FAO em conjunto com WHO e o *Expert Committee on Food Additives*, sendo amplamente utilizado a fim de minimizar a quantidade de mercúrio a qual estamos expostos na alimentação por pescado. Para mercúrio total o limite é $4,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ por peso corporal e para o metilmercúrio o limite é $1,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$ por peso corporal. Foram considerados dois grupos para a realização desse cálculo: adultos, utilizando o peso corporal de 60 kg e crianças, utilizando o peso corporal de 15 kg, proposto por WHO; FAO (2009). O PTWI foi calculado com o objetivo de se obter a quantidade de peixe em gramas necessária para se atingir o limite estabelecido de $4,0 \text{ mg. Kg}^{-1}$, para o HgT e $1,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para o MeHg. A quantidade de peixe (X) então foi multiplicada pela concentração de mercúrio mais elevada encontrada em cada espécie (Hgmáx) e dividida pelo valor resultante da multiplicação da concentração limite estabelecido (Hglimite) e o peso corporal, tanto do adulto quanto da criança.

$$X \times [\text{Hgmáx}] = [\text{Hglimite}] \times \text{peso (kg)} \quad (1)$$

4 RESULTADOS

4.1 Mercúrio Total (HgT) no pescado adquirido em mercados

No presente estudo foram analisados um total de 80 pacotes de peixes, quatro pacotes de moluscos bivalves e 12 latas de atum enlatado comercializados e consumidos no Estado do Rio de Janeiro. Foi realizada a média entre os exemplares de cada pacote gerando um único valor por pacote. As concentrações de mercúrio total encontram-se representadas na tabela 1.

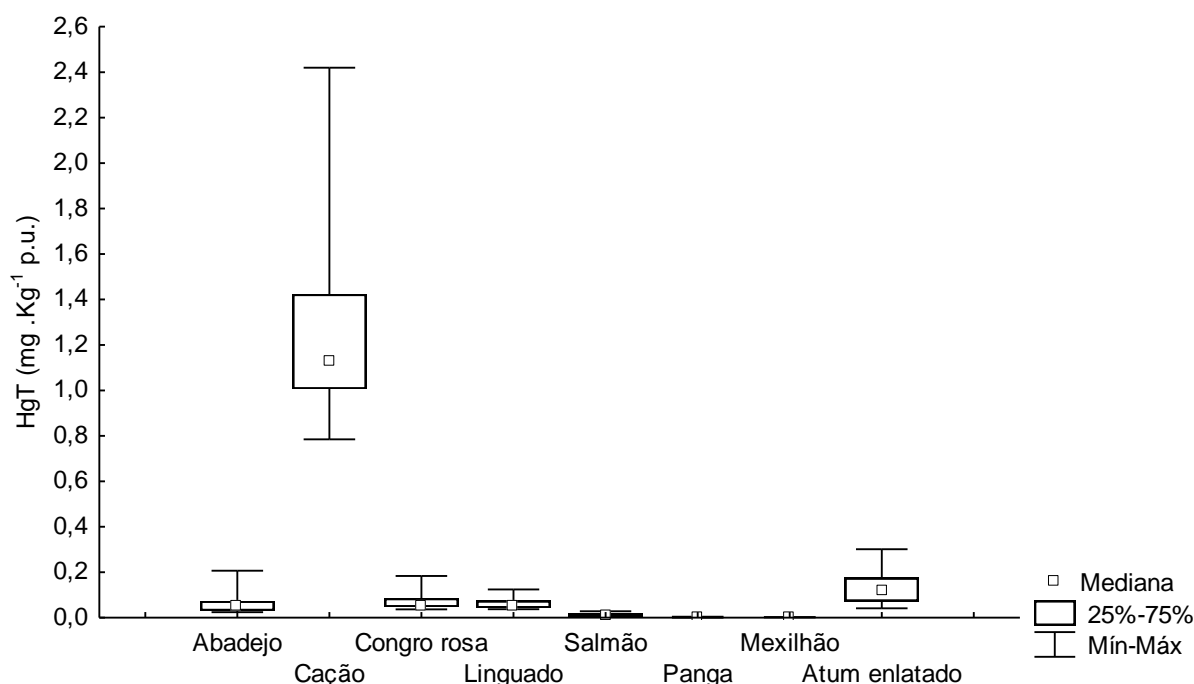
Tabela 1 - Resultados descritivos das concentrações de mercúrio total (HgT) em pescado consumido no Estado do Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP), mediana, valores mínimos e máximos. Expressos em mg.Kg⁻¹, peso úmido.

| | N | Média ± DP | Mediana | Mín-Máx |
|---------------|----------|-------------------|----------------|----------------|
| Abadejo | 10 | 0,070 ± 0,065 | 0,047 | 0,024-0,206 |
| Atum enlatado | 12 | 0,131 ± 0,07 | 0,116 | 0,041-0,301 |
| Cação | 19 | 1,285 ± 0,456 | 1,132 | 0,784-2,419 |
| Congro rosa | 10 | 0,074 ± 0,048 | 0,052 | 0,036-0,183 |
| Linguado | 10 | 0,063 ± 0,027 | 0,053 | 0,037-0,124 |
| Mexilhões | 4 | 0,002 ± 0,0006 | 0,002 | 0,001-0,002 |
| Panga | 10 | 0,001 ± 0,001 | 0,001 | 0,0004-0,004 |
| Salmão | 10 | 0,010 ± 0,009 | 0,004 | 0,003-0,028 |

Fonte: A autora, 2018.

Foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de mercúrio total e as espécies de pescado adquirido em mercados (Teste de *Kruskal-Wallis* $H_{7,96=85,21}$ $p < 0,0001$) (Gráfico 2). As menores concentrações foram encontradas no panga ($0,001 \pm 0,001$ mg.Kg⁻¹, p.u.), enquanto que as concentrações mais elevadas foram encontradas no cação ($1,285 \pm 0,456$ mg.Kg⁻¹, p.u.).

Gráfico 2 - Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular do pescado adquirido em mercados (n=85).



Fonte: A autora, 2018.

Dentre as espécies analisadas, o cação apresentou diferença significativa em relação às todas as outras espécies para as concentrações no tecido muscular (Teste de *Tukey* para N desiguais, aplicados sobre postos, $p=0,0001$) (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultados do Teste de Tukey para N desiguais, aplicado sobre postos para comparações múltiplas das concentrações de HgT encontradas no pescado comercializado em mercados da região metropolitana do Rio de Janeiro. Os resultados em negrito correspondem aos resultados significativos encontrados.

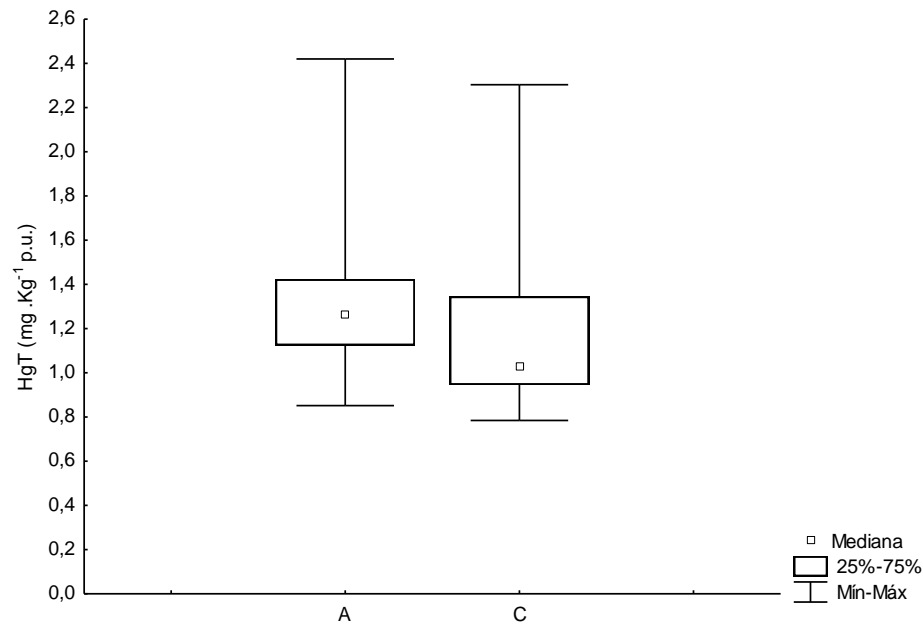
| | ABA | CAÇ | CONR | LING | SAL | PAN | MEX |
|------|---------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CAÇ | 0,0001 | | | | | | |
| CONR | 1,0000 | 0,0001 | | | | | |
| LING | 1,0000 | 0,0001 | 1,0000 | | | | |
| SAL | 0,9988 | 0,0001 | 0,9981 | 0,9995 | | | |
| PAN | 0,9971 | 0,0001 | 0,9958 | 0,9986 | 1,0000 | | |
| MEX | 0,9998 | 0,0001 | 0,9998 | 0,9999 | 1,0000 | 1,0000 | |
| AE | 0,9987 | 0,0001 | 0,9992 | 0,9973 | 0,9272 | 0,8974 | 0,9916 |

Legenda: CAÇ: cação; CONR: congro rosa; LING: linguado; AE: atum enlatado; ABA: abadejo; PAN: panga; SAL: salmão; MEX: mexilhão

Fonte: A autora, 2018.

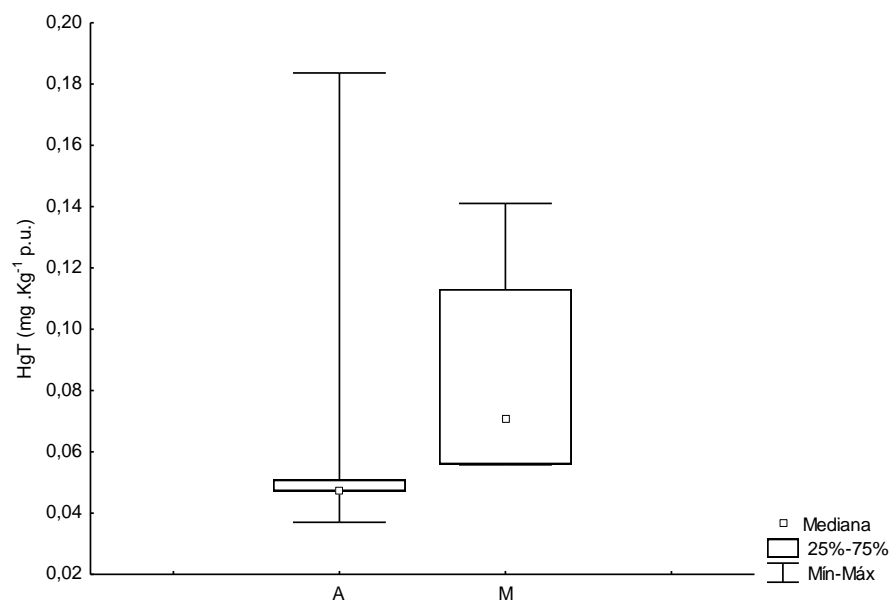
Não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de mercúrio total no pescado adquirido em mercados e as marcas comercializadas (Teste *Mann-Whitney* U; $p > 0,05$; gráfico 3 a gráfico 8).

Gráfico 3 - Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg. Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de cação entre as marcas analisadas.



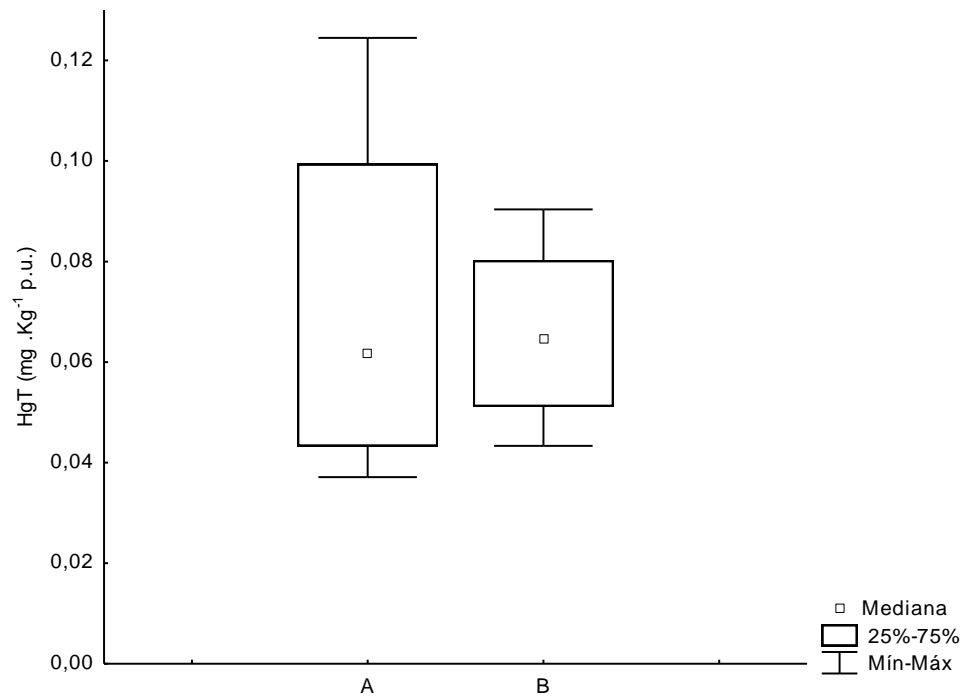
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 4 - Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de congro rosa entre as marcas analisadas.



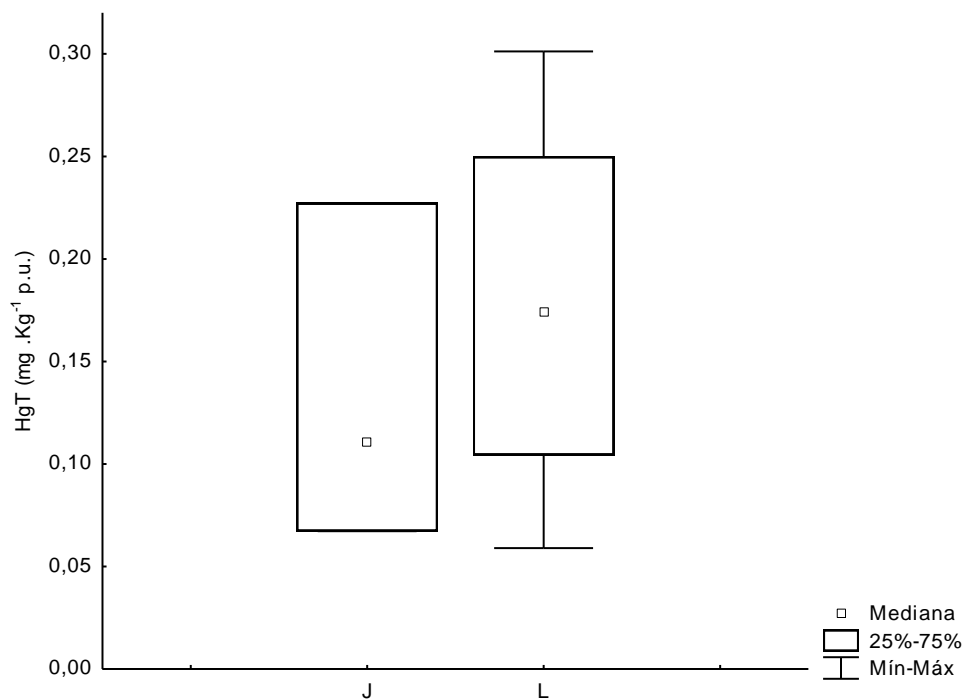
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 5 - Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de linguado entre as marcas analisadas.



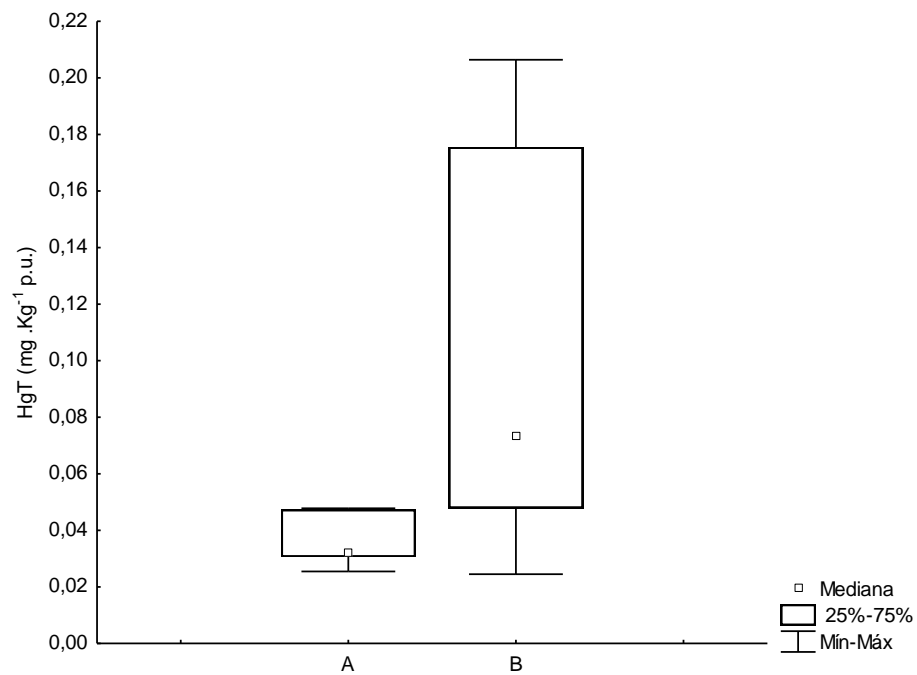
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 6 - Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de atum enlatado entre as marcas analisadas.



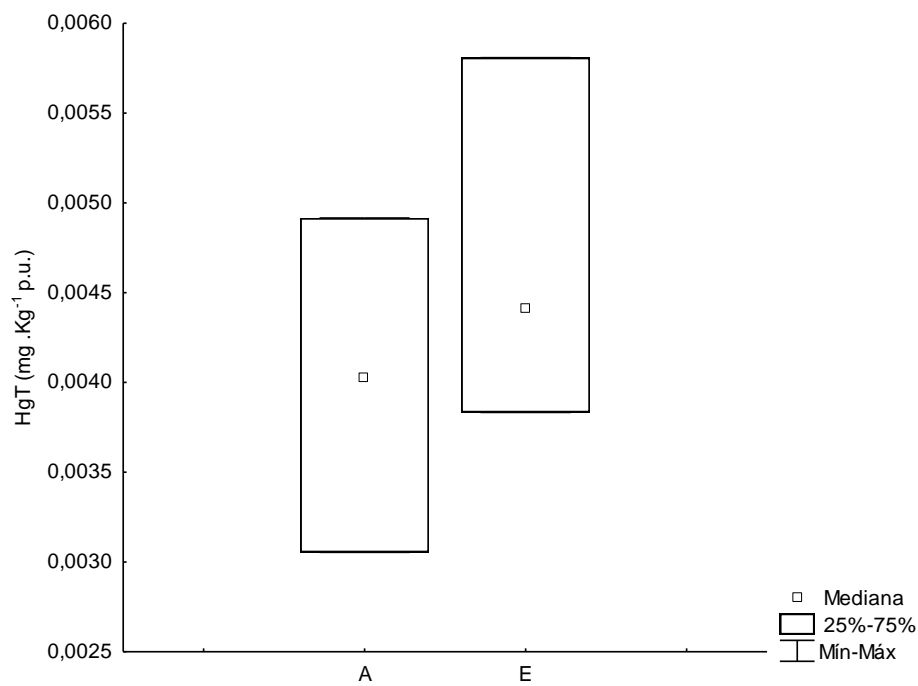
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 7: Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de abadejo entre as marcas analisadas.



Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 8 - Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular de salmão e entre as marcas analisadas.



Fonte: A autora, 2018.

4.2 Metilmercúrio no cação adquirido em mercados

Na tabela 3 encontram-se as concentrações mercúrio total, metilmercúrio e a porcentagem do montante de metilmercúrio em relação às concentrações de mercúrio total.

Tabela 3 - Resultados descritivos das concentrações de metilmercúrio, mercúrio total e porcentagem do montante de metilmercúrio em relação às concentrações de mercúrio total, incluindo média, desvio padrão, mediana, concentrações mínimas e máximas (Min-Max).

| Indivíduo | [HgT] | [MeHg] | % MeHg/HgT |
|-------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| 01 | 1,124 | 1,421 | 126 % |
| 02 | 2,419 | 2,618 | 108 % |
| 03 | 1,261 | 1,601 | 126 % |
| 04 | 1,423 | 1,425 | 100 % |
| 05 | 1,027 | 0,862 | 83 % |
| 06 | 1,320 | 1,054 | 79 % |
| 07 | 0,851 | 0,871 | 102 % |
| 08 | 0,804 | 0,810 | 100 % |
| 09 | 1,00 | 0,959 | 95 % |
| 10 | 1,345 | 1,212 | 90 % |
| 11 | 1,676 | 1,121 | 66 % |
| 12 | 2,303 | 2,048 | 88 % |
| 13 | 0,945 | 1,071 | 113 % |
| 14 | 1,028 | 0,783 | 76 % |
| 15 | 1,258 | 0,367 | 29 % |
| 16 | 0,784 | 0,815 | 103 % |
| 17 | 1,037 | 0,995 | 95 % |
| 18 | 1,132 | 1,120 | 98 % |
| 19 | 1,670 | 1,370 | 82 % |
| Média ± DP | 1,285 ± 0,456 | 1,185 ± 0,503 | 93 ± 21,98 |
| Mediana | 1,132 | 1,071 | 95,95 |
| Min-Max | 0,784-2,419 | 0,367-2,618 | 29-126 |

Fonte: A autora, 2018.

4.3 Mercúrio Total (HgT) nos peixes da Baía de Guanabara:

No presente estudo foi analisado um total de 100 espécimes de peixes obtidos por meio da pesca na Baía de Guanabara para determinação das concentrações de mercúrio total. Na tabela 4 e 5 estão apresentados os dados biológicos (comprimento total e peso) para cada espécie.

Tabela 4 - Resultados descritivos do comprimento total (cm) das espécies de peixes obtidas por meio da pesca na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP) e mediana.

| Nome vulgar | Espécie | N | Média ± DP | Mediana | Mín-Máx |
|--------------------|-------------------------------|----------|-------------------|----------------|----------------|
| Bagre | <i>Genidens barbatus</i> | 16 | 32,11 ± 9,8 | 30,15 | 17,3-50,3 |
| Corvina | <i>Micropogonias furnieri</i> | 30 | 31,7 ± 8,1 | 30,3 | 17-49,3 |
| Robalo-peba | <i>Centropomus parallelus</i> | 19 | 31,2 ± 3,7 | 30 | 26,9-40,6 |
| Tainha | <i>Mugil liza</i> | 35 | 44,5 ± 11,5 | 45,6 | 22,4-68,3 |

Fonte: A autora, 2018.

Tabela 5 - Resultados descritivos do peso (g) das espécies de peixes obtidas por meio da pesca na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP) e mediana.

Fonte: A autora, 2018.

| Nome vulgar | Espécie | N | Média ± DP | Mediana | Mín-Máx |
|--------------------|-------------------------------|----------|-------------------|----------------|----------------|
| Bagre | <i>Genidens barbatus</i> | 16 | 498 ± 336 | 363 | 244-1297 |
| Corvina | <i>Micropogonias furnieri</i> | 30 | 431 ± 429 | 285 | 60-2168 |
| Robalo-peba | <i>Centropomus parallelus</i> | 19 | 323 ± 130 | 255 | 175-615 |
| Tainha | <i>Mugil liza</i> | 35 | 938 ± 709 | 589 | 124-2861 |

Fonte: A autora, 2018.

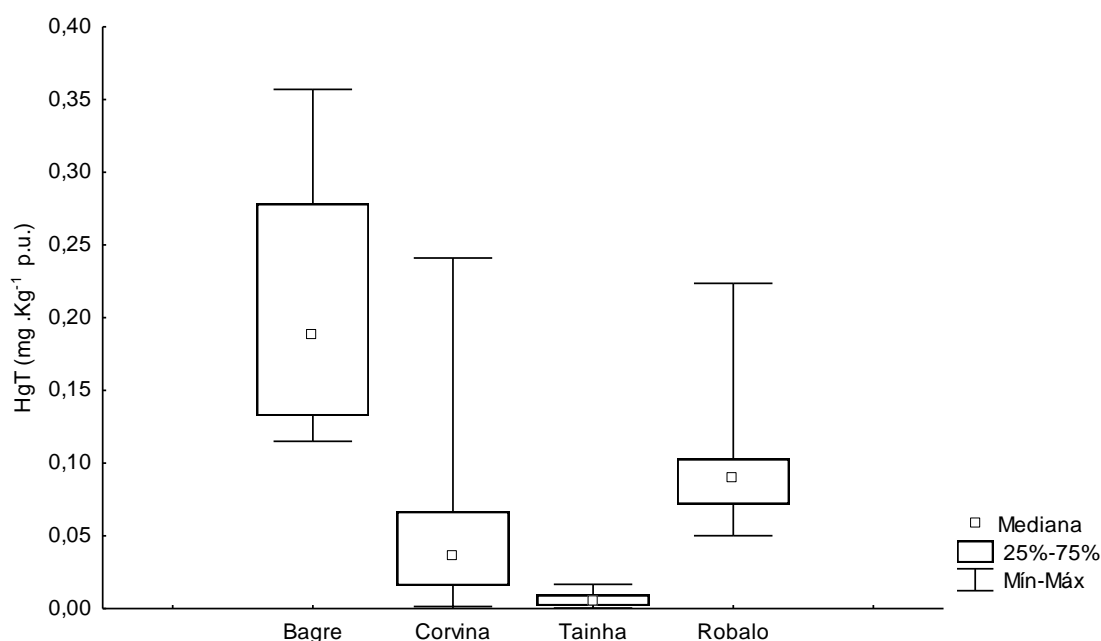
Os resultados das concentrações de mercúrio total nas espécies de peixes encontram-se na tabela 6 e no gráfico 9.

Tabela 6 - Resultados descritivos das concentrações de mercúrio total em peixes provenientes da pesca na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, incluindo o número amostral, valores médios, desvio padrão (DP), mediana, valores mínimos e máximos. Expressos em mg.Kg^{-1} , peso úmido.

| Nome vulgar | Espécie | N | Média \pm DP | Mediana | Min-Max |
|-------------|-------------------------------|----|-------------------|---------|-------------|
| Bagre | <i>Genidens barbatus</i> | 16 | 0,203 \pm 0,07 | 0,188 | 0,115-0,357 |
| Corvina | <i>Micropogonias furnieri</i> | 30 | 0,048 \pm 0,047 | 0,036 | 0,001-0,241 |
| Robalo-peba | <i>Centropomus parallelus</i> | 19 | 0,093 \pm 0,036 | 0,090 | 0,050-0,224 |
| Tainha | <i>Mugil liza</i> | 35 | 0,006 \pm 0,005 | 0,005 | 0,0004-0,02 |

Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 9 - Comparação das concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg^{-1} de peso úmido) no tecido muscular dos peixes da Baía de Guanabara (n=100).



Fonte: A autora, 2018.

Foram encontradas diferenças significativas nas concentrações de mercúrio total entre as espécies de peixes da Baía de Guanabara (Teste de *Kruskal-Wallis* $H_{(3,109)} = 72,65$; $p < 0,0001$). Dentre as espécies analisadas, o bagre apresentou a maior concentração média de mercúrio total no tecido muscular em relação às outras espécies (Teste de *Tukey* para N

desiguais, aplicados sobre postos, $p=0,0001$) e a tainha apresentou as menores concentrações médias (Tabela 7).

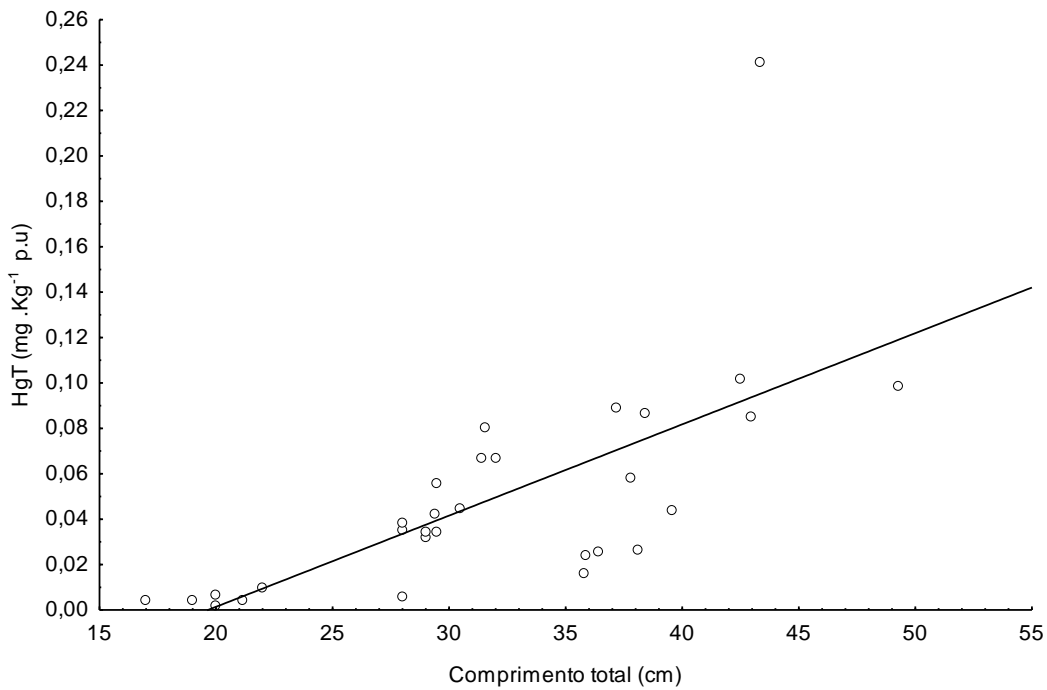
Tabela 7 - Resultados do Teste de *Tukey* para N desiguais, aplicado sobre postos para comparações múltiplas das concentrações de mercúrio total encontradas no tecido muscular dos peixes da Baía de Guanabara. Os resultados em negrito correspondem aos resultados significativos encontrados.

| | Bagre | Corvina | Tainha |
|-------------|---------------|---------------|---------------|
| Corvina | 0,0001 | | |
| Tainha | 0,0001 | 0,0014 | |
| Robalo-peba | 0,0001 | 0,0104 | 0,0001 |

Fonte: A autora, 2018.

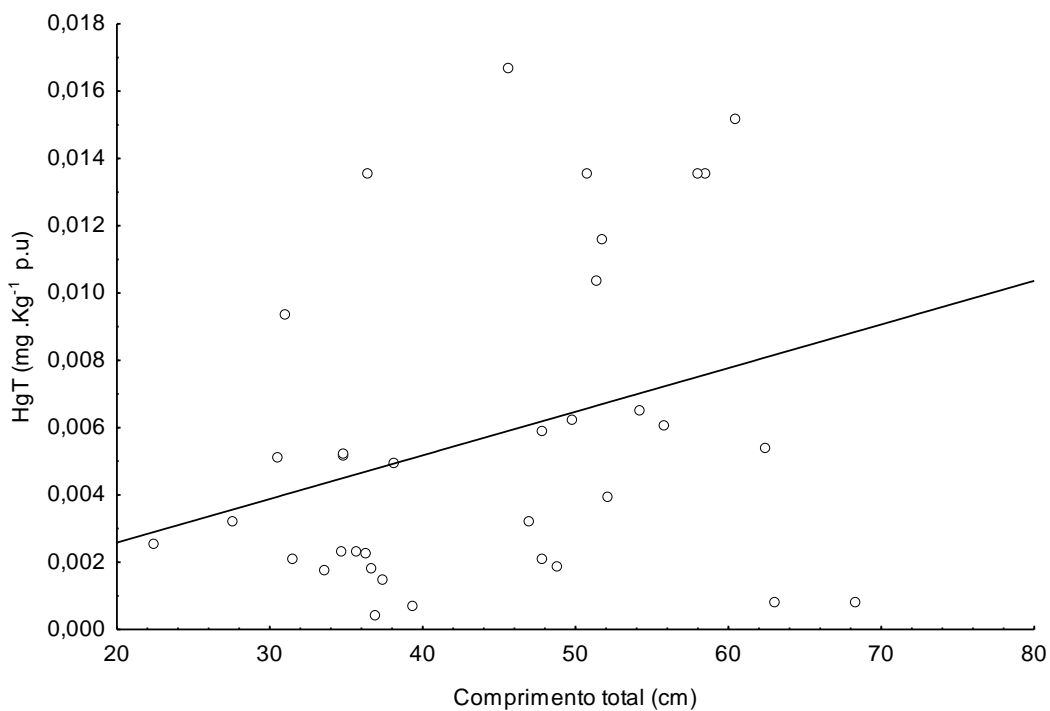
Foram encontradas correlações significativamente positivas entre as concentrações de mercúrio total e o comprimento total da corvina (Correlação de *Spearman*, $R= 0,77$; $p < 0,0001$; gráfico 10), assim como para o peso da corvina (Correlação de *Spearman*, $R= 0,78$; $p < 0,0001$; gráfico 14). No entanto, não foram encontradas correlações significativamente para as concentrações de mercúrio total e os dados biológicos para a tainha (Correlação de *Spearman*, $p > 0,05$; gráfico 11 e 15), bagre (Correlação de *Spearman*, $p > 0,05$; gráfico 12 e 16) e robalo-peba (Correlação de *Spearman*, $p > 0,05$; gráfico 13 e 17).

Gráfico 10 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg^{-1} de peso úmido) no tecido muscular e o comprimento total (cm) de corvina, *Micropogonias furnieri*, (n=30).



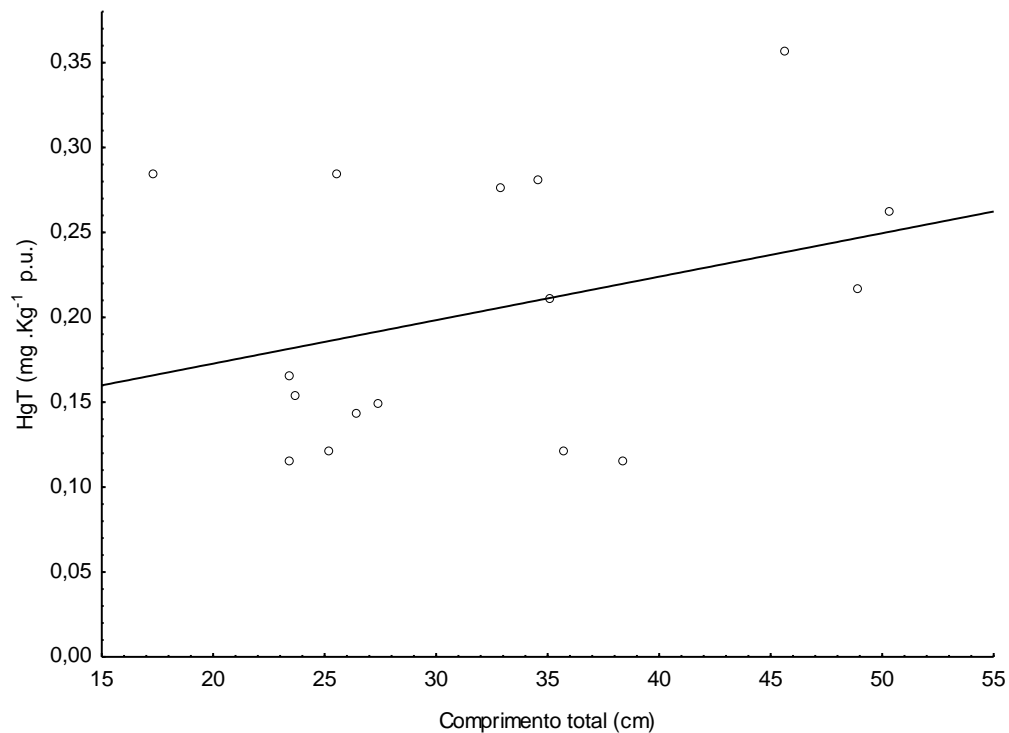
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 11 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg^{-1} de peso úmido) no tecido muscular e o comprimento total (cm) de tainha, *Mugil liza*, (n=35).



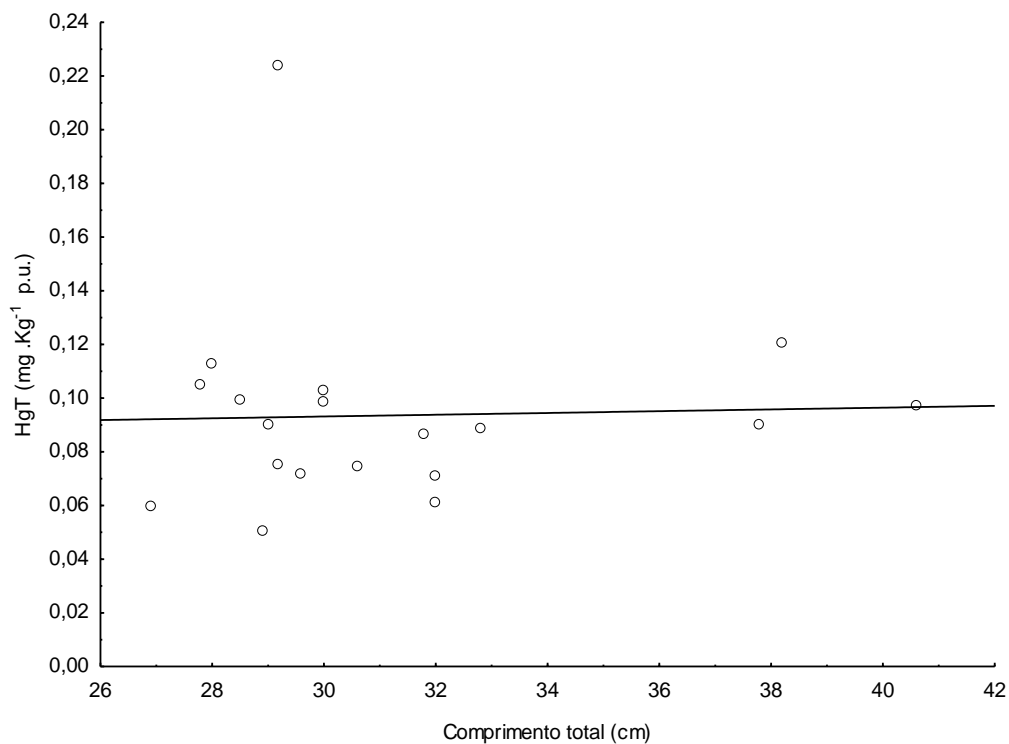
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 12 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total no tecido muscular (HgT: mg.Kg^{-1} de peso úmido) e o comprimento total (cm) de bagre, *Genidens barbatus*, (n=16).



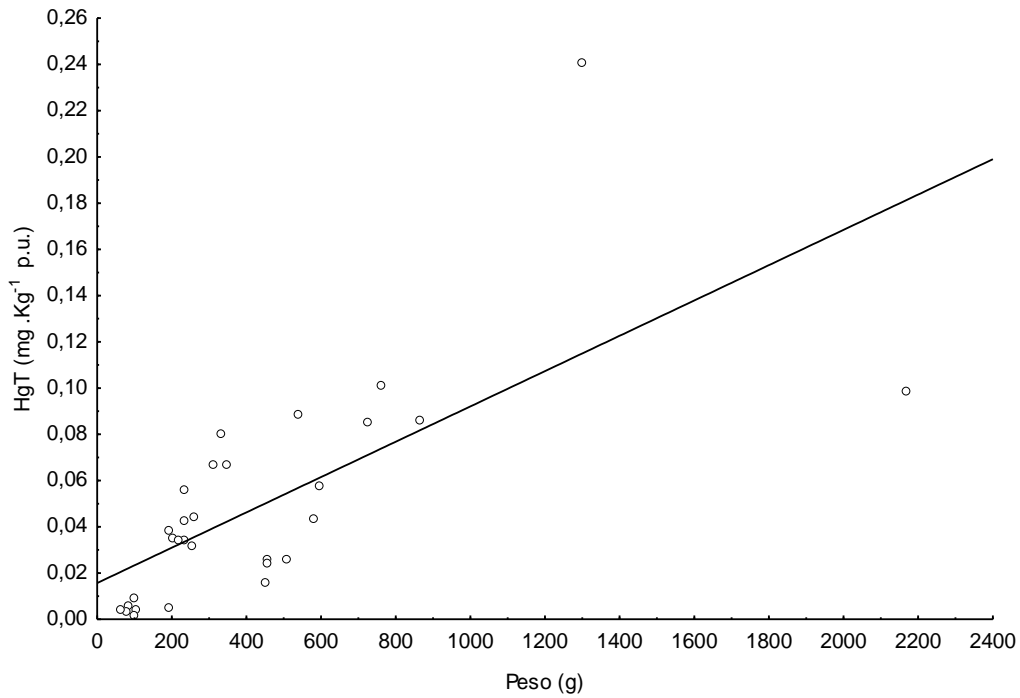
□
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 13 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg^{-1} de peso úmido) no tecido muscular e o comprimento total (cm) de robalo-peba, *Centropomus parallelus*, (n=19).



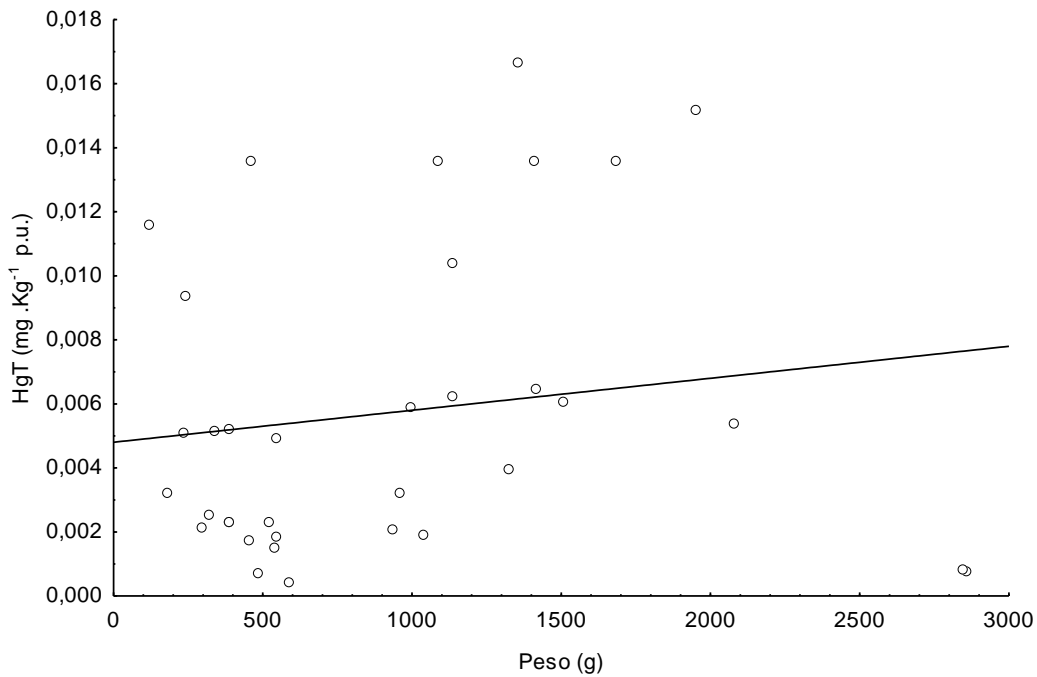
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 14 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o peso (g) de corvina, *Micropogonias furnieri*, (n=30).



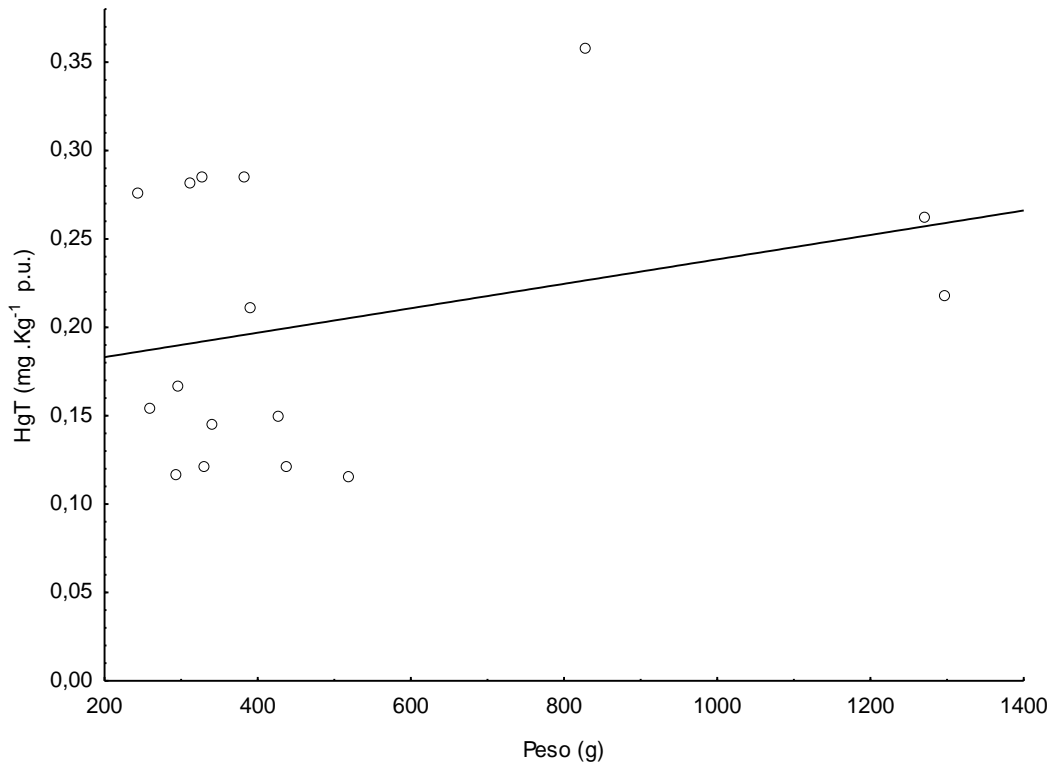
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 15 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg⁻¹ de peso úmido) no tecido muscular e o peso (g) de tainha, *Mugil liza*, (n=35).



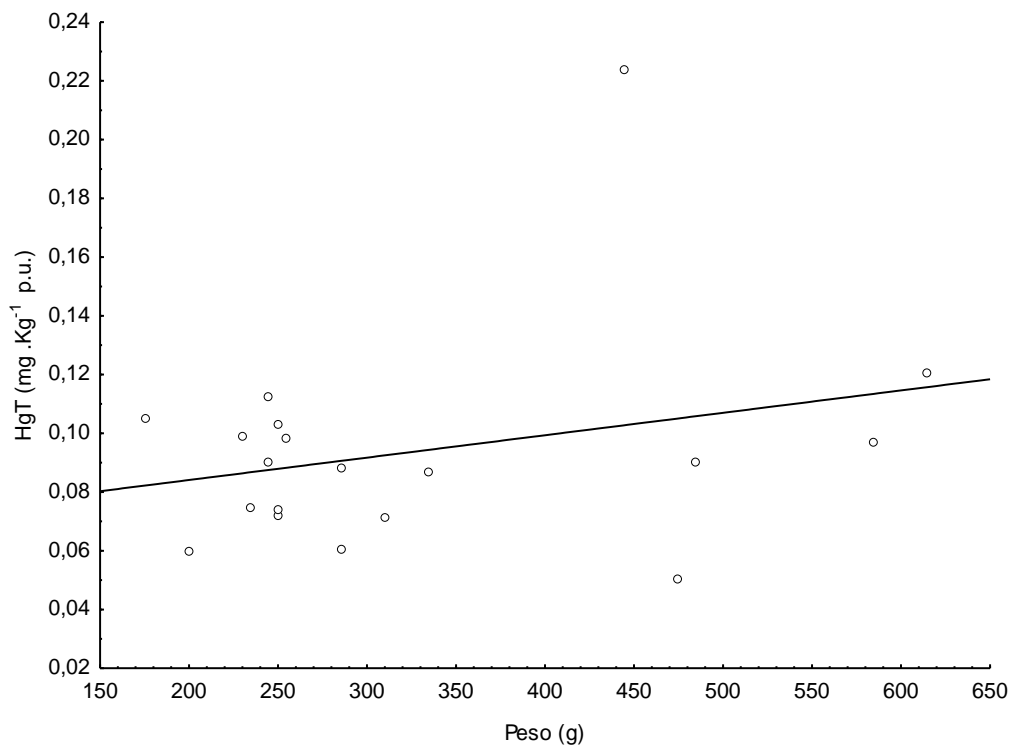
Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 16 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total no tecido muscular (HgT: mg.Kg^{-1} de peso úmido) e o peso (g) de bagre, *Genidens barbatus*, (n=16).



Fonte: A autora, 2018.

Gráfico 17 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total (HgT: mg.Kg^{-1} de peso úmido) no tecido muscular e o peso (g) de robalo-peba, *Centropomus parallelus*, (n=19).



Fonte: A autora, 2018.

4.4 Valores de ingestão toleráveis para mercúrio total e metilmercúrio

Na tabela 8 encontra-se o PTWI para cada espécie de peixe adquirido em mercados e para os peixes da Baía de Guanabara, mostrando a quantidade de peixe ingerida necessária para atingir o valor limite de $4,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ por semana para um adulto de 60 kg e uma criança de 15 kg.

Tabela 8 - PTWI de mercúrio total para pescado adquirido em mercados e para os peixes da Baía de Guanabara, mostrando a quantidade máxima de peixe ingerida em gramas para adultos e crianças.

| Espécie | HgT | |
|---------------|----------------|-----------------|
| | Adulto (60 kg) | Criança (15 kg) |
| Abadejo | 1.165 g | 291 g |
| Atum enlatado | 797 g | 199 g |
| Cação | 100 g | 25 g |
| Congro rosa | 1.311 g | 327 g |
| Linguado | 1.935 g | 483 g |
| Mexilhões | 120.000 g | 30.000 g |
| Panga | 60.000 g | 15.000 g |
| Salmão | 8.571 g | 2.142 g |
| Bagre | 672 g | 168 g |
| Corvina | 995 g | 248 g |
| Robalo-peba | 1.071 g | 267 g |
| Tainha | 12.000 g | 3.000 g |

Fonte: A autora, 2018.

De acordo com a concentração de $2,4 \text{ mg.Kg}^{-1}$ de mercúrio total encontrada no cação, utilizada para o cálculo do consumo semanal, se uma criança consumir apenas 25g de músculo dessa espécie, seria o suficiente para alcançar o PTWI, enquanto que um adulto precisaria ingerir 100g para chegar nesse valor de risco. Já o PTWI de metilmercúrio para o cação, de acordo com a concentração de $2,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$, a quantidade de peixe necessária para atingir o valor limite de $1,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$ seria de 37g para um indivíduo adulto e 9,23g para uma criança, níveis de ingestão preocupantes.

As outras espécies analisadas do presente estudo, apesar de não apresentarem concentrações que excedem os limites estabelecidos pela OMS, apresentam valores de ingestão também alarmantes, como no caso do atum enlatado, abadejo, bagre, corvina e robalo-peba, nos quais se uma criança consumir cerca de 200g de peixe dessas espécies, atingiria o valor limite de $4,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

5 DISCUSSÃO

5.1 Mercúrio Total (HgT) no pescado adquirido em mercados

As maiores concentrações de mercúrio no pescado adquirido em mercados foram encontradas na espécie cação-azul (*Prionace glauca*). O cação-azul é a espécie entre os Chondrichthyes mais amplamente distribuída nos oceanos do mundo (FAO, 2018), sendo considerada uma das principais capturadas na pesca comercial com espinhel na região sul e sudeste do Brasil (AMORIM *et al.*, 1998).

As elevadas concentrações de mercúrio encontradas podem estar relacionadas à dieta do cação-azul e a profundidade de forrageamento. A literatura descreve que é uma espécie oportunista, se alimentando de peixes de pequeno e grande porte, cefalópodes, pequenos tubarões, carcaças de cetáceos e aves marinhas (COMPAGNO, 1984; FAO 2015). É sabido que animais que possuem peixes e organismos de maior porte em sua dieta, tendem a ocupar nível trófico elevado e concentrações mais elevadas de mercúrio, em comparação a organismos herbívoros e planctívoros (STORELLI *et al.*, 1998; STORELLI *et al.*, 2006; KUKLYTE, 2012). De acordo com CHOY *et al.* (2009), as concentrações de mercúrio total encontradas em peixes pelágicos predadores são influenciadas pela área de forrageamento das presas, à medida que a profundidade se eleva. No Oceano Índico, o cação-azul é frequentemente encontrado em profundidades de 80 a 220 metros (FRANÇOIS, 2007). No entanto, Carey; Scharold (1990), por meio de telemetria acústica, observaram entre George Bank e Cape Hatteras, que a espécie realiza nadados verticais entre a superfície e profundidades de até 600 metros no período diurno, acredita-se que como uma estratégia predatória em resposta à distribuição das presas, e permanecem adjacentes à termoclina no período noturno (FRANÇOIS, 2007). Com isso, sugere-se que organismos que alcançam profundidades mais elevadas, tem acesso a presas que apresentam maiores concentrações de mercúrio, explicando as concentrações encontradas nessa espécie.

Ademais, o cação-azul é uma espécie que apresenta grande longevidade, cerca de 20 anos, e possui comprimento corpóreo elevado, podendo alcançar até 383 cm (FAO, 2018). Segundo a literatura, a bioacumulação de mercúrio pela ictiofauna varia de acordo com o hábito alimentar, tamanho corpóreo e expectativa de vida (CROSS *et al.*, 1973;

KOJADINOVIC *et al.*, 2006). Com isso, é frequente observar correlações positivas entre as concentrações de mercúrio total e o comprimento total (GEWURTZ *et al.*, 2011; REIS, 2015; BOSCH *et al.*, 2016), observando concentrações elevadas de mercúrio nesses animais (STORELLI *et al.*, 2006; PINHO *et al.*, 2002), fato este que pode estar relacionado às concentrações encontradas para a espécie.

Devido à sua extensa área de distribuição e elevada captura comercial, o cação-azul é uma espécie amplamente estudada ao redor do mundo (VASKE JR *et al.*, 2009). Na tabela 9 encontram-se os trabalhos encontrados na literatura, referente às concentrações de mercúrio total em tecido muscular de cação-azul.

Tabela 9 - Concentrações de mercúrio total (HgT) em tecido muscular de cação-azul (*Prionace glauca*) ao redor do mundo. Valores expressos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (peso úmido).

| N | HgT | Localidade | Referência |
|----|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 23 | 0,16 – 1,20 ^A | Ilhas Canárias | Branco <i>et al.</i> , 2004 |
| 26 | 0,16 – 1,84 ^A | Ilha dos Açores | Branco <i>et al.</i> , 2004 |
| 37 | 0,22 – 1,3 ^A | Próximo Ilha dos Açores | Branco <i>et al.</i> , 2007 |
| 27 | 0,68 – 2,5 ^A | Equador | Branco <i>et al.</i> , 2007 |
| 30 | 0,39 ± 0,29 ^B | Santa Catarina- Brasil | Mársico <i>et al.</i> , 2007 |
| 47 | 0,76 ± 0,48 ^B | Costa sul-sudeste do Brasil | Dias <i>et al.</i> , 2008 |
| 38 | 1,38 ± 1,58 ^B | Baja California Sur, México | Escobar-Sánchez <i>et al.</i> , 2011 |
| 44 | 1,03 ± 0,08 ^B | Punta Belcher, México | Barrera-García <i>et al.</i> , 2012 |
| 39 | 0,014± 0,09 ^B | Chile | Lopez <i>et al.</i> , 2013 |
| 27 | 0,46 – 2,4 ^A | Sul e sudeste do Brasil | Carvalho <i>et al.</i> , 2014 |
| 19 | 0,78 – 2,41 ^A | Mercados – Rio de Janeiro, Brasil | Presente estudo |
| | 1,28 ± 0,45 ^B | | |

Legenda: N: número de amostras, Valores de mínimo e máximo^A, valores de média ± desvio padrão^B
 Fonte: A autora, 2018.

As concentrações encontradas no presente estudo foram mais elevadas do que as observadas nos exemplares das Ilhas Canárias e Açores (BRANCO *et al.*, 2004), assim como nos próximos à Ilha dos Açores (BRANCO *et al.*, 2007), Santa Catarina (MÁRSICO *et al.*,

2007), costa sul-sudeste do Brasil (DIAS *et al.*, 2008) e no Chile (LOPEZ *et al.*, 2013). Foram similares às concentrações observadas nos exemplares próximos ao Equador (BRANCO *et al.*, 2007), assim como nos animais coletados no sul e sudeste do Brasil (CARVALHO *et al.*, 2014) e em Punta Belcher, no México (BARRERA-GÁRCIA *et al.*, 2012). No entanto, foram inferiores às observadas em Baja California Sur, no México (ESCOBAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2011). No geral, com exceção dos espécies coletados em Santa Catarina e no Chile, as concentrações de mercúrio observadas para a espécie em outros locais de coleta são elevadas.

Apresentando concentrações de mercúrio intermediárias e similares, temos o abadejo, congro-rosa, linguado e atum enlatado. O congro rosa analisado no presente estudo apresentou concentrações inferiores do que as reportadas para exemplares da Nova Zelândia, com concentração média de $0,46 \pm 0,47 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (VAN DEN BROEK, *et al.*, 1981) e de $0,3 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (LOVE *et al.*, 2003). Um outro estudo conduzido na Nova Zelândia verificou as concentrações de mercúrio em congro-rosa de faixas distintas de tamanho. Nos indivíduos de tamanho corpóreo de 130 cm, foram verificadas concentrações de mercúrio elevadas, inclusive, acima do limite estabelecido por WHO, apresentando $2,40 \pm 0,15 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Enquanto que em exemplares de 40 cm, apresentaram concentrações de $0,03 \pm 0,006 \text{ mg.Kg}^{-1}$. É possível que no presente estudo, tenham sido analisados indivíduos de comprimento total menores, o que explicaria as baixas concentrações, uma vez que o mercúrio apresenta propensão a bioacumular ao longo da vida dos peixes.

As concentrações encontradas no linguado foram semelhantes às reportadas em exemplares do sul do Brasil, com concentração média de $0,04 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (KÜTTER *et al.*, 2008); semelhantes às reportadas em indivíduos comercializados em São Paulo, apresentando concentração média de $0,03 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (PEDREIRA FILHO *et al.*, 2003) e semelhantes às reportadas em indivíduos do estuário de São Vicente, em São Paulo, apresentando concentração média de $0,02 \pm 0,008 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (FERREIRA *et al.*, 1979).

Já as concentrações de mercúrio encontradas nos atuns enlatados foram inferiores às reportadas por outros dois estudos realizados no Rio de Janeiro, apresentando concentração média de $0,65 \pm 0,38 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (YALLOUZ *et al.*, 2001) e $0,16 \pm 0,12 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (FERREIRA *et al.*, 2012). Nas latas de atum, podemos encontrar mais de uma espécie de peixe pertencentes à família Scombridae, dos atuns verdadeiros e afins (RAM *et al.*, 1996), sendo a espécie bonito-listrado (*Katsuwonus pelamis*) a principal matéria-prima da indústria de atum enlatado nas regiões sul e sudeste do Brasil (SANTOS JÚNIOR, 2014). As baixas concentrações encontradas nos atuns enlatados podem estar relacionadas a este fato, sendo a dieta e a área de forrageamento do bonito-listrado fatores que podem influenciar as concentrações encontradas.

Essa espécie se alimenta de peixes, cefalópodes e crustáceos, sendo os crustáceos eufasídeos itens predominantes em estômagos de exemplares coletados no Rio de Janeiro (ANKENBRANDT, 1984). Espécies que se alimentam majoritariamente de itens de nível trófico baixo, tendem a apresentar baixas concentrações de mercúrio. Ademais, o bonito-listrado apresenta área de forrageamento acima da termoclina (CHOY *et al.*, 2009), com isso, essa espécie encontra-se menos sujeita a incorporar elevadas concentrações de mercúrio, já que a metilação ocorre nas regiões com taxa reduzida de oxigênio, abaixo da termoclina (MASON; FITZGERALD, 1993). Um trabalho realizado no sudeste do Brasil verificou concentrações similares de mercúrio total para o bonito-listrado ($0,198 \pm 0,085 \text{ mg.Kg}^{-1}$) (REIS, 2015).

Já as menores concentrações observadas no pescado adquirido em mercados foram encontradas no panga, salmão e nos mexilhões. Poucos trabalhos foram encontrados a respeito das concentrações de mercúrio nessas espécies de panga em outras regiões ao redor do mundo. O músculo de panga analisado no presente estudo apresentou as concentrações mais baixas encontradas na literatura, sendo inferiores às reportadas para mercados na Itália (FERRANTELI *et al.*, 2012), mercados no Rio de Janeiro (GUIMARÃES *et al.*, 2015) e indivíduos do Rio Ganges, na Índia (PAL *et al.*, 2012). O panga é originário do rio Mekong, no Vietnã, sendo amplamente comercializada por toda Ásia e cultivada na aquicultura (CHHENG *et al.*, 2004). As concentrações encontradas podem estar relacionadas primeiramente à sua alimentação. No ambiente, o panga é uma espécie onívora, se alimentando de peixes teleósteos, algas, crustáceos e insetos (PHEN *et al.*, 2005). Por se tratar de uma espécie oportunista quando a alimentação, é possível que os exemplares analisados no atual estudo tenham se alimentado de maneira mais relevante de presas de nível trófico mais baixo ao invés de peixes teleósteos, o que representaria uma fonte mais significativa de mercúrio. Além disso, é uma espécie que apresenta rápido crescimento (CHHENG *et al.*, 2004; ALI *et al.*, 2005; ROUL AMIN *et al.*, 2005), com isso, seu tempo de exposição para incorporar o mercúrio é menor em contrapartida a espécies que apresentam elevada longevidade e crescimento lento. Enquanto que na aquicultura, essa espécie é alimentada com uma mistura de arroz, farinha e óleo (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2007), o que poderia explicar as concentrações baixas.

O salmão apresentou concentrações inferiores em relação às reportadas para exemplares do rio Dalälven, na Suécia, apresentando $0,140 \pm 0,07 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (WESTÖÖ, 1973). As concentrações encontradas podem estar relacionadas ao fato do salmão comercializado no Brasil, ser proveniente principalmente da aquicultura no Chile (ALVES,

2016). Nos viveiros, os animais jovens são alimentados com uma mistura de cereais, farinha e óleo de peixe até atingirem o tamanho comercial (2 a 5 kg) (COMISSÃO EUROPEIA, 2012). Um estudo conduzido no Canadá, verificou concentrações de mercúrio mais baixas em salmão de cativeiro ($0,07 \pm 0,002 \text{ mg.Kg}^{-1}$) em contrapartida à salmão de vida livre ($0,299 \pm 0,09 \text{ mg.Kg}^{-1}$) (JARDINE *et al.*, 2009), sendo as concentrações nos animais de cativeiro, semelhantes às reportadas no atual estudo. Inclusive, esse mesmo estudo relacionou as baixas concentrações em salmão de cativeiro com o crescimento rápido de animais criado em viveiros, o que dificultaria essa espécie apresentar concentrações elevadas de mercúrio devido ao tempo curto de exposição ao metal.

Quanto às concentrações observadas nos mexilhões, encontram-se semelhantes às observadas em diferentes tudos na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, apresentando concentrações médias de $0,001 \pm 0,02 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (ANSARI *et al.*, 2016), $0,04 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (KEHRIG *et al.*, 2001) e $0,03 \pm 0,007 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (KEHRIG *et al.*, 2002). As baixas concentrações nesses animais podem estar associadas à sua dieta, composta basicamente de detritos orgânicos e plâncton (BERRY; SCHLEYER, 1983), presas de baixo nível trófico e que tendem a apresentar baixas concentrações de mercúrio.

5.2 Metilmercúrio (MeHg) nos cações adquiridos em mercados

Os cações analisados no presente estudo apresentaram porcentagem média em relação ao mercúrio total de 93%. Esses resultados corroboram com o observado na literatura, os quais verificam que metilmercúrio é a espécie mercurial predominante no tecido muscular dos peixes (GOCHFELD, 2003).

Apenas um artigo foi encontrado referente a concentrações de metilmercúrio em cação-azul, no qual foi observado a porcentagem de 98% em relação ao mercúrio total (MATOS *et al.*, 2015). Em um estudo realizado com concentrações de metilmercúrio em nove espécies de tubarões verificou porcentagens médias de 75 a 92 % nessas espécies, variando de acordo com o hábito alimentar de cada uma (STORELLI *et al.*, 2002).

5.3 Mercúrio Total (HgT) nos peixes da Baía de Guanabara

As concentrações mais elevadas de mercúrio total nos peixes da Baía de Guanabara foram encontradas na espécie bagre-marinho (*Genidens barbatus*). Essa espécie possui hábito onívoro, alimentando-se de forma oportunista de detritos, crustáceos, peixes, moluscos e poliquetas (FISCHER *et al.*, 2011). Uma alimentação composta por peixes e invertebrados bentônicos tende a fornecer concentrações mais elevadas de mercúrio, comparadas a dietas baseadas em organismos de níveis tróficos mais baixos da cadeia alimentar (RUELAS-INZUNZA *et al.*, 2004).

Ademais, essas concentrações podem estar relacionadas primeiramente aos padrões migratórios da espécie. Segundo AVIGLIANO *et al.* (2017), o bagre-marinho possui padrão anfídromo de migração, utilizando o ambiente de água doce, o estuário e o ambiente marinho nas distintas fases de seu desenvolvimento ontogenético. Um trabalho realizado com peixes teleósteos em Nova Jersey, nos Estados Unidos (BURGER *et al.*, 2011) e outro realizado com uma espécie de robalo (*Morone saxatilis*) (GOCHFELD *et al.*, 2012) verificaram em seus trabalhos que os padrões migratórios influenciam nas concentrações de mercúrio, pois os peixes estariam se alimentando de presas distintas de cada ambiente, expostas a diferentes níveis de poluição, podendo ter ocorrido o mesmo no presente estudo

Quanto aos trabalhos realizados com o bagre-marinho, um estudo coletou indivíduos da mesma espécie em Mercados da Baixada Santista, em São Paulo (MORGANO *et al.*, 2007) e apresentaram concentrações médias de 0,660 mg.Kg⁻¹, sendo mais elevadas do que nos espécimes do presente estudo. Devido ao estudo de Morgano apresentar apenas um indivíduo analisado e não divulgar a procedência do peixe, não houve possibilidade de comparação com as espécies analisadas no atual estudo.

Diante da escassez de trabalhos utilizando o bagre como objeto de estudo, optou-se pela comparação das concentrações de mercúrio encontradas no presente estudo com outros trabalhos envolvendo uma espécie do mesmo gênero, o bagre-urutu (*Genidens genidens*). As concentrações no presente estudo foram similares às reportadas para indivíduos de bagre-urutu coletados na Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul, apresentando concentração média de 0,05 mg.Kg⁻¹ (KÜTTER *et al.*, 2009); semelhantes às observadas em exemplares coletados na Baía da Ribeira, com concentrações de 0,09 ± 0,08 mg.Kg⁻¹ e na Baía de Guanabara, apresentando concentrações de 0,10 ± 0,04 mg.Kg⁻¹ (RODRIGUES *et al.*, 2010); similares às relatadas para animais do Estuário da Baía de São Vicente, em Santos, exibindo

concentrações de $0,24 \pm 0,20 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (NAKATSUBO *et al.*, 2011) e semelhantes às observadas para espécimes coletados na Baía de Guanabara, apresentando concentrações médias de $0,17 \pm 0,06 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (CARVALHEIRA *et al.*, 2012).

Com concentrações intermediárias e similares, temos o robalo-peba e a corvina. As concentrações observadas no robalo-peba, encontram-se semelhantes às reportadas por um estudo realizado em Cananéia, em São Paulo, exibindo concentrações médias de $0,04 \pm 0,04 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (CURCHO *et al.*, 2009) e semelhantes às observadas em indivíduos coletados no México, apresentando concentração média de $0,15 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (GUENTZEL *et al.*, 2007). No entanto, foram inferiores às reportadas para exemplares coletados na costa de Santos, em São Paulo, com concentrações médias de $0,461 \pm 0,175 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (MUTO *et al.*, 2014). Enquanto que as concentrações observadas na corvina apresentaram concentrações semelhantes aos espécimes coletados em Itaipú, Rio de Janeiro, exibindo concentrações médias de $0,005 \pm 0,321 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (FERREIRA *et al.*, 2015). Contudo, foram inferiores em relação aos indivíduos coletados na mesma área de estudo, a Baía de Guanabara, exibindo concentrações de $0,10 \pm 0,009 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (RODRIGUES *et al.*, 2010) e inferiores a exemplares coletados em Cananéia, em São Paulo, exibindo concentrações médias de $0,236 \pm 0,111 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (CURCHO *et al.*, 2009).

Já as menores concentrações observadas no presente estudo foram encontradas na tainha (*Mugil liza*). Essas concentrações podem estar relacionadas primeiramente ao hábito alimentar dessa espécie. A tainha é descrita como uma espécie detritívora, se alimentando de detritos vegetais presentes em areia e lodo (FISHER *et al.*, 2011). É sabido que a dieta é a principal via de exposição ao mercúrio pelos organismos, resultando em concentrações mais elevadas de mercúrio em organismos que apresentam hábito alimentar carnívoro e concentrações inferiores em organismos que predam níveis tróficos baixos na teia alimentar (LI *et al.*, 2009). Ademais, as espécies detritívoras no estudo de BISI *et al.* (2012), apresentaram os menores valores de δN^{15} , o que evidencia níveis tróficos baixos nessas espécies. As baixas concentrações encontradas na tainha corroboram com o encontrado na literatura para exemplares da Baía de Guanabara (KEHRIG *et al.*, 2002; BISI *et al.*, 2012) e de Cubatão, em São Paulo (FARIAS *et al.*, 2009). Nesses trabalhos inclusive, a tainha apresentou as concentrações mais baixas em contrapartida à outras espécies analisadas nesses trabalhos, assim como observado no presente estudo.

5.4 Correlações entre as concentrações de mercúrio total e dados biológicos

Foram encontradas correlações positivas entre as concentrações de mercúrio total e os dados biológicos apenas para a corvina. Esses resultados sugerem a bioacumulação de mercúrio ao longo do crescimento ontogenético da corvina, sendo reportado resultado semelhante em outros estudos com a espécie (KEHRIG *et al.*, 1998; KEHRIG *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2010; CORRALES *et al.*, 2016) e por estudos com outras espécies de peixe (KOJADINOC *et al.*, 2006; VOEGBORLO *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2007; TEFFER *et al.*, 2014; BOSH *et al.*, 2015). Esses resultados podem estar relacionados à algumas peculiaridades sobre biologia da corvina. No estudo de SANTOS *et al.* (2017), ao realizarem parâmetros de crescimento para a população no Sudeste do Brasil, observaram que essa população apresenta crescimento lento e atinge a maior longevidade descrita para a espécie, alcançando de 45 a 48 anos de idade, o que permitiria a bioacumulação de mercúrio ao longo da vida da corvina. Ademais, nos primeiros estágios de seu desenvolvimento ontogenético, a corvina apresenta dieta predominantemente representada por organismos nectônicos. Ao longo de seu desenvolvimento, a dieta se diversifica, sendo composta por presas demersais e bentônicas (VAZZOLER, 1991), o que também permitiria a bioacumulação ao longo do crescimento dessa espécie.

Não foram encontradas correlações significativas entre concentrações de mercúrio e os dados biológicos para robalo-peba, tainha e bagre. Apesar desse padrão bioacumulativo ao longo do crescimento ser amplamente observado na literatura com espécies de peixes ao redor do mundo, há estudos onde esse padrão não ocorre (e.g. MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 2000; REIS, 2015). Um estudo realizado com a espécie de peixe *Sander vitreus* verificou que quando a espécie apresenta taxa rápida de crescimento, é possível observar ausência de correlação entre os níveis de mercúrio e os dados biológicos, não ocorrendo a bioacumulação ao longo do crescimento (SIMONEAU *et al.*, 2005). A biodiluição do metal também pode ser um fator importante influenciando na ausência de correlação com os dados biológicos. Esse fenômeno costuma ocorrer em peixes juvenis e de tamanhos corporais menores aliados à rápida taxa de crescimento (DANG; WANG, 2011).

A ausência de correlação entre as concentrações de mercúrio e os dados biológicos também podem estar relacionadas às faixas de comprimento total muito próximas, não apresentando o espaçamento necessário entre as classes de maturidade ao longo do desenvolvimento ontogenético.

5.5 Comparação com os limites para consumo humano

O pescado é fonte de proteína rica em vitaminas, sais minerais e ácidos gráxos, além de seu consumo ser amplamente estimulado no Brasil (SARTORI; AMANCIO, 2012), no entanto, é inegável que pode representar riscos à saúde humana se não for ingerido com cautela (DÓREA, 2008), isso porque determinadas espécies devido ao seu nível trófico, hábito alimentar e tamanho, podem apresentar níveis de mercúrio acima do limite recomendado por WHO (KOJADINOVIC *et al.*, 2006).

Dentre as espécies analisadas, apenas o cação-azul apresentou concentrações que ultrapassaram o limite máximo de $1,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para peixes predadores, estabelecido por FAO *et al.*, (2011), sendo que aproximadamente 80% dos indivíduos de cação-azul analisados encontram-se acima do limite estabelecido. Além disso, tiveram exemplares apresentando concentrações acima de $2,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Levando em consideração o PTWI de mercúrio total de 100 g para adultos e 25 g para crianças, é recomendável que essa espécie seja consumida com cautela ou que preferencialmente seu consumo seja evitado. Já o PTWI de metilmercúrio é ainda mais crítico, sendo a ingestão de 37g de peixe para um indivíduo adulto e 9,23g para um criança, níveis de ingestão preocupantes que enfatizam seu evitamento. Tendo em vista que o cação é amplamente comercializado no Brasil, sendo considerado uma das principais espécies capturadas na pesca comercial com espinhel na região sul e sudeste do Brasil (AMORIM *et al.*, 1998), os resultados encontrados no presente estudo ressaltam a importância de se estabelecer esses limites de ingestão, já que o consumo dessa espécie pode acarretar em diversos danos aos organismos.

Dentre os malefícios observados para indivíduos adultos, temos distúrbios sensoriais e motores, redução da imunidade geral do corpo e fertilidade, esclerose múltipla, Alzheimer, entre outros. Já para grupos de risco, como fetos e crianças, expostos ao mercúrio por intermédio da transferência placentária e amamentação materna, desenvolvem atraso na fala, autismo, déficit de atenção, perda de memória, entre outros (ZAHIR *et al.*, 2005; CANO, 2014). Acredita-se que a exposição pré-natal, com apenas uma refeição baseada em peixe contendo $2,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$, elevaria as concentrações de mercúrio no cabelo materno o suficiente para provocar interferências no desenvolvimento mental e motor do feto (GINSBERG; TOAL, 2000). As populações ribeirinhas também são um grupo que impõe preocupação, pois como o pescado representa uma fonte de proteína significativa de suas dietas, encontram-se mais vulneráveis em contrapartida à populações onde o pescado é menos representativo na

alimentação (ZAHIR *et al.*, 2005). Um estudo realizado com populações ribeirinhas do Rio Madeira, na Amazônia, verificou que a população alimentava-se de peixes de 3 vezes na semana à diariamente (HACON *et al.*, 2014), estabelecendo um cenário crítico de exposição ao mercúrio se essa população ingerir peixes com concentrações elevadas de mercúrio.

As outras espécies analisadas no presente estudo apresentaram concentrações dentro dos limites estabelecidos tanto para peixes predadores, quanto para peixes não predadores, no entanto, algumas espécies apresentaram valores de PTWI que podem ser críticos se a ingestão dessas espécies não for realizada com cautela. O atum enlatado, abadejo, bagre, corvina e robalo-peba, apresentaram valores de PTWI por volta de 200g por semana para uma criança. É recomendável que essas espécies sejam consumidas de forma ponderada e respeitando a quantidade em gramas por semana, a fim de não gerar riscos à saúde. Cabe ressaltar ainda, que espécies de maior tamanho devem ter seu consumo evitado, pois as concentrações de mercúrio costumam correlacionar positivamente com o tamanho do animal, como no caso da corvina, com isso, animais de maior porte tendem a apresentar concentrações mais elevadas (e.g. PINHO *et al.*, 2002; GEWURTZ *et al.*, 2011; REIS, 2015; BOSCH *et al.*, 2016).

Esses resultados são de extrema relevância para a saúde pública do Estado do Rio de Janeiro, pois espécies amplamente comercializadas no estado e que fazem parte da dieta da população, tiveram seus níveis de mercúrio determinados, estabelecendo quais espécies podem ser consumidas, quais devem ser consumidas com restrição e quais devem ser evitadas.

6 CONCLUSÃO

As concentrações de mercúrio total nas espécies de pescado comercializadas no Estado do Rio de Janeiro foram baixas, exceto o cação que apresentou elevadas concentrações.

As concentrações de metilmercúrio encontradas no cação comercializado no Estado do Rio de Janeiro apresentaram concentrações elevadas.

Foram encontradas correlações significativamente positivas apenas entre os dados biológicos (peso e comprimento total) e as concentrações de mercúrio total no tecido muscular na corvina (*Micropogonias furnieri*).

Apenas as concentrações de mercúrio total no cação comercializado no Estado do Rio de Janeiro encontraram-se acima do limite estabelecido pela OMS.

A partir do limite de consumo semanal calculado, o cação comercializado no Estado do Rio de Janeiro deve-se ser ingerido com cautela, e preferencialmente seu consumo deve ser evitado.

A partir do limite de consumo semanal calculado, o abadejo, atum enlatado, bagre, corvina e robalo-peba devem ser ingeridos com cautela pelo público infantil.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista o incentivo crescente da alimentação por pescado e o fato do mercúrio ser um elemento-traço que possui elevada toxicidade, o consumo de pescado contaminado pelos seres humanos, pode desencadear uma série de maléficos em todos os sistemas essenciais à vida. Com isso, se fazem necessários mais estudos sobre a contaminação por mercúrio em outras espécies de pescado também representativos na dieta da população da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro, como por exemplo a sardinha-verdadeira, camarão, pescada, tilápia, merluza, entre outros. Ademais, a análise de mercúrio nessas espécies em peixes inteiros e em tamanhos diferentes do desenvolvimento ontogenético, também se faz fundamental para um melhor entendimento da dinâmica do mercúrio ao longo do crescimento do peixe, pois o mercúrio possui propensão a bioacumular ao longo da vida desses animais, exibindo concentrações mais elevadas de mercúrio em animais de maior porte. Adicionalmente, estudos à respeito da composição da dieta e nível trófico desses animais também podem fornecer informações valiosas a fim de compreender as concentrações encontradas. Além disso, em novos estudos, recomenda-se uma maior amostragem de pacotes para cada espécie.

REFERÊNCIAS

AMORIM, A. F.; ARFELLI, C. A.; FAGUNDES, L. Pelagic elasmobranchs caught by longliners off southern Brazil during 1974–97: an overview. **Marine and Freshwater Research**, v. 49, p. 621-632, 1998.

AKAGI, H.; GRANDJEAN, P.; TAKIZAWA, Y.; WEIHE, P. Methylmercury dose estimation from umbilical cord concentrations in patients with Minamata disease. **Environmental Research**, v. 77, n. 2, p. 98–103, 1998.

ALVES, J.C. Estimativa do risco à saúde humana segundo o teor de mercúrio presente em sushi e sashimi, 2016.

ANKENBRANDT, L. FOOD HABITS OF BAIT-CAUGHT SKIPJACK TUNA, KATSUWONUS PELAMIS, FROM THE SOUTHWESTERN ATLANTIC OCEAN. **October**, n. Matsuura, p. 379–393, 1982.

ANSARI, N. R. et al. Assessing mercury contamination in a tropical coastal system using the mussel *Perna perna* and the sea anemone *Bunodosoma caissarum*. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 12, 2016.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Toxicological Profile for Mercury**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta. p. 617, 1999.

AVIGLIANO, E. et al. Fluvio-marine travelers from South America: Cyclic amphidromy and freshwater residency, typical behaviors in *Genidens barbatus* inferred by otolith chemistry. **Fisheries Research**, v. 193, n. October 2016, p. 184–194, 2017.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Paulo. Editora Rima, p. 1-19, 2003.

BARBOSA, A. C.; GARCIA, A. M.; DE SOUZA, J. R. **Mercury contamination in hair of riverine populations of Apicacas reserve in the Brazilian Amazon** *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997.

BARRERA-GARCÍA, A. et al. Oxidative stress indicators and trace elements in the blue shark (*Prionace glauca*) off the east coast of the Mexican Pacific Ocean. **Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology**, v. 156, n. 2, p. 59–66, 2012.

BASTOS, W. R.; MALM, O.; PFEIFFER, W. C.; CLEARY, D. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brasil. **Ciência e Cultura**, v. 50, n. 4, p. 255-260, 1998.

BERRY, P.; SCHLEYER, M. The brown mussel *Perna perna* on the natal coast, South Africa: utilization of available food and energy budget. **Marine Ecology Progress Series**, v. 13, n. 1978, p. 201–210, 1983.

- BIDONE, E., CASTILHOS, Z., SANTOS, T. et al. Water, Air, & Soil Pollution, v. 97, p. 9-15, 1997.
- BIDONE, E. D. et al. Fish contamination and human exposure to mercury in the Tapajós River Basin, Pará State, Amazon, Brazil: a screening approach. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 59, n. 2, p. 194–201, 1997.
- BISI, T. L. et al. Trophic relationships and mercury biomagnification in Brazilian tropical coastal food webs. **Ecological Indicators**, v. 18, p. 291–302, 2012.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (METILHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 593–600, 2004.
- BOENING, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. **Chemosphere**, v. 40, n. 12, p. 1335–1351, 2000.
- BORNATOWSKI H., BRAGA, R.R., BARRETO, R.P. Elasmobranchs Consumption in Brazil: Impacts and Consequences. In: Rossi-Santos M., Finkl C. (eds) Advances in Marine Vertebrate Research in Latin America. Coastal Research Library, v. 22, 2018
- BOSCH, A. C. et al. Mercury accumulation in Yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) with regards to muscle type, muscle position and fish size. **Food Chemistry**, v. 190, n. October, p. 351–356, 2016.
- BRABO, E. D. S. et al. Níveis de mercúrio em peixes consumidos pela comunidade indígena de Sai Cinza na Reserva Munduruku, Município de Jacareacanga, Estado do Pará, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 15, n. 2, p. 325–332, 1999.
- BRANCO, V. et al. Total and organic mercury concentrations in muscle tissue of the blue shark (*Prionace glauca* L.1758) from the Northeast Atlantic. **Mar Pollut Bull**, v. 49, n. 9–10, p. 871–874, 2004.
- BRANCO, V. et al. Mercury and selenium in blue shark (*Prionace glauca*, L. 1758) and swordfish (*Xiphias gladius*, L. 1758) from two areas of the Atlantic Ocean. **Environmental Pollution**, v. 150, n. 3, p. 373–380, 2007.
- BROUSSARD, L. A.; HAMMETT-STABLER, C. A.; WINECKER, R. E. The Toxicology of Mercury, **Laboratory Medicine**, n.8, v.33, p. 614-625, 2002.
- BURGER, J.; JEITNER, C.; GOCHFELD, M. Locational differences in mercury and selenium levels in 19 species of saltwater fish from New Jersey. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 74, n. 13, p. 863–874, 2011.
- CAI, Y. A. N.; ROOKER, J. A. Y. R.; GILL, G. Bioaccumulation of Mercury in Pelagic Fishes in NW Gulf of Mexico and its Relationship with Length , Location , Collection Year , and Trophic level. **57th Gulf and Caribbean Fisheries Institute**, p. 317–326, [s.d.].
- CANO, T. D. M. Efeitos deletérios e teratogênicos da exposição ao mercúrio - Revisão da literatura. p. 288–300, 2014.

CAREY, F. G.; SCHAROLD, J. V.; KALMIJN, A. J. Movements of blue sharks (*Prionace glauca*) in depth and course. **Marine Biology**, v. 106, n. 3, p. 329–342, 1990.

CARVALHEIRA, R. G. CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO E METAS DE DESPOLUIÇÃO DA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO-RJ: PROGNÓSTICO DE RISCO ECOLÓGICO POTENCIAL E DA BIOACUMULAÇÃO EM PEIXES. p. 97, 2006.

CARVALHO, G. G. A. DE et al. Assessment of total and organic mercury levels in blue sharks (*Prionace glauca*) from the south and southeastern Brazilian coast. **Biological Trace Element Research**, v. 159, n. 1–3, p. 128–134, 2014.

CASTRO, N. S. S. DE et al. Mercury in fish and sediment of Purus River, Acre State, Amazon. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 24, n. 3, p. 294–300, 2016.

CHHENG P ., BARAN E ., T. B. . T. . Synthesis of all published information on Sutchi catfish *Pangasius hypophthalmus* (“trey pra”) based on FishBase 2004. **Fisheries Research**, 2004.

CHOY, C. A. et al. The influence of depth on mercury levels in pelagic fishes and their prey. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 33, p. 13865–13869, 2009.

CICIN-SAIN, B.; R. W. KNECHT. 1998. Integrated coastal and ocean management: Concepts and practices. **Island Press**: Washington D. C, p. 517, 1998.

CIZDZIEL, J. et al. Distribution of mercury in the tissues of five species of freshwater fish from Lake Mead, USA. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, n. 5, p. 802, 2003.

CLARKSON, T.W; WESTERMARK, T. Mercury toxicity in man. **Clinical, Biochemical and Nutritional Aspects of Trace elements**, p. 549-568, 1982.

CLARKSON, T. W. Mercury: Major Issues in Environmental Health. **Environmental Health Perspectives**, v. 100, p. 31–38, 1992.

COMISSÃO EUROPÉIA. O salmão (*Salmo salar*). **A pesca e a aquicultura na Europa**, n. 28, p. 2, 2012.

COMPEAU, G.; BARTHA, R. Methylation and Demethylation of Mercury under. **Controlled Redox, pH, and Salinity Conditions. Applied and Environmental Microbiology**, v. 48, n. 6, p. 1203–1207, 1984.

COX, C. et al. Dose-response analysis of infants prenatally exposed to methyl mercury: An application of a single compartment model to single-strand hair analysis. **Environmental Research**, v. 49, n. 2, p. 318–332, 1989.

CROSS, F. A. et al. Relation Between Total Body Weight and Concentrations of Manganese, Iron, Copper, Zinc, and Mercury in White Muscle of Bluefish (*Pomatomus saltatrix*) and a Bathyl-Demersal Fish *Antimora rostrata*. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, v. 30, n. 9, p. 1287–1291, 1973.

CURCHO, M. R. D. S. M. et al. Mercury and methylmercury content, fatty acids profile, and proximate composition of consumed fish in Cananéia, São Paulo, Brazil. **Rev Inst Adolfo Lutz**, v. 68, n. 3, p. 442–450, 2009.

DANG, F.; WANG, W. X. Why mercury concentration increases with fish size? Biokinetic explanation. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 192–198, 2012.

DIAS, A. C. L. et al. [Total mercury in muscle of the shark *Prionace glauca* (Linnaeus, 1758) and swordfish *Xiphias gladius* Linnaeus, 1758, from the South-Southeast coast of Brazil and the implications for public health]. **Cadernos de saúde pública / Ministério da Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública**, v. 24, n. 9, p. 2063–70, 2008.

DI BENEDETTO, A. P. M. et al. Mercury and nitrogen isotope in a marine species from a tropical coastal food web. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 62, n. 2, p. 264–271, 2012.

DÓREA, J. G. Persistent, bioaccumulative and toxic substances in fish: Human health considerations. **Science of the Total Environment**, v. 400, n. 1–3, p. 93–114, 2008.

ESCOBAR-SÁNCHEZ, O.; GALVÁN-MAGAÑA, F.; ROSÍLES-MARTÍNEZ, R. Biomagnification of mercury and selenium in blue shark *Prionace glauca* from the Pacific Ocean off Mexico. **Biological Trace Element Research**, v. 144, n. 1–3, p. 550–559, 2011.