



MERCÚRIO EM PEIXES MARINHOS

MERCURY IN MARINE FISH

ANDRÉA GARCIA SELLANES¹, ELIANE TEIXEIRA MÁRSICO², NELSON NEBEL SANTOS²,
SÉRGIO CARMONA DE SÃO CLEMENTE², GERALDO ABREU DE OLIVEIRA² &
ANA BEATRIZ SOARES MONTEIRO³

RESUMO

Vários estudos demonstram a ação nociva dos metais pesados no organismo, porém, somente o mercúrio, amplamente distribuído na natureza através das fontes poluentes, foi relacionado com intoxicações no homem ocasionada pelo consumo de pescado e derivados. Com objetivo de avaliar a qualidade do pescado consumido pela população foi determinada a concentração de mercúrio total na musculatura de algumas espécies de peixes capturados na costa fluminense. Os exemplares foram medidos para verificar a correlação entre tamanho e concentração mercurial. Uma porção muscular foi retirada para análise de mercúrio. Foi utilizada uma mistura concentrada de ácidos ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) para digestão das amostras e o extrato obtido foi analisado pela espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio. A amostragem incluiu 20 ariocós (*Lutjanus analis*), 20 dourados (*Coryphaena hippurus*), 15 sardinhas verdadeiras (*Sardinella brasiliensis*), 10 atuns (*Thunnus thynnus*), 10 vermelhos (*Lutjanus synagris*) e 10 xereletes (*Caranx chrysos*), perfazendo um total de 85 amostras. Os valores médios de mercúrio foram de $0,005 \pm 0,005$ ppm para as amostras de sardinha verdadeira, $0,017 \pm 0,006$ para as amostras de vermelho, $0,041 \pm 0,020$ para o atum, $0,053 \pm 0,019$ para o dourado e $0,059 \pm 0,023$ para os ariocós. O valor médio máximo foi igual a $0,061$ ppm em xereletes. Entretanto, o valor máximo individual foi observado em uma das amostras de ariocó ($0,117$ ppm). Não foi observada uma correlação significativa entre tamanho e concentração de mercúrio nos peixes estudados, correlação esta verificada apenas nos peixes menores que 40 cm. Os níveis de mercúrio total, embora estejam abaixo do limite permitido para consumo estabelecido pela legislação brasileira de 0,5 ppm e 1,0 ppm para peixes predadores, podem representar um risco para intoxicação mercurial considerando-se a ingestão contínua.

Descritores: peixes marinhos, metais pesados, mercúrio, ariocó, dourado, sardinha, atum, vermelho, xerelete.

ABSTRACT

Several studies demonstrate the deleterious effect of heavy metals in live organisms. However, only mercury, widely distributed in nature through polluted sources, was connected to human intoxication due to the consumption of fish and derivatives. The concentration of total mercury in muscles of some fish species captured at the coast of the state of Rio de Janeiro, Brazil was determined, aiming to evaluate the quality of the fish consumed by the population. The samples were measured to verify the correlation between size and mercury concentration, and muscles tissues were removed for chemical digestion. The analytical methodology was performed by using a concentrated acid mixture ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). The extracts were analyzed in a mercury analyzer system. Sampling included 20 yellow tail (*Lutjanus analis*), 20 mahi-mahi (*Coryphaena hippurus*), 15 sardines (*Sardinella brasiliensis*), 10 tunas (*Thunnus thynnus*), 10 red snapper (*Lutjanus synagris*) and 10 blue runner (*Caranx chrysos*). The mean values obtained were 0.005 ± 0.005 ppm in sardine samples, 0.017 ± 0.006 ppm in red snapper, 0.041 ± 0.020 ppm in tuna, 0.053 ± 0.019 ppm in mahi-mahi and 0.059 ± 0.023 ppm in yellow tail. The maximum mean was recorded for blue runner with 0.061 ppm, however the maximum individual value was recorded for yellow tail with 0.117 ppm. There's no correlation between size and mercury concentration, but there's a true correlation in fish until 40 cm size. The total mercury determined, although below the allowed limit for human consumption established by Brazilian legislation that is 0.5 ppm and 1.0 ppm for predator's fish, can represent future risk of mercurial intoxication considering the high and continuous fish ingestion.

Key words: marine fish, heavy metals in food, mercury, yellow tail, mahi-mahi, sardine, tuna, red snapper, blue runner.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem aumentado a preocupação das autoridades sanitárias brasileiras com relação à presença de contaminantes metálicos nos alimentos. Vários estudos demonstram a ação nociva dos metais pesados no organismo, porém, somente o mercúrio foi relacionado com intoxicações no homem ocasionada pelo consumo de pescado e derivados.

O elemento mercúrio é amplamente distribuído na natureza através das fontes poluentes que podem ter origem geológica natural ou antropogênica. O mercúrio em suas formas inorgânicas, como metal ou sais metálicos pode originar, por processos biológicos, físicos ou químicos, a formação de compostos metil mercúrio, que são muito tóxicos e, por serem solúveis em água, acabam contaminando as águas dos mares e a biota aquática [7].

Centenas de substâncias entram no oceano através das atividades industriais, agrícolas ou domésticas e muitas são poluentes efetivas, outras, poluentes potenciais, como é o caso do mercúrio[19].

Entre os fatores que aumentam a possibilidade de intoxicação humana estão as: fontes antropogênicas significativas, concentração elevada de matéria orgânica nas águas, intensa atividade bacteriana, alta diversidade de peixes e alta taxa de consumo de pescado pela população. A interação desses fatores reforça o ciclo do mercúrio, com sérios prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana [9].

O perigo associado ao consumo de peixes contaminados é bem conhecido e há algumas evidências sugerindo que este composto pode causar disfunções neurológicas leves quando ingerido, mesmo em níveis moderados, principalmente no período pré-natal e na infância, que são estágios de vida mais vulneráveis devido à sensibilidade do sistema nervoso que está em desenvolvimento. Os efeitos subclínicos, desta forma, também são de fundamental importância para a saúde pública [18].

O mercúrio ao ser ingerido pelo pescado, combina-se aos aminoácidos sulfurados e, estes compostos alquimercuriais, são fixados aos radicais sulfidrilas das proteínas, numa rígida união química, o que dificulta sua eliminação [12]. Já foi relatado que,

mesmo produtos que são submetidos aos processos de apertização, de salga, defumação e tratamento com ácidos fracos, não apresentam modificação na quantidade de mercúrio total, fator que aumenta a importância do controle dos níveis de mercúrio em produtos da pesca[17]. Entretanto, outro estudo indicou perdas em torno de 30% do teor de mercúrio após processo de fritura ou cocção[10].

Determinações de mercúrio na musculatura de várias espécies de peixes da baixada santista revelaram valores elevados[1]. Entretanto, em pesquisa mais recente[15], foi constatado em cinco espécies (tainha, peixe-espada, bonito de barriga listrada, pargo e peixe-pescador) do litoral fluminense, índices de mercúrio total (0,002 e 0,046 ppm) abaixo do limites de tolerância. Outro estudo com algumas espécies de peixes marinhos encontrou valores que também não alcançaram os limites estabelecidos pela legislação [14].

O objetivo deste estudo foi verificar o grau de contaminação mercurial em peixes capturados no litoral fluminense verificando a correlação entre concentração e tamanho das amostras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados 20 exemplares de Ariocó (*Lutjanus analis*), 10 de Atum (*Thunnus thynnus*), 20 de Dourado (*Coryphaena hippurus*), 10 de xerelete (*Caranx chrysos*), 10 de Vermelho (*Lutjanus chrysos*) e 15 de Sardinha verdadeira (*Sardinella brasiliensis*), perfazendo um total de 85 peixes, obtidos diretamente de um entreposto pesqueiro localizado na cidade de Cabo Frio, estado do Rio de Janeiro, Brasil. A captura dos peixes se deu ao longo da costa de Cabo Frio até a divisa com o estado do Espírito Santo, durante o período compreendido entre fevereiro e outubro de 1998. Os peixes adquiridos frescos e eviscerados, foram acondicionados em recipientes isotérmicos com gelo e encaminhados ao Laboratório de Controle Físico-Químico da Faculdade de Veterinária da Universidade Federal Fluminense, onde foram medidos com auxílio de um ictiômetro. Para o preparo das amostras, alíquotas de músculos de aproximadamente

30 g foram removidas das regiões média dorsal e ventral, e acondicionadas em sacos de polietileno, lacrados, identificados e estocados a -25°C . No dia anterior a cada análise, as amostras sofreram descongelamento lento a 5°C . Para determinação da concentração de mercúrio, seguiu-se a técnica descrita por Deitz, Sell & Bristol [4] com pequenas modificações.

Preparo da vidraria

Toda vidraria utilizada recebeu duas lavagens primárias. Uma com água destilada e uma com ácido nítrico a 7%. Após dosagens sucessivas, deixava-se a vidraria imersa em uma solução de ácido nítrico a 2% por 24 horas. No momento da análise, enxaguava-se o material com água destilada e secava-se em estufa.

Digestão das amostras

Pesaram-se 4 g de filé de cada peixe, em triplicata. As alíquotas foram digeridas com 15 mL de ácido nítrico 65% durante 25 minutos, a 140°C . Posteriormente, adicionaram-se 30 mL de ácido sulfúrico 95-97% P.A, e procedeu-se aquecimento por 20 minutos à mesma temperatura, na presença de 0,040g um catalisador (pentóxido de vanádio). Após esta etapa, adicionaram-se 10 mL de água destilada para outro período de aquecimento. Finalmente, completou-se o volume até 100 mL com água destilada e aqueceram-se as amostras já digeridas a uma temperatura de 100°C , para eliminar vapores avermelhados de óxido de nitrogênio. Após a digestão, o conteúdo de cada tubo de hidrólise foi imerso em banho de gelo. Imediatamente antes da determinação de mercúrio total, completou-se o volume até 100 mL com água destilada e adicionou-se uma solução redutora de cloreto estanhoso, já no frasco próprio do analisador de mercúrio.

Determinação do mercúrio total

Para a determinação do Hg total, usou-se o analisador Bacharach Coleman modelo MAS-50B¹, que utiliza a técnica de espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio. A bomba

do aerador acoplada ao equipamento faz circular o ar em sistema fechado, através da solução contendo o mercúrio em sua forma reduzida e evaporando o mercúrio. O vapor do metal é carregado para célula de absorção. O mercúrio na forma atômica absorve radiação de comprimento de onda de 253,7 nm emitida pela fonte de luz. A quantidade de energia luminosa transmitida através da célula é detectada por um fototubo sensor de raio ultravioleta e o filtro disposto à frente deste fototubo permite apenas a transmissão desta radiação específica, garantindo uma boa sensibilidade para a medida de radiação absorvida pelo mercúrio. Para obtenção do resultado final, foi descontado da média dos três resultados, o valor médio dos testes em branco contendo apenas os reagentes.

Análise Estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey para comparação de médias a 5% de probabilidade. Para melhor entendimento, realizou-se também a análise de Regressão Linear Simples para peixes com menos de 40 cm e o valor do coeficiente de correlação linear através do Programa estatístico Statgraphics – Statistical Graphics System, versão 5.0.

RESULTADOS

As concentrações médias de mercúrio alcançaram valores que variaram entre 0,005 ppm e 0,061 ppm, estando abaixo do limite de 0,5 ppm estabelecido pela legislação para peixes não predadores e 1,0 ppm para peixes predadores [2]. Os valores máximos, mínimos e a média dos resultados obtidos para as espécies estudadas podem ser visualizados na Tabela 1, onde se observa que a média máxima foi encontrada nos exemplares de xerelete ($0,061 \pm 0,025$ ppm) e o valor mínimo médio foi observado nos exemplares de sardinha verdadeira ($0,005 \pm 0,005$ ppm):

Tabela 1. Valores máximos, mínimos, médios e desvio-padrão da concentração de mercúrio em espécies de peixes e correlação entre tamanho e concentração mercurial entre as cinco espécies de peixes estudadas.

Espécie	n	Tamanho médio (cm)	Valor mínimo Hg (ppm)	Valor máximo Hg (ppm)	Teor médio Hg (ppm)	Correlação (tam. x teor Hg)
Ariocó	20	33,13	0,026	0,117	0,059±0,023	0,330**
Atum	10	98,00	0,019	0,082	0,041±0,020	0,265**
Dourado	20	85,93	0,026	0,090	0,053±0,019	0,336**
Xerelete	10	27,75	0,034	0,106	0,061±0,025	0,458**
Vermelho	10	21,70	0,008	0,028	0,017±0,006	0,284**
Sardinha verdadeira	15	17,27	0,001	0,016	0,005±0,005	-0,508*

* significativo a 10% ** não significativo a 5%

Com objetivo de avaliar a relação entre a concentração de mercúrio e o tamanho dos peixes estimou-se o valor do coeficiente de correlação linear para cada espécie estudada. Trabalhando com um limite para o coeficiente de correlação de 0,6 para indicação de relação, verificou-se que dentro de cada espécie não foi observada uma correlação significativa entre os parâmetros avaliados. Entretanto, quando uma análise por grupo de tamanho foi efetuada, uma correlação positiva e significativa ($r= 0,7962$; $P<0,001$) foi encontrada para amostras com comprimento padrão até 40 cm o que pode estar relacionado ao fato de que os exemplares mais jovens são mais vorazes e, nesta fase, assimilam uma

quantidade maior do metal [7]. A Tabela 1 sugere que a variabilidade entre peixes da mesma espécie é grande, não se evidenciando relação entre concentração de Hg e tamanho dos exemplares. Ao efetuar-se uma análise de variância, verificou-se que existe diferença estatisticamente significativa ($P< 0,0001$) entre os exemplares de ariocó e vermelho, ariocó e sardinha, atum e sardinha, dourado e vermelho, dourado e sardinha, xerelete e vermelho e xerelete e sardinha.

Para os peixes com menos de 40 cm, um modelo de regressão linear simples foi ajustado. Os valores dos coeficientes e os valores de suas respectivas significâncias são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Modelo de regressão linear simples para relação entre tamanho e teor de Hg (peixes com até 40cm).

Coefficientes	Valor	t	Sig.
Constante	-0,0516	-5,381	0,001
tamanho	+0,0034	9,565	0,001

$R^2= 0,633$ – coeficiente de determinação do modelo

DISCUSSÃO

Vários autores descrevem que o teor de mercúrio na musculatura aumenta proporcionalmente com o tamanho do exemplar, dentro da mesma espécie [6,12,17,18]. as análises de peixes coletados na lagoa Mirim demonstraram correlação significativa entre a concentração de mercúrio e o tamanho dos peixes independente da espécie analisada [13], resultados que confirmaram observações anteriores [5].

Os resultados obtidos neste estudo com relação aos exemplares de atum diferem dos resultados demonstrados por Establier [6] que evidenciou uma correlação entre tamanho e o teor de mercúrio total em amostras de tunídeos, encontrando o maior valor (0,910 ppm) para o exemplar de maior tamanho (2,71m). Por outro lado, outras observações [17] não constataram tal relação em amostras de atuns demonstrando que a concentração de Hg nas amostras de maior tamanho não resultava em uma maior concentração de Hg-Total. Com relação aos valores individuais, vários autores observaram teores bastante elevados pois a concentração de mercúrio sofre incremento conforme a posição das espécies na cadeia alimentar, fato que justifica os valores encontrados para este peixe [3]. Vários autores evidenciaram valores superiores aos valores constatados neste estudo para esta espécie. Tollefson & Cordle [18] encontraram valores entre 0,156 e 0,324 ppm. Simpson et al. [16] constataram teor médio de 0,250 ppm e 4% dos exemplares com valor superior a 0,5 ppm. Mariño & Martin [12] também observaram valor médio superior (0,370 ppm) para esta espécie que foi objeto de pesquisa de Souza & Goyannes [17] que constataram valores médios de 0,370 ppm, superior à média encontrada neste estudo, porém semelhante aos resultados dos autores supra citados. Resultados semelhantes obtidos com peixes capturados no litoral de Cabo Frio, evidenciaram valor médio de 0,208 ppm para o bonito de barriga listrada (*Katsuomus pelamis*) [15]. A sardinha verdadeira (*Sardinella braziliensis*) foi a espécie que apresentou os menores valores de mercúrio total variando entre 0,001 a 0,016 ppm. Fukumoto & Oliveira [8] evidenciaram valores superiores para a mesma espécie comercializada pela Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São

Paulo (CEAGESP) com concentração individual variando entre 0,020 e 0,040 ppm. Mariño & Martin [12], evidenciaram valor médio de 0,020 ppm para sardinha espanhola (*Sardinella pilchardus*) considerando que, o baixo valor de mercúrio encontrado para estas espécies, está relacionado ao fato de serem espécies pelágicas e se alimentarem de plâncton. Souza & Goyannes [17] e Establier [6] analisaram a espécie *S. pilchardus* encontrando valor médio de 0,050 ppm. Por outro lado, Lozano et al. [11], obtiveram valores superiores (0,471 ppm) para *S. pilchardus*, e concordando com outros autores, um menor valor médio para *S. aurita* (0,033 ppm).

Os resultados deste estudo demonstraram que, os maiores teores médios foram observados no *xerelete*, ariocó, dourado e atum. Este fato pode ser explicado por estas espécies serem predadoras e apresentarem uma concentração média de Hg consideravelmente maior que as espécies herbívoras [7].

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que:

Não há risco sanitário imediato pelo consumo de peixes das espécies estudadas; existe relação entre tamanho dos peixes e concentração de mercúrio para amostras com comprimento padrão até 40 cm; É de fundamental importância salientar que, devido à alta toxicidade do mercúrio, fica evidente a importância da monitorização dos teores de mercúrio total nos organismos marinhos utilizados para consumo humano, tanto para contribuir com dados referentes ao grau de contaminação mercurial para as autoridades sanitárias, quanto para a implementação dos programas APPCC (Análise Perigos e Pontos Críticos de Controle) nas indústrias de pescado e derivados.

NOTA INFORMATIVA

¹Coleman Equipamentos Com. Ind. Ltda. (E-mail:coleman@coleman.com.br).

REFERÊNCIAS

- 1 **Amaral e Silva C.C., Tommasi L.R., Boldrini C.V. & Pereira D.N. 1983.** Níveis de mercúrio na Baixada Santista. *Ciência e Cultura.* 35: 771-773.
- 2 **Brasil. 20 de dezembro de 1999.** Ministério da Agricultura e do Abastecimento - Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 42.
- 3 **Codex Alimentarius Commission FAO/WHO. 1994.** Definition of predatory species of fish to which the higher level of methyl mercury applies. CX/FFP 94/15.
- 4 **Deitz F. D., Sell J.L. & Bristol D. 1973.** Metals and other elements - Rapid, sensitive method for determination of mercury in a variety of biological samples. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists.* 56: 378-382.
- 5 **Dietz R., Riget F. & Johansen P. 1996.** Lead, Cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *The Science of the Total Environment.* 186: 67-93.
- 6 **Establier R. 1972.** Concentración de mercurio en los tejidos de algunos peces, moluscos y crustáceos del Golfo de Cádiz y Caladeros del noroeste africano. *Investigaciones Pesqueras.* 36: 355-364.
- 7 **Ferreira J.R. 1979.** Mercury in water and fish from the São Vicente estuary near Santos, Brazil. *Ambio.* 8: 210-213.
- 8 **Fukumoto C.J. & Oliveira C.A.F. 1995.** Determinação de mercúrio em pescado comercializado no município de São Paulo, SP - Brasil. *Higiene Alimentar.* 9: 27-30.
- 9 **Lacerda L.D., Pfeiffer W.C., Malm O., Souza C.M.M., Silveira E.G. & Bastos W.R. 1990.** Mercúrio no meio ambiente: Risco potencial das áreas garimpeiras no Brasil. *Acta Limnologica.* 3: 969-977.
- 10 **Limaverde Filho A.M., Campos R.C., Goes V.A. & Pinto R.A.G. 1999.** Avaliação da perda de mercúrio total em peixes antes e após os processos de fritura e cocção. *Ciência e Tecnologia Alimentos.* 19:19-22.
- 11 **Lozano G., Kruse H. & Muller E. 1980.** Contribucion al estudio de la contaminacion por metales pesados en especies marinas del Archipiélago Canario y Banco Sahariano. *Anales de Bromatologia.* 32: 349-352.
- 12 **Mariño M & Martín M. 1976.** Contenido de mercúrio en distintas espécies de moluscos y pescados. *Anales de Bromatologia.* 28: 155-178.
- 13 **Niencheski L.F., Windom H.L., Baraj B., Wells D. & Smith R. 2001.** Mercury in fish from Patos and Mirim Lagoons, Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin.* 42: 1403-1406.
- 14 **Riedel R., Schlenk D., Frank D. & Costa-Pierce B. 2002.** Analyses of organic and inorganic in Salton Sea fish. *Marine Pollution Bulletin.* 44: 403-411.
- 15 **Romano V.P., Santos N.N., São Clemente S.C., Oliveira G.A. & Zamborlini L.C. 1999.** Níveis de mercúrio em cinco espécies de peixes do litoral de Cabo Frio, Rio de Janeiro, RJ. *Higiene Alimentar.* 13: 49-54.
- 16 **Simpson R.E., Horwitz W. & Roy C.A. 1974.** Survey of mercury levels in fish and other foods. *Pesticides Monitoring Journal.* 7: 127-138.
- 17 **Souza J.V.B. & Goyannes A.L. 1992.** Contenido de mercúrio en productos de la pesca por espectrometria de absorción atômica en vapor frio. *Anales de Bromatologia.* 44: 45-57.
- 18 **Tollefson L. & Cordle F. 1986.** Methylmercury in fish: A review of residue levels, fish consumption and regulatory action in the United States. *Environmental Health Perspectives.* 68: 203-208.
- 19 **Tommasi L.R. 1980.** Poluição marinha no Brasil: Uma síntese. *Ciência e Cultura.* 34: 325-332.

