

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Escola de Veterinária  
Programa de Pós-graduação em Ciência Animal  
Área de concentração de Tecnologia e Inspeção de Produtos de Origem  
Animal

**Teores de mercúrio em frutos do mar do mercado  
varejista de Belo Horizonte, Minas Gerais**

Bárbara Silveira Costa

Belo Horizonte, MG

2018

Bárbara Silveira Costa

**Teores de mercúrio em frutos do mar do mercado  
varejista de Belo Horizonte, Minas Gerais**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência Animal da Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Ciência Animal área de concentração Tecnologia de Inspeção de Produtos de Origem Animal.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Beatriz Abreu  
Glória

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Daniela Chemim  
M. Hoyos

Belo Horizonte, MG

2018

C837t

Costa, Bárbara Silveira, 1983-

Teores de mercúrio em frutos do mar do mercado varejista de Belo Horizonte  
Minas Gerais / Bárbara Silveira Costa. – 2018.  
50 p. : il.

Orientadora: Maria Beatriz Abreu Glória

Co-orientadora: Daniela Chemim M. Hoyos

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de  
Veterinária

Inclui bibliografia

1. Camarão – Teses. 2. Mexilhão – Teses. 3. Bioacumulação – Teses. 4.  
Resíduos de mercúrio – Teses. 5. Alimentos de origem animal – Contaminação –  
Teses. I. Glória, Maria Beatriz Abreu. II. Hoyos, Daniela Chemim M. III. Universidade  
Federal de Minas Gerais. Escola de Veterinária. IV. Título.

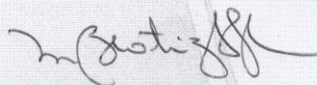
CDD – 664.07

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**BÁRBARA SILVEIRA COSTA**

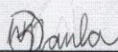
Dissertação submetida à banca examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA ANIMAL, como requisito para obtenção do grau de MESTRE em CIÊNCIA ANIMAL, área de concentração TECNOLOGIA E INSPEÇÃO DE PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL.

Aprovada em 30 de Maio de 2018, pela banca constituída pelos membros:



---

Prof<sup>a</sup>. Maria Beatriz Abreu Glória  
Presidente - Orientador



---

Prof. Bruno Martins Dala Paula  
Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL



---

Prof. Kleber Campos Miranda Filho  
Escola de Veterinária - UFMG

**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO BÁRBARA SILVEIRA COSTA**

Às 14:00 horas do dia 30 de Maio de 2018, reuniu-se, na Escola de Veterinária da UFMG a Comissão Examinadora de Dissertação, indicada pelo Colegiado dos Cursos em 20/05/2018, para julgar, em exame final, a defesa da dissertação intitulada:

Teores de mercúrio em frutos do mar do  
mercado varejista de Belo Horizonte, MG

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus que me deu força espiritual e saúde para enfrentar os momentos mais difíceis e não desistir desse projeto.

Ao meu amor Vinícius que esteve ao meu lado apoiando incondicionalmente para a conclusão desse projeto e que nunca deixou que eu desistisse das minhas escolhas profissionais.

Às professoras Maria Beatriz Abreu Glória e Daniela Chemim M. Hoyos por toda a ajuda, conhecimento e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro.

Aos colegas do Laboratório de Bioquímica de Alimentos, principalmente José Maria, Valterney, Ednéia e Nilton, com os quais aprendi todas as maneiras para melhor execução experimental deste projeto.

A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho chegasse ao fim.

Muito obrigada!

# SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Pescado .....</b>	<b>15</b>
2.1.1. Consumo e disponibilidade de pescado .....	15
2.1.2. Carnicultura e pesca .....	16
2.1.2.1. Biologia do camarão e a acumulação de mercúrio .....	17
2.1.3. Malacocultura .....	18
2.1.3.1. Biologia do mexilhão e a acumulação de mercúrio.....	19
<b>2.2. Mercúrio .....</b>	<b>20</b>
2.2.1. Valores de referência toxicológica e limites de tolerância máxima permitidos para o mercúrio.....	24
2.2.2. Mercúrio em pescado no Brasil .....	26
2.2.3. Métodos para a análise quantitativa de mercúrio .....	29
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Material.....</b>	<b>30</b>
3.1.1. Amostras.....	30
3.1.2. Reagentes .....	31
3.1.3. Equipamentos .....	31
<b>3.2. Métodos .....</b>	<b>31</b>
3.2.1. Delineamento experimental .....	31

3.2.2. Determinação do teor de mercúrio.....	32
3.2.2.1. Construção da curva analítica .....	32
3.2.2.2. Determinação do mercúrio – Método EPA 7473.....	32
3.2.3. Determinação do teor de umidade.....	33
3.2.4. Estimativa da exposição humana ao mercúrio por consumo de frutos do mar .....	34
3.2.5. Análise Estatística.....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
4.1. Curva analítica para quantificação de mercúrio por DMA.....	34
4.2. Perfil de contaminação por mercúrio em camarão e mexilhão.....	35
4.3. Perfil de contaminação por mercúrio em diferentes partes corporais do camarão cinza .....	36
4.4. Efeito do cozimento do camarão cinza e do mexilhão nos teores de mercúrio .....	37
4.5. Estimativa de exposição humana ao mercúrio por consumo de frutos do mar .....	40
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>41</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>42</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados do PNCRC para pesquisa do contaminante inorgânico mercúrio em pescado no período entre 2010 e 2016 .....	27
Tabela 2 - Teores de mercúrio (Hg) em amostras positivas de pescado identificadas no PNCRC no período entre 2010 e 2016.....	28
Tabela 3 - Teores de mercúrio em amostras de frutos do mar analisadas pelo FDA no período de 1990-2012. ....	28
Tabela 4 - Concentração média $\pm$ desvio padrão e faixa (teores mínimos – máximos) de mercúrio em camarão e mexilhão adquiridos no mercado varejista de Belo Horizonte, MG no período de junho a dezembro de 2017.....	36
Tabela 5 - Concentração de mercúrio no filé e exoesqueleto de camarão cinza. ....	37
Tabela 6 - Teor de umidade em camarão cinza cru e submetido a 2 e 4 minutos de cozimento.....	38
Tabela 7 - Concentração de mercúrio em camarão cinza por tempo de cozimento sob ebulição em base úmida.....	38
Tabela 8 - Teor de umidade em mexilhão cru e cozido submetido a 3 e 6 minutos de cozimento.....	39
Tabela 9 - Concentração de mercúrio em mexilhão por tempo de cozimento sob ebulição em base úmida .....	39
Tabela 10 - Avaliação da exposição crônica ao mercúrio pela população brasileira.....	40

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Emissões atmosféricas globais de mercúrio industrial..... 22
- Figura 2. Rotas de exposição dos seres humanos ao metilmercúrio. .... 24
- Figura 3. Curva analítica utilizando solução padrão de mercúrio,  
acompanhado da equação da reta derivada dos pontos por  
regressão linear e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). .... 35

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>µg</b>	micrograma
<b>ABCC</b>	Associação Brasileira de Criadores de Camarão
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANOVA</b>	Análise de variância
<b>Ag</b>	prata
<b>As</b>	arsênio
<b>Cd</b>	cádmio
<b>Co</b>	cobalto
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>Cr</b>	cromo
<b>Cu</b>	cobre
<b>CV-AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica por vapor a frio
<b>DMA-80</b>	<i>Direct Mercury Analyzer</i>
<b>EPA</b>	<i>Environmental Protection Agency</i>
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>FAO</b>	<i>Food and Agriculture Organization</i>
<b>FDA</b>	<i>Food and Drug Administration</i>
<b>Fe</b>	ferro
<b>g</b>	grama
<b>h</b>	hora
<b>Hg</b>	mercúrio
<b>Hg<sup>2+</sup></b>	íon mercúrico
<b>HgS</b>	cinábrio
<b>ISO</b>	<i>International Organization Standardization</i>
<b>JECFA</b>	<i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>
<b>kg</b>	quilograma
<b>LANAGRO</b>	Laboratório Agropecuário
<b>LOD</b>	Limite de detecção
<b>m</b>	metro

<b>MAPA</b>	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>max</b>	máximo
<b>MeHg</b>	metilmercúrio
<b>mg</b>	miligrama
<b>min</b>	mínimo
<b>Mn</b>	manganês
<b>ng</b>	nanograma
<b>Ni</b>	níquel
<b>nm</b>	nanômetro
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>ONU</b>	Organização das Nações Unidas
<b><i>P. perna</i></b>	<i>Perna perna</i>
<b>Pb</b>	chumbo
<b>pH</b>	Potencial hidrogenionico
<b>PNCRC</b>	Programa Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
<b>PTWI</b>	Provisional Tolerable Weekly Intake
<b>R<sup>2</sup></b>	Coeficiente de correlação
<b>RfD</b>	Reference Dose
<b>SIF</b>	Sistema de Inspeção Federal
<b>Sn</b>	estanho
<b>SOFIA</b>	<i>State of the World Fisheries and Aquaculture</i>
<b>USEPA</b>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<b>V</b>	vanádio
<b>Zn</b>	zinco

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo determinar os teores de mercúrio em camarão e mexilhão adquiridos no mercado varejista de Belo Horizonte, MG. Foram analisadas 126 amostras, sendo 42 amostras para cada grupo experimental (camarão cinza, camarão sete barbas e mexilhão marrom) procedentes de cultivo marinho e de diferentes regiões do Brasil. Os teores de mercúrio foram determinados por espectrometria de absorção atômica de combustão após amalgamação em ouro. As amostras foram comparadas entre si e com relação a alguns parâmetros, como: espécie, distribuição corpórea e de tempo de cozimento. Também foi estimado o risco ao qual a população humana está exposta consumindo esses frutos do mar. Os teores médios de mercúrio variaram de 0,01 a 0,03 mg/kg para camarão e mexilhão, respectivamente. Nenhuma amostra apresentou teor de mercúrio superior ao limite estabelecido pela legislação brasileira. Houve diferença estatística entre as espécies. Houve diferença também no camarão cinza para os tratamentos filé e exoesqueleto ( $p < 0,05$ ), sugerindo a afinidade do mercúrio pelas proteínas presentes no filé (tecido muscular) do camarão. Não houve influência do cozimento nos teores de mercúrio nos diferentes produtos. A estimativa da exposição ao mercúrio pelo consumo de frutos do mar mostrou que esse alimento é seguro se consumida a quantidade sugerida no Guia Alimentar para a População Brasileira.

**Palavras-chave:** Mexilhão, Camarão, Mercúrio, Bioacumulação.

## ABSTRACT

The objective of this study was to investigate mercury levels in shrimp and mussels purchased in the retail market of Belo Horizonte, MG, Brazil. A total of 126 samples were analyzed, 42 samples for each experimental group (salt water whiteleg shrimp, atlantic seabob and brown mussel) from different regions of Brazil. Mercury levels were quantified by atomic absorption spectrometry of combustion after amalgamation in gold. The samples were compared regarding species, body distribution and cooking time for consumption. The risk to the human population from mercury exposure by consuming these seafood was also estimated. Mercury contents ranged from 0.01 to 0.03 mg/kg for shrimp and mussel, respectively. No sample had mercury levels higher than the limit established by the Brazilian legislation. There was significant statistical difference among species. Significant difference also occurred in whiteleg shrimp for fillet and exoskeleton treatments ( $p < 0.05$ ), suggesting the affinity of mercury to protein in shrimp (muscle tissue). No significant difference was observed on mercury levels after cooking. The estimate of mercury exposure from seafood consumption showed that this food is safe if consumed in amount suggested in the Food Guide for the Brazilian Population.

**Keywords:** Mussel, Shrimp, Bioaccumulation.

## 1. INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um metal pesado tóxico e está associado à contaminação ambiental, principalmente do meio aquático e dos seres vivos. O Hg encontrado no meio ambiente, nos tecidos e nos alimentos, pode ser proveniente de fontes naturais como a atividade vulcânica e a desgaseificação da crosta terrestre; e também de fontes antropogênicas, dentre elas, a queima de combustíveis fósseis, atividades na agricultura, atividades industriais e mineração (Libes, 2009).

No pescado, o Hg e seus compostos são considerados os contaminantes de maior interesse por causarem efeitos adversos à saúde humana. Pesquisas revelam que os peixes e outros frutos do mar, provavelmente, contribuem para a introdução do Hg na dieta humana (Santos *et al.*, 2014).

Peixes e frutos do mar tem representação significativa no consumo mundial de proteína, sendo que nas últimas décadas, o consumo mundial *per capita* de pescado praticamente duplicou, subindo de 9,90 kg/ano, em 1960 para 19,70 kg/ano, registrado em 2014. Com um maior consumo de pescado há também uma ampliação da produção aquícola, o que tem se mostrado como uma tendência em todos os continentes, com maior destaque nos países em desenvolvimento (State..., 2016).

São várias as qualidades que constroem a boa reputação da carne de pescado como o alto nível proteico, a fácil digestibilidade, o baixo teor de gordura e, ainda, a presença benéfica dos ácidos graxos poliinsaturados ômega-3, 6 e 9 (Gonçalves, 2011). Apesar das inúmeras qualidades, o pescado é suscetível às contaminações, sejam microbiológicas, devido à elevada atividade de água, ao teor de gorduras facilmente oxidáveis, ao pH próximo da neutralidade (6,6-6,8) e ao processamento inadequado; ou químicas, devido à má qualidade das águas de cultivo e da alimentação do pescado. Essas contaminações podem causar doenças no homem, provocando um grande impacto na saúde e na economia de muitos países (Huss *et al.*, 2004).

A contaminação de pescado com Hg representa um desafio para a saúde pública, por ser um alimento altamente nutritivo, com benefícios conhecidos para a saúde humana e animal cuja demanda deve aumentar nas próximas décadas, seja por razões socioeconômicas, de saúde ou religiosas. A produção de pescado precisará atender a esse crescimento e às exigências do mercado consumidor, cada vez mais voltado para a qualidade e segurança do alimento.

Este trabalho teve como objetivo determinar, por espectrometria de absorção atômica de combustão após amalgamação em ouro, os teores de Hg em camarão e mexilhão comercializados no mercado consumidor de Belo Horizonte, MG, Brasil; avaliar a influência de espécies, tipo de tecido e cozimento sob ebulição nas concentrações de Hg. Estes dados foram usados

para estimar a exposição da população brasileira ao mercúrio presente em camarão cinza e mexilhão pelo método do modelo determinístico.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Pescado

#### 2.1.1. Consumo e disponibilidade de pescado

A mais recente edição do *State of the World Fisheries and Aquaculture* (Sofia), publicação bienal da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO/ONU), mostra a ascensão da produção e do consumo de pescado no mundo. Neste documento, foi concluído que o consumo mundial *per capita* de pescado chegou a um novo recorde de 20 kg em 2014, quando comparado ao ano de 2012 que foi de 19,2 kg. Na década de 1960, segundo a FAO/ONU, era de 9,9 kg per capita (State..., 2016). Esse aumento também foi percebido no Brasil, registrando em 2015, 1,5% a mais de consumo em relação ao ano de 2014. Com um consumo de 14,4 kg por habitante, apesar de superior ao recomendado pela ONU, ainda se apresenta inferior à média mundial (Pesquisa..., 2013). Fatores como mudança de hábitos - preocupação com a saúde e o bem-estar, com a origem do alimento e com a conveniência -, globalização cultural e comercial, melhoria da renda, dentre outros, vêm contribuindo para esse maior consumo mundial de pescado, antes mais concentrado nos países asiáticos (State..., 2016).

Nas últimas duas décadas, o crescimento vertiginoso da produção aquícola incrementou o consumo médio de pescado e subprodutos em nível global. A mudança na direção de consumo de espécies cultivadas comparadas às espécies oriundas do extrativismo chegou a um marco em 2014.

A participação da produção mundial de pescado usado para consumo humano direto aumentou significativamente nas últimas décadas, de 67% na década de 1960 para 87%, ou mais de 146 milhões de toneladas, em 2014. Em 2014, 46% (67 milhões de toneladas) de pescado para consumo humano direto foi na forma de vivo, fresco ou resfriado. O restante da produção foi processado de diferentes maneiras: 12% (17 milhões de toneladas) seco, salgado, defumado ou outra forma de cura, 13% (19 milhões de toneladas) em formas preparadas e conservadas e 30% (cerca de 44 milhões de toneladas) congelado. O congelamento é o principal método de processamento de peixe para consumo humano, e respondeu por 55% do total de peixe processado e por 26% de toda a produção de pescado em 2014 (State..., 2016).



Em relação aos frutos do mar, também chamados de mariscos, em 2014 a produção mundial foi de 16,1 milhões de toneladas de moluscos e de 6,90 milhões de toneladas de crustáceos (State..., 2016). No Brasil, a produção registrada foi de aproximadamente 21 mil toneladas de moluscos e 52 mil toneladas de crustáceos, destacando-se como maiores produtoras as regiões Sul, para a produção de mexilhões, ostras e vieiras e Nordeste, para camarões (Pesquisa..., 2016).

Devido a essa crescente produção de crustáceos e moluscos e à relativa diminuição do seu preço, o consumo anual *per capita* de crustáceos aumentou substancialmente, passando de 0,4 kg em 1961 para 1,8 kg em 2013, e o dos moluscos (incluindo cefalópodes) passou de 0,8 a 3,1 kg no mesmo período (State..., 2016). Dos 19,7 kg de pescado *per capita* disponíveis para consumo em 2013, cerca de 74% foram provenientes de peixe. O marisco forneceu quase 25% ou cerca de 4,9 kg *per capita*, subdivididos em 1,8 kg de crustáceos, 0,5 kg de cefalópodes e 2,6 kg de outros moluscos (State..., 2016). A última pesquisa sobre o consumo de alimentos no Brasil foi realizada pelo IBGE no período de 2008 a 2009 registrando um consumo *per capita* de pescado de 27,4 g/dia, sendo que desse valor 26,7g são de peixes e 0,7 g correspondem a outros tipos de pescado (Pesquisa..., 2011). Em 2016, a Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC) apontou um consumo *per capita* de cerca de 300 g de camarão por ano (Rocha, 2017).

### 2.1.2. Carnicultura e pesca

De acordo com a FAO, órgão das Nações Unidas responsável por estudos sobre agricultura e produção de alimentos, há mais de 340 espécies de camarões sendo pescadas comercialmente no mundo. Dessas, 110 espécies pertencem a uma mesma família *Penaeidae*, que responde por cerca de 80% da produção pesqueira de camarões. Além da pesca comercial, o cultivo de camarões vem crescendo em ritmo acelerado, estimando-se que em poucos anos a produção de camarões cultivados irá superar a produção oriunda da pesca (Ostrensky *et al.*, 2008).

No Brasil, a história da carcinicultura teve início na década de 70, na região Nordeste, com a introdução da espécie exótica *Marsupenaeus japonicus* e, logo depois, com domínio do ciclo reprodutivo e da produção em escala comercial de pós-larvas de espécies nativas (*Farfantepenaeus brasiliensis*, *F. subtilis* e *Litopenaeus schmitti*). No entanto, apesar do *M. japonicus* ser uma das espécies mais importantes cultivadas na Ásia, ela não se adaptou bem às condições brasileiras, principalmente em função da baixa salinidade nas zonas de produção. Depois de mais de uma década de descrédito, com os cultivos sendo realizados em regime extensivo, no final dos anos 80 a carcinicultura marinha começou a adquirir caráter empresarial, (Aquicultura..., 2015). Nesse

período, ocorreu a introdução do camarão branco do Pacífico, *Litopenaeus vannamei*. Essa espécie, originalmente distribuída no leste do Oceano Pacífico, por apresentar grande rusticidade e obtenção dos melhores índices zootécnicos alcançados no Hemisfério Ocidental, revolucionou a carcinicultura marinha no Brasil (Barbieri e Ostrensky, 2001).

Outra espécie de camarão muito explorada no Brasil é *Xiphopenaeus kroyeri*, popularmente chamado de camarão sete-barbas. Essa espécie possui ampla distribuição na costa oeste do Oceano Atlântico, estendendo-se da Virgínia (EUA) até o Rio Grande do Sul (Brasil) (Costa *et al.*, 2007) e sua captura ocorre em todo o litoral sul e sudeste brasileiro (Ávila-da-Silva *et al.*, 2007).

#### 2.1.2.1. Biologia do camarão e a acumulação de mercúrio

A distribuição temporal e espacial dos camarões depende de vários fatores ambientais como a disponibilidade de alimento, o tipo de sedimento, a salinidade, a profundidade e a temperatura das águas e de comportamentos como as migrações dentro do ciclo biológico da espécie (Branco, 2005). O acasalamento e desova de camarões ocorrem em mar aberto, em zonas com diferentes profundidades. No caso do *L. vannamei*, os reprodutores são encontrados até em profundidades de 72 m, no Equador. Já o camarão sete-barbas reproduz em zonas bem mais próximas à costa, sendo encontrado em profundidades máximas de 45 m. Os ovos e as larvas, que são planctônicos (vivem na coluna de água), vão sendo carregados em direção à costa. No estágio pós-larva, o camarão deixa de ser planctônico e passa a ser bentônico (vivem no fundo). Também é nessa fase que o camarão deixa o ambiente tipicamente marinho para terminar o seu desenvolvimento em zonas estuarinas. Os juvenis crescem quase exclusivamente nessas zonas costeiras (em manguezais, baías e lagoas), onde encontram abrigo e alimento em abundância. À medida que se aproximam da maturidade sexual, os indivíduos subadultos começam a migrar para mar aberto, onde ocorrerá a sua maturação sexual e a reprodução (Barbieri e Ostrensky, 2001).

Os camarões são animais onívoros, isto é, alimentam-se de praticamente qualquer tipo de material orgânico disponível no viveiro, o que inclui detritos, microalgas e pequenos animais (Barbieri e Ostrensky, 2002). A alimentação do camarão varia de acordo com seu estágio de desenvolvimento. No estágio larval ou estágio de náuplio, as larvas utilizam somente suas reservas de vitelo para se nutrirem. No segundo estágio, o de protozoa, o alimento é o fitoplâncton. Depois dessa fase, as larvas realizam a muda para o estágio de mísis, quando então a carapaça passa a recobrir todo o cefalotórax. Nessa fase, a larva passa a procurar e ingerir fito e zooplâncton. A fase larval termina e o camarão é considerado pós-larva, possuindo todos os apêndices encontrados em um camarão adulto e a alimentação passa a ser de pequenos

invertebrados, detritos de animais e vegetais encontrados nas zonas estuarinas (Barbieri e Ostrensky, 2001). As áreas costeiras onde os camarões são capturados ou cultivados podem ser alvo de contaminação por metais pesados, principalmente se forem áreas muito urbanizadas e industrializadas (Kütter *et al.*, 2009).

Organismos aquáticos em geral adquirem contaminantes do ambiente pela ingestão de material particulado em suspensão ou sedimentos, ou pela troca iônica de contaminantes dissolvidos através de membranas lipofílicas como as brânquias em peixes, ou pela adsorção em tecidos e superfícies de membranas (Carneiro *et al.*, 2011). A acumulação de contaminantes, como os metais, em organismos marinhos podem ser subsequentemente transferidos para os demais níveis tróficos e alcançarem o homem pela cadeia alimentar. O mercúrio inorgânico, ao sofrer o processo de alquilação pela ação de microrganismos, transforma-se em metilmercúrio, composto com maior lipossolubilidade. Essa condição favorece o transporte através de membranas celulares, e, assim, o depósito nos tecidos dos organismos. Tal fenômeno é conhecido como bioacumulação e ocorre em invertebrados, peixes e mamíferos, podendo ocorrer em plantas aquáticas (Wang e Rainbow, 2008). A característica bentônica e detritívora do camarão torna esse animal um possível acumulador de Hg e um excelente biomarcador de contaminação ambiental. O acúmulo de Hg em camarões ocorre, preferencialmente, no cefalotórax do animal, local em que está o hepatopâncreas, órgão com importante função detoxificadora. Uma vez consumido por humanos ou outros animais, o camarão passa a ser um risco de saúde pública (Moraes *et al.*, 2000).

### 2.1.3. Malacocultura

O bivalve *Perna perna* (Linnaeus, 1758) pertence à família *Mytilidae* (Rafinesque, 1815) que, no litoral brasileiro, está representada por 13 gêneros e 22 espécies (Rios, 1994). Destas, cinco são consideradas comestíveis (Rios, 1994): *Aulacomya ater* (Molina, 1782), *Mytella charruana* (Orbigny, 1842), *Mytella guianensis* (Lamarck, 1819), *Mytilus edulis platensis* (Orbigny, 1846) e o *Perna perna*.

*Mytella charruana*, o “sururu”, e *Mytella guianensis*, o “bacucu” ou “bico-de-ouro”, ambas também conhecidas como “mexilhão de estuário”, são espécies de águas salobras que vivem em regiões de mangues e estuários (Pereira, 2003) e são consumidas em pequena escala pela população local e por turistas, registrando ocorrência desde o Amapá até o Rio Grande do Sul (Casarini *et al.*, 2010). Já as outras espécies de mexilhões encontradas no Brasil são de águas oceânicas, sendo o *Perna perna* o maior mitilídeo do Brasil (Amaral *et al.*, 2005).

*Perna perna* é conhecido popularmente como “marisco”, “marisco preto”, marisco-das-pedras”, “ostra-de-pobre” ou “mexilhão”. Essa espécie é nativa do continente africano, habitando tanto as regiões tropicais, no norte da África, como as regiões subtropicais, na África do Sul, possuindo ampla distribuição geográfica, por causas antropogênicas, não intencionais. Inicialmente, os cascos dos navios foram os vetores mais importantes para dispersar essa espécie pelo mundo, mas, atualmente a água de lastro de navios mercantes tem sido o principal vetor (Resgalla *et al.*, 2008). No Brasil, ocorre desde o Espírito Santo até o Rio Grande do Sul (Souza *et al.*, 2004) e é considerada uma espécie nativa estabelecida (Souza *et al.*, 2005). Esse mexilhão possui grande importância econômica no setor da aquicultura sendo o estado de Santa Catarina o maior produtor do país.

#### 2.1.3.1. Biologia do mexilhão e a acumulação de mercúrio

Os mexilhões habitam, preferencialmente, os costões rochosos na região entremarés até a zona infralitoral, em profundidades variáveis. Geralmente são encontrados em costões mais expostos à ação das ondas do que em locais abrigados. A maior concentração de mexilhões se dá na parte inferior da zona entremarés, até um metro de profundidade, que é a região do banco natural (colônias de mexilhões), constituindo um rico ecossistema que abrange uma grande diversidade de organismos animais e vegetais a ele associados (Ferreira e Magalhães, 2004).

*Perna perna* é uma espécie eurihalina (capaz de tolerar a uma ampla variação de salinidade) e euritêmica (capaz de tolerar uma ampla variação de temperatura). A faixa de salinidade considerada ótima para *P. perna* é entre 35 e 36‰, e em salinidades abaixo de 19‰ ou acima de 49‰, a espécie não sobrevive. Com relação à temperatura, *P. perna* tolera temperaturas entre 5 e 30°C, sendo a faixa ótima entre 21 e 28°C (Ferreira e Magalhães, 2004).

A fecundação do *P. perna* é externa e a desova de gametas coincide com períodos de temperaturas mais amenas (Ferreira *et al.*, 2013). O oócito formado possui reservas de lipídeos, principalmente triglicérides, que sustentam a fase larvária, de características planctônicas. Depois de uma fase larval planctônica, os mexilhões fixam-se por meio de fios de bisso (formados pela secreção da glândula do bisso) a um substrato rígido, onde sofrem metamorfose e transformam-se em juvenis, que mais tarde, se tornarão adultos. Passam a ter, portanto, hábito bentônico, vivendo aderidos por meio de fios de bisso a rochas ou a qualquer substrato duro, como pilastras de portos, cascos de embarcações, boias ou outro material submerso ou flutuante que sirva como substrato (Resgalla *et al.*, 2008).

O mexilhão *P. perna* possui um hábito alimentar micrófago-suspensívoro, sendo o fitoplâncton (microalgas) e a matéria orgânica particulada em

suspensão os principais componentes da dieta (Ferreira e Magalhães, 2004). São bivalves filtradores que se alimentam de microrganismos captados pela corrente de água que é produzida pelo batimento dos cílios das brânquias. Possuem uma elevada taxa de bombeamento de água que pode ser estimada entre 0,5 a 4 litros/hora, dependendo do tamanho e das condições ambientais. Os mexilhões transformam a produção primária fitoplanctônica em carne comestível (Suplicy *et al.*, 2003), constituindo-se em uma fonte proteica de excelente qualidade nutritiva e de baixo custo. Essa característica alimentar dos mexilhões torna-os excelentes modelos biológicos para o estudo de contaminação ambiental, podendo funcionar como organismos-sentinela. Esses animais são capazes de acumular metais em concentrações altas, às vezes, em ordens de grandeza mais elevadas do que a água do mar ao seu redor, sem apresentar mortalidade substancial (Barros e Barbieri, 2012). Por outro lado, também passa a ser uma proteína animal altamente perigosa, que pode estar envolvida nas contaminações originadas do consumo de alimentos (Lima *et al.*, 2001).

## **2.2. Mercúrio**

Os metais são constituintes naturais de todos os compartimentos abióticos (sedimentos, solos, águas e atmosfera) do ciclo hidrológico. A descarga fluvial representa a principal via de acesso de elementos metálicos para o ambiente marinho, tanto de origem natural como antrópica. A fração natural dos metais, neste caso, provém do intemperismo das rochas continentais e chega ao oceano nas formas dissolvida e particulada (fragmentos minerais). Enquanto os efluentes domésticos, e principalmente industriais, representam as principais contribuições antrópicas. Outra contribuição significativa de alguns metais para os oceanos vem da entrada atmosférica, particularmente nas áreas costeiras industrializadas (Azevedo, 2003).

Muitos metais são considerados elementos essenciais para a manutenção dos organismos vivos por estarem associados a processos metabólicos. Já no caso de metais não essenciais, cada tipo de organismo possui uma faixa de tolerância em relação aos níveis acumulados nos tecidos, acima dos quais começam a aparecer os efeitos tóxicos. Os elementos que tem gerado maior preocupação ambiental, em decorrência de sua toxicidade e/ou nível de adição antrópica para o meio são: cádmio (Cd), mercúrio (Hg), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), Cromo (Cr), chumbo (Pb), cobalto (Co), vanádio (V), ferro (Fe), manganês (Mn), prata (Ag) e estanho (Sn) (Resgalla *et al.*, 2008).

Os metais não essenciais têm número atômico e massa elevados e participam em reações químicas do metabolismo celular (Manahan, 1992). Quando presentes em grandes concentrações no meio aquático demonstram poder cumulativo e maléfico à biota, destacando-se os frutos do mar (Atli e Canli,

2010), foco de vários estudos sobre contaminação por metais, pois absorvem tanto os metais essenciais, como os não essenciais, a partir da água e pela ingestão de alimento, retendo-os em seu tecido muscular (Pereira *et al.*, 2010; Jabeen *et al.*, 2012; Mert *et al.*, 2014). A forma química dos metais no ambiente determina, em grande parte, a biodisponibilidade destes para os organismos marinhos. Os íons metálicos na água do mar não estão presentes na forma de íons livres hidratados, mas estão preferencialmente associados, adsorvidos ao material particulado em suspensão ou complexados com ligantes inorgânicos e orgânicos (Rand, 1995).

Uma etapa fundamental, de qualquer via metabólica de metais nos organismos marinhos, é o transporte do íon metálico através da membrana celular e das organelas. A afinidade forte dos metais com ligantes orgânicos favorece o transporte dos íons metálicos livres, mesmo que a concentração do metal dentro da célula seja elevada (Neff, 2002). Os metais não essenciais e potencialmente tóxicos podem interferir em qualquer dessas rotas, competindo com os metais essenciais. Elementos como Hg, Pb, Cd e As não são particularmente tóxicos na forma elementar, mas são perigosos na forma de cátions e quando ligados a cadeias de carbono. Bioquimicamente, o mecanismo de ação tóxica desses elementos surge da forte afinidade dos cátions pelo enxofre. Portanto, os grupos sulfidrilas, -SH, presentes normalmente nas enzimas (proteínas), ligam-se aos cátions ou compostos organometálicos. Essa ligação metal-enxofre afeta toda a enzima, comprometendo o seu funcionamento normal nas reações metabólicas do organismo (Baird e Cann, 2012).

Um dos metais não essenciais de importância em saúde pública é o mercúrio. O mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos, sendo o mais comum o enxofre, com quem forma o composto cinábrio (HgS), de cor vermelha ou preta. O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinábrio seguido de condensação. Outras fontes naturais de mercúrio são: erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio. O aporte antrópico ocorre através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, praguicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, efluentes industriais e domésticos, entre outros (Pyle *et al.*, 2005; Moiseenko e Kudryavtseva, 2011). A Figura 1 representa algumas atividades praticadas nos continentes e que são responsáveis pela incorporação de mercúrio no meio ambiente.

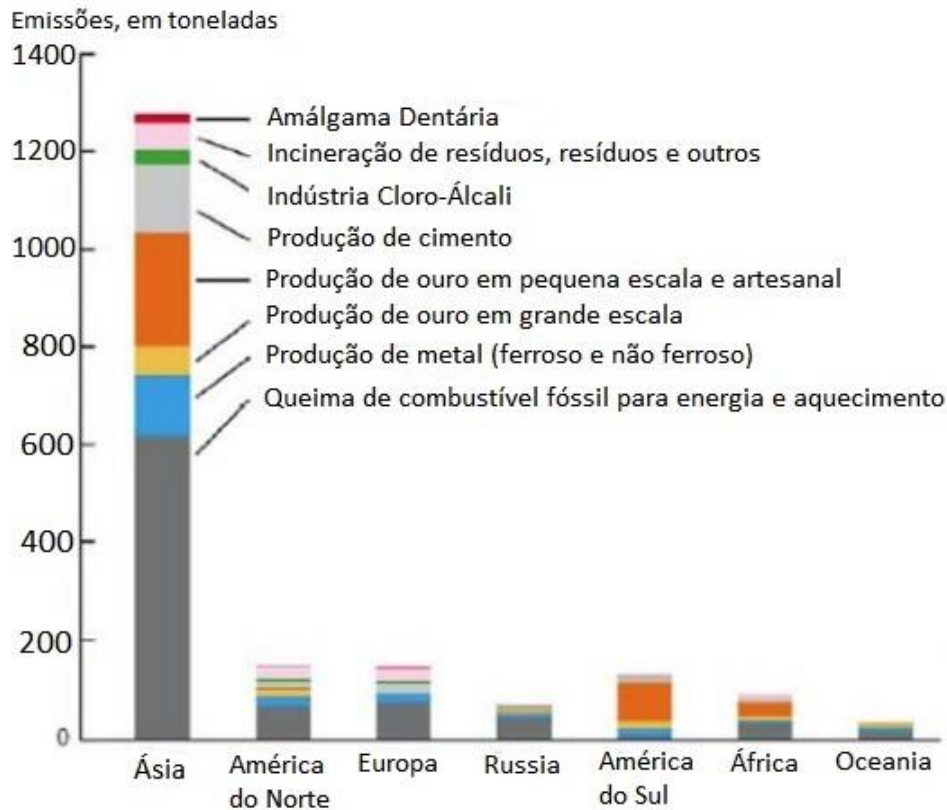


FIGURA 1. Emissões atmosféricas globais de mercúrio industrial.

Fonte: (Children's ..., 2010).

A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento (Azevedo, 2003). Sejam quais forem os processos que regulam estes ciclos, o mercúrio que chega aos diferentes compartimentos ambientais pode apresentar-se como inorgânico e/ou orgânico. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar ( $Hg^0$ ), o qual se encontra principalmente na forma de gás, o íon mercuroso ( $Hg^{2-}$ ), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico ( $Hg^{2+}$ ). Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio (MeHg) ( $CH_3Hg^+$ ) e o dimetilmercúrio ( $(CH_3)_2Hg$ ) os mais comuns, ou ainda com ligantes orgânicos naturais (Baeynes *et al.*, 1996).

As trocas de espécies inorgânicas para as formas metiladas são o primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação. Considera-se que estes processos ocorram tanto na coluna de água quanto no sedimento. O mercúrio depositado em corpos d'água é eventualmente incorporado ao sedimento e é metilado por processos bacterianos, criando o metilmercúrio, um composto orgânico. Absorvido pelo fitoplâncton e zooplâncton, o metilmercúrio é ingerido

por animais aquáticos pequenos, que consomem esse tipo de alimento e, então, esses animais são consumidos por animais aquáticos maiores. Cada nível da cadeia alimentar vai concentrando os níveis de metilmercúrio presentes; assim, grandes animais aquáticos predadores podem ter concentrações de mercúrio em seus tecidos que são milhares de vezes mais altas do que o nível de mercúrio inorgânico na água em que vivem (Lacerda e Malm, 2008). Embora o processo geral seja compreendido, as taxas de difusão ou transporte de metilmercúrio a partir de fontes de sedimentos para a coluna de água são pouco elucidadas. Em geral, as concentrações de metilmercúrio nos frutos do mar variam de acordo com fatores como concentração de mercúrio inorgânico, de sulfetos e de matéria orgânica na água, pH e temperatura da água e a presença e quantidade de vários microrganismos bentônicos (Chen *et al.*, 2008). Apesar desse composto ser a forma predominante do mercúrio em organismos superiores, este representa apenas uma pequena fração do mercúrio total em ecossistemas aquáticos e atmosféricos. Uma vez formado, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar através da rápida difusão e forte ligação com as proteínas da biota aquática, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática devido à biomagnificação (Clarkson e Magos, 2006).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) considera o mercúrio (Hg) como um dos principais riscos para a saúde pública. Todavia, a toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda a biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central. Em acidentes por intoxicação, constatou-se que a vida intrauterina é mais suscetível aos danos cerebrais causados pelo metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos processos de divisão celular. Em casos de exposição severa do feto, houve relatos de problemas neurológicos graves e, inclusive, má formação cefálica (Children's ..., 2010). O metilmercúrio, por exemplo, pode ligar-se aos grupos sulfidrilas existentes nas proteínas dos seres humanos. Uma vez no organismo, ele rapidamente se converte em um complexo proteico, mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais. A lipossolubilidade dos compostos organomercuriais também facilita a sua passagem através dos tecidos. Estes compostos também podem ser absorvidos pela pele, e aproximadamente 100% (comparado com menos de 10% para compostos inorgânicos) pelo trato gastrointestinal. Várias são as rotas de exposição dos seres humanos ao metilmercúrio, como mostra a Figura 2. Porém, a fonte predominante de exposição é o consumo de frutos do mar (Guidance ..., 2008).



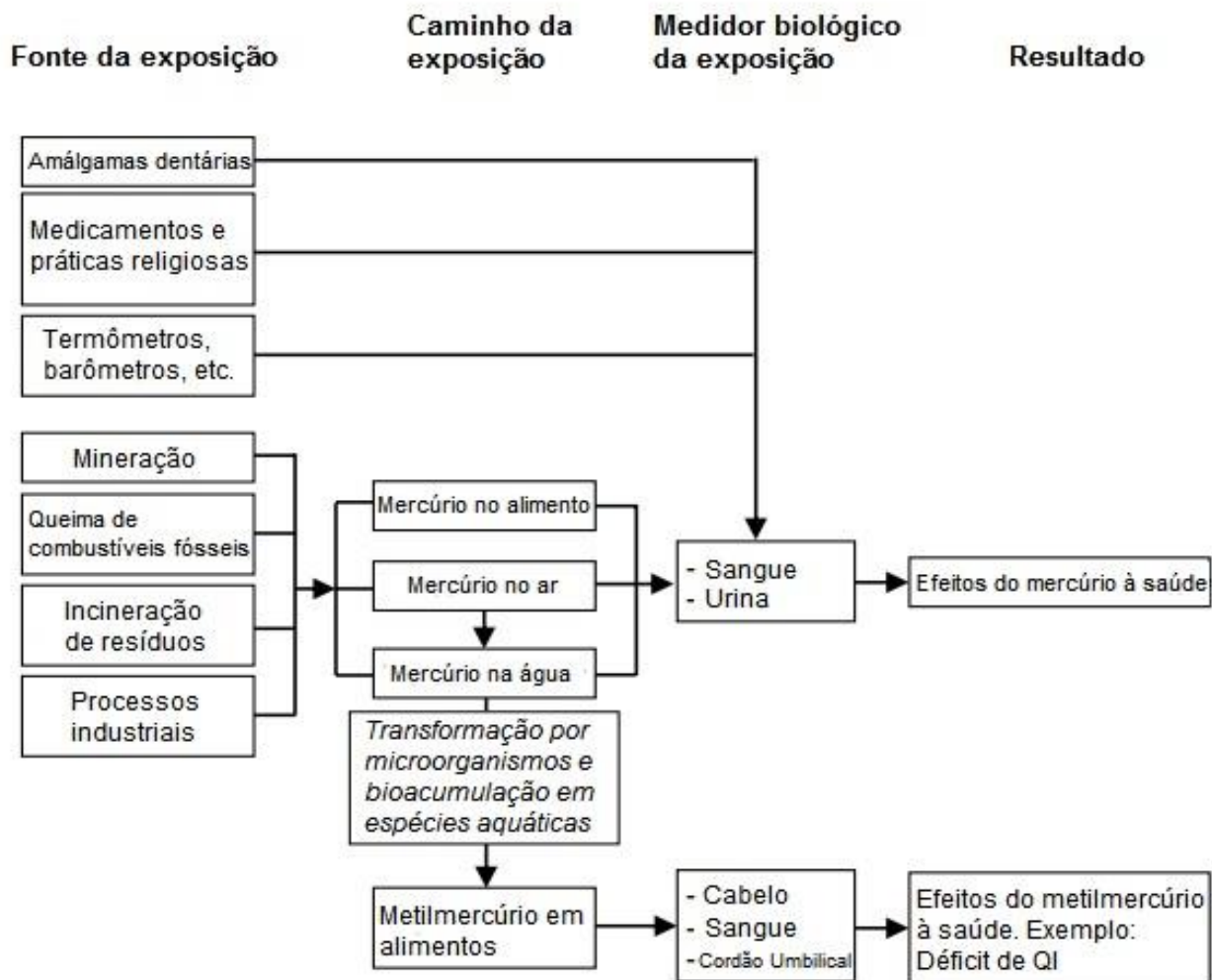


FIGURA 2 - Rotas de exposição dos seres humanos ao metilmercúrio.

Fonte: (Guidance ...,2008).

### 2.2.1 Valores de referência toxicológica e limites de tolerância máxima permitidos para o mercúrio

A *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) estabeleceu para o metilmercúrio um valor de referência de dose para exposição crônica oral (RfD) de 0,1 µg/kg/dia. O RfD é uma estimativa de exposição diária provável de não apresentar efeitos deletérios durante a vida. Não é uma estimativa direta do risco, mas sim um ponto de referência para avaliar os efeitos potenciais (Guidance ..., 2008). Para o cloreto de mercúrio e para o mercúrio elementar ficou estabelecido um RfD oral de 0,3 µg/kg/dia e um RfD de inalação de 0,3 µg/metro cúbico, respectivamente (Mercuric..., 1995).

O Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) em sua última revisão, em 2006, manteve o valor de ingestão semanal máxima provisória tolerável (PTWI) para o metilmercúrio em 1,6 µg/kg. A PTWI é a quantidade de uma substância que pode ser consumida por semana durante toda a vida, sem risco apreciável para a saúde. Seu valor representa a exposição humana admissível semanalmente, protegendo a parte mais sensível da população (Meeting..., 2006). No caso de metilmercúrio, o feto em desenvolvimento é considerado subgrupo mais sensível, e o neuro desenvolvimento a atividade mais sensível (Guidance ..., 2008). Para o mercúrio total, em 2010, o JECFA alterou o valor anterior de PTWI de 5 µg/kg para 4 µg/kg (Meeting..., 2010).

O Codex Alimentarius preconiza limites máximos para o metilmercúrio de 1 mg/kg para biota predadora e 0,5 mg/kg para outras espécies (Codex..., 2013). Pelo fato do consumo de pescado ser o principal fator associado à exposição dos humanos ao metilmercúrio, muitos governos fornecem recomendações ou limites legais para a quantidade máxima permitida de mercúrio e/ou metilmercúrio em pescado a serem comercializados para consumo humano (Guidance ..., 2008). Entretanto, dados coletados sobre mercúrio em pescado são, em sua maioria, relativos ao mercúrio total, e não ao metilmercúrio. Na maioria dos peixes, o metilmercúrio pode contribuir com mais de 90% do conteúdo de mercúrio total, portanto, o mercúrio total é geralmente um bom indicador de exposição ao metilmercúrio. Assim, aliado ao fato de que a análise de mercúrio total é mais fácil, simples e barata comparada à análise do metilmercúrio, em vários países, os níveis de referência são baseados no mercúrio total (Codex..., 2013).

No Brasil, o máximo de mercúrio permitido para espécies predadoras é de 1 mg/kg e 0,5 mg/kg para espécies não predadoras (Brasil, 2013), seguindo os critérios sugeridos pelo *Codex Alimentarius*. É importante lembrar que o valor citado se refere ao mercúrio total, e não ao metilmercúrio. A maioria dos países membros do *Codex Alimentarius* segue os valores de referência que variam de 0,5 a 1,0 mg/kg, dependendo do tipo de pescado. Dentre esses países estão a Austrália, Canadá, China, Colômbia, Noruega e também os países membros do Reino Unido. Os países da União Europeia também seguem as mesmas referências deste último. O Japão tem um limite máximo mais rígido, de 0,4 mg/kg de mercúrio total, para todos os tipos de pescado. Todos os países citados estabeleceram os limites baseado no mercúrio total, com exceção da China, que avalia o metilmercúrio (Codex..., 2013).

No Brasil, o controle dos contaminantes inorgânicos em produtos de origem animal é realizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), seguindo as diretrizes do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC). O PNCRC é um programa federal de inspeção e fiscalização de alimentos que visa verificar a presença de resíduos de substâncias químicas potencialmente nocivas à saúde do consumidor, como resíduos de medicamentos veterinários, de agrotóxicos ou afins, de

contaminantes ambientais e de contaminantes inorgânicos (metais pesados) (Brasil, 1999).

A Instrução Normativa N.º 42, de 20 de dezembro de 1999, determina que as análises de mercúrio em pescado devem ser realizadas na matriz músculo, utilizando como método analítico a Espectrofotometria de Absorção Atômica (Brasil, 1999).

### 2.2.2. Mercúrio em pescado no Brasil

A avaliação do pescado no Brasil é realizada pelo MAPA, de acordo com alguns programas, como o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC/Animal. O PNCRC é uma ferramenta de gerenciamento de risco adotada pelo MAPA que tem o objetivo de promover segurança química dos alimentos de origem animal produzidos no Brasil. A principal base legal do programa é a Instrução Normativa SDA N.º 42, de 20 de dezembro de 1999 (Brasil, 2017).

No âmbito do programa são elaborados planos anuais de amostragem e teste de ovos, leite e mel encaminhados para processamento e animais encaminhados para abate em estabelecimentos sob Inspeção Federal. Os testes incluem uma gama de drogas veterinárias autorizadas (para as quais é testado o atendimento dos limites aplicáveis) e proibidas (incluindo hormônios), agrotóxicos, contaminantes inorgânicos, micotoxinas e dioxina. As análises são realizadas em laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios Agropecuários, composta pelos Laboratórios Nacionais Agropecuários – LANAGROs (laboratórios oficiais do MAPA) e outros laboratórios públicos e privados credenciados pelo MAPA. Exige-se acreditação dos laboratórios na Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 (Brasil, 2017).

A cada ano é definido um subprograma de monitoramento, que estabelece o escopo de trabalho do PNCRC. A amostragem é aleatória, com sorteio dos estabelecimentos onde são colhidas as amostras, e são definidos os laboratórios oficiais e credenciados pertencentes à Rede Nacional de Laboratórios Agropecuários do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária que as recebem para análise.

Para o pescado, o PNCRC objetiva garantir a integridade e segurança do pescado e dos produtos da pesca no território nacional, em relação à contaminação por resíduos de substâncias nocivas destes alimentos, oriundos da aplicação de agroquímicos, drogas veterinárias e contaminantes ambientais. Para isto são colhidas amostras de pescado, de modo a envolver as espécies destinadas ao consumo humano, manipuladas nos Estabelecimentos sob Inspeção Federal (SIF). Caso seja identificada a existência de regiões sem informação, são incluídas no Programa as unidades industriais que recebem

pescado e derivados destas regiões para a complementação de informações (Brasil, 1999). Também o programa atende, em parte, as determinações do Conselho Nacional de Meio Ambiente CONAMA (Resolução nº 003, de 05 de junho de 1984) que estabelece parâmetros de qualidade das águas utilizadas em cultivos, notadamente, em relação aos metais pesados e agrotóxicos (Brasil, 1999).

Uma revisão dos resultados obtidos pelo PNCRC para pesquisa de contaminantes inorgânicos em pescado no período entre 2010 e 2016 encontra-se descritos nas Tabelas 1 e 2. Os contaminantes inorgânicos previstos na análise do pescado contemplado no programa são arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio.

TABELA 1

Resultados do PNCRC para pesquisa do contaminante inorgânico mercúrio em pescado no período entre 2010 e 2016.

Amostra	Amostras positivas mercúrio/total analisadas						
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Pescado de cultivo	0/114	0/146	0/62	0/67	0/65	0/74	0/61
Pescado de captura	0/226	1/244	2/215	1/131	0/116	1/131	1/78
Camarão de cultivo	0/33	0/28	0/57	0/44	0/25	0/59	0/31

Fonte: (Brasil, 2017).

TABELA 2

Teores de mercúrio (Hg) em amostras positivas de pescado identificadas no PNCRC no período entre 2010 e 2016.

Amostra	Teor de Hg em mg/kg						
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Pescado de captura	0	1876	1330 1422	1476	0	816	1419

Fonte: (Brasil, 2017).

Não foram encontrados registros no programa para o pescado mexilhão, mas de acordo com a RDC n° 42, de 2013, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os limites de concentração de mercúrio em pescado são de 0,5 mg/kg para moluscos cefalópodes e bivalves, crustáceos e peixes não predadores e de 1,0 mg/kg para peixes predadores (Brasil, 2013).

Uma pesquisa internacional realizada pela Agência Federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (Food and Drug Administration – FDA) no período de 1990 a 2012 revelou em amostras de camarões e mexilhões analisadas os seguintes resultados conforme Tabela 3.

TABELA 3

Teores de mercúrio em amostras de frutos do mar analisadas pelo FDA no período de 1990-2012.

Fruto do mar	N	Concentração Hg (mg/kg) <sup>1</sup>	Min. Hg (mg/kg)	Máx. Hg (mg/kg)
Camarão	40	0,009±0,013	ND	0,05
Mexilhão	15	0,009±0,011	ND	0,03

<sup>1</sup>Médias ± desvio padrão; ND: mercúrio abaixo do nível de detecção; (Nível de Detecção (LOD) = 0.01mg/kg).

Fonte: (Mercury..., 2017).

### 2.2.3. Métodos para a análise quantitativa de mercúrio

Os métodos para análise de mercúrio são variados e utilizam diferentes procedimentos em função de vários fatores, dentre eles, os tipos de amostras, limite de detecção e estado de ligação do metal (mercúrio orgânico, inorgânico e metálico). A análise de mercúrio em amostras biológicas é dificultada pelas diferentes formas orgânicas e inorgânicas do metal que podem estar presentes. Para o mercúrio, essa dificuldade é geralmente contornada pela redução de todo o mercúrio na amostra a seu estado elementar (átomo individual), antes da análise. Quando se deseja conhecer informações sobre as espécies individuais de mercúrio, essa solução não é apropriada. Além disto, o mercúrio é relativamente volátil, podendo ser facilmente perdido durante a preparação das amostras e das análises (Toxicological..., 1999). Métodos analíticos para o metilmercúrio requerem a extração prévia deste (Codex..., 2013). A conservação e armazenamento das amostras também são de grande importância. Para amostras sólidas, o método de armazenamento de escolha é o congelamento, processo que preserva todas as principais espécies de mercúrio. Amostras de tecidos podem ser liofilizadas sem perda de metilmercúrio (Torres *et al.*, 2012).

A maioria dos métodos para determinação de mercúrio faz uso da espectrometria de absorção atômica, fluorescência atômica ou ativação com nêutrons. Também existem métodos baseados em espectrometria de massa, espectrofotometria, e voltametria de redissolução anódica. De todos os métodos disponíveis, a espectrometria de absorção atômica por vapor a frio (em inglês CV-AAS) é a mais amplamente utilizada (Rodrigues *et al.*, 2009), podendo ser realizada por absorção atômica, emissão atômica ou fluorescência atômica.

Na CV-AAS, todas as espécies de mercúrio são convertidas em  $\text{Hg}^{2+}$  pela digestão da amostra com um ácido como os ácidos nítrico ou sulfúrico e, às vezes, com a adição de um agente oxidante. O mercúrio iônico é por sua vez reduzido à forma elementar pela adição de um agente redutor. O vapor de mercúrio elementar à temperatura ambiente é introduzido em uma célula de absorção, sendo esta medida em 253,7 nm para a determinação do mercúrio total (Codex..., 2013).

Em contraste ao método convencional de CV-AAS, ainda utilizando espectrometria de absorção atômica existem variações como as que utilizam forno de grafite e também o que utiliza uma combustão prévia da amostra. Neste último caso, as etapas de combustão da amostra, pré-concentração do mercúrio utilizando amalgamação em ouro e a absorção atômica são integradas pelo aparelho analisador. O método de espectrometria de absorção atômica por combustão é mais rápido que o convencional e não produz níveis significativos de resíduos, sendo mais úteis a laboratórios que analisam um grande número de amostras de pescado (Harris, 2011).

Cizdziel *et al.* (2002) e Haynes *et al.* (2006) compararam os métodos de CV-AAS, detecção de fluorescência atômica com *Purge and Trap* e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente com diluição de isótopo na análise de mercúrio em pescado. Foi mostrada a maior eficácia do método de espectrometria de absorção atômica de combustão utilizando amalgamação em ouro sobre os demais por ser direto (sem digestão ácida do material biológico), ser mais rápido sem gerar resíduos tóxicos e utilizar quantidade mínima de tecido íntegro para a dosagem do teor de mercúrio. Além disso, este método diminui os erros sistemáticos por não precisar de várias etapas no processo.

A técnica de espectrometria de absorção atômica após amalgamação em ouro, princípio do analisador de mercúrio DMA-80, marca Milestone, tem sido a mais utilizada para a análise direta de mercúrio em amostras líquidas e sólidas de alimentos. Este sistema opera com base na decomposição térmica de amostras, redução catalítica de mercúrio e aprisionamento de vapor de mercúrio em um sistema de amalgamação em ouro. O instrumento DMA-80 requer apenas uma homogeneização como pré-tratamento das amostras; é igualmente adequado para a análise de materiais sólidos e líquidos, e tem um limite de detecção (LOD) no nível de mg/kg (Mercury..., 2007).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Material**

##### **3.1.1. Amostras**

Amostras de camarão branco do pacífico (*Litopenaeus vannamei*), camarão sete barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) e mexilhão (*Perna-perna*), foram utilizadas neste estudo. As amostras foram adquiridas em diferentes lojas varejistas de Belo Horizonte, Minas Gerais, no período de junho a dezembro de 2017. As duas espécies de camarões estavam inteiras, com exoesqueleto e cefalotórax, congelados e foram adquiridos a granel. Os mexilhões estavam com meia concha, congelados e também foram adquiridos a granel. Estas amostras foram transportadas em caixas de isopor até o laboratório de Bioquímica de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, onde foram mantidas sob congelamento a -18 °C até o momento das análises.

### 3.1.2. Reagentes

Solução padrão de mercúrio metálico dissolvida em ácido nítrico 12% p/p (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, EUA) foi utilizada para obtenção da solução padrão estoque. Essa solução foi usada no preparo das soluções para a elaboração da curva padrão. A água utilizada foi ultrapura obtida do purificador de água Direct-Q 3 UV (Millipore Corp., Milford, MA, EUA) .

### 3.1.3. Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram: balança analítica BP221S (Sartorius, Göttingen, Alemanha), espectrômetro Direct Mercury Analyzer (DMA) – 80 (Milestone, Sorisole, Itália), purificador de água Direct-Q 3 UV (Millipore Corp., Milford, MA, EUA), purificador de água Sistema Osmose Reversa 6842-210 (Quimis, São Paulo, Brasil), freezer Consul (Whirlpool, Brasil), estufa microprocessada de secagem - Q317M Quimis (Quimis, São Paulo, Brasil) e dessecador de vidro com disco de porcelana.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Delineamento experimental

Para a análise do teor de mercúrio total, as amostras de camarão foram descascadas e limpas (retirada do cefalotórax) e as amostras de mexilhão foram desconchadas. Todas as amostras de camarão e mexilhão foram trituradas, homogeneizadas e guardadas, individualmente, em sacos de plástico tipo *ziplock*. Foram analisadas 126 amostras, em triplicata, sendo 42 amostras para cada espécie (camarão cinza, camarão sete barbas e mexilhão marrom). Para cada amostra foram pesadas, em barcas de níquel, cerca de 100 mg de massa úmida à temperatura ambiente.

Para análise do teor de mercúrio total em filé e exoesqueleto de camarão cinza, o mesmo preparo foi utilizado.

Para a análise do teor de mercúrio total nas amostras de camarão cinza e de mexilhão antes e após tratamento térmico, foram criados 3 “pools” com 5 animais cada, sendo um pool para cada tempo de cozimento. A escolha dos tempos de cozimento foi de acordo com a prática culinária, sendo selecionado o tempo de 2 e 4 minutos para o camarão e de 3 e 6 minutos para o mexilhão. Houve também a secagem dessas amostras em estufa a uma temperatura de 105°C por 24 horas para determinação do teor de umidade.



Para caracterizar o risco da exposição da população humana ao mercúrio pelo consumo dos frutos do mar analisados, tomou-se como base o consumo de carnes e ovos sugerido pelo Guia Alimentar para a População Brasileira – 1 porção (125 kcal = 60 g ou 3 colheres de sopa) por pessoa, considerando uma dieta de 2000 kcal/dia (Guia..., 2008). Para a exposição, utilizou-se a PWTI (ingestão alimentar tolerável semanal provisória) do metilmercúrio de 1,6 µg/kg de peso corpóreo por semana (Meeting..., 2003).

### 3.2.2. Determinação do teor de mercúrio

#### 3.2.2.1. Construção da curva analítica

Para a construção da curva analítica, foram utilizados seis pontos igualmente espaçados e cada ponto foi analisado em triplicata independente. Para a construção da curva analítica no DMA, um gráfico de massa de Hg em nanogramas foi plotado em relação às absorbâncias medidas pelo aparelho.

Para a medição dos pontos citados, seis soluções de concentrações diferentes foram preparadas do seguinte modo: de uma solução padrão estoque de concentração  $1000 \pm 2$  mg/L, foi preparada uma solução intermediária 1 na concentração de 100 µg/mL. Desta foi preparada uma solução padrão intermediária 2 na concentração de 10 µg/mL. Da solução padrão intermediária de 10 µg/mL, foram preparadas sete soluções nas concentrações de 0,010; 0,025; 0,040; 0,055; 0,070 e 0,085 µg/mL. Para a construção da curva analítica nos pontos 1,0; 2,5; 4,0; 5,5; 7,0 e 8,5 ng, de cada uma das seis soluções preparadas, foram retirados 100 µL sendo este volume adicionado à barca de quartzo e analisado no equipamento, em triplicata.

#### 3.2.2.2. Determinação do mercúrio – Método EPA 7473

O mercúrio total nas amostras de frutos do mar foi analisado de acordo com o método 7473 da Environmental Protection Agency (Mercury..., 2007), onde utiliza a espectrometria de absorção atômica de combustão após amalgamação em ouro, medida pelo DMA-80, para as mensurações.

As amostras foram pesadas diretamente na barca de níquel previamente lavada e seca. A massa inicial considerada mais provável de se obter uma resposta dentro da faixa linear calibrada para a curva analítica foi aproximadamente de 100,0 mg. Como testes, correlacionou-se o peso da amostra com o teor de mercúrio encontrado e observou que não há diferença

estatística significativa em relação à variabilidade dos resultados com o peso da amostra, confirmando os achados de Cizdziel *et al.* (2002).

Após o tecido ter sido adicionado às barcas e os dados registrados no computador do DMA-80, estas foram organizadas no disco do DMA-80 e deu-se início aos processos automatizados de secagem, decomposição e leitura espectrométrica. No equipamento, inicialmente, a umidade da amostra é removida através de secagem para concentração do Hg. Em seguida, ocorre a decomposição térmica, reduzindo o Hg presente na amostra à sua forma elementar, sendo capturado e preso pelo amalgamador de ouro. Especificamente, para este processo, foi utilizado ar comprimido filtrado para carrear os produtos da decomposição. Em seguida, o amalgamador é aquecido e então o Hg é liberado e transportado através de duas células de absorvância de caminhos ópticos de tamanhos distintos, também, nesta etapa, o Hg é carregado por um fluxo de ar comprimido. O vapor passa pela célula de absorvância de longo caminho óptico e depois pela célula de curto caminho óptico, apresentando dois valores de absorvância relacionados às sensibilidades diferentes (Haynes *et al.*, 2006; Mercury..., 2007). Os tempos e temperaturas de secagem e decomposição utilizados são os padrões recomendados pela empresa para esse método. As temperaturas de secagem e decomposição são, respectivamente, 250 e 650°C e os tempos em que esses processos ocorrem são, respectivamente, 150 e 60 segundos. O tempo de aquecimento do amalgamador é o padrão de 12 segundos, tempo necessário para liberação do vapor de mercúrio para detecção.

Foi feita leitura da absorvância a 253,7 nm e a concentração do mercúrio foi obtida por interpolação desta na curva analítica construída na faixa de 1,0 a 8,5 ng de mercúrio, utilizando-se barcas de quartzo (Haynes *et al.*, 2006; Mercury..., 2007). Os teores de mercúrio total foram registrados em mg/kg em base úmida.

Periodicamente, as barcas de níquel vazias foram analisadas para identificar possíveis resíduos de mercúrio entre as rodadas de análises (Andrade, 2015).

### 3.2.3. Determinação do teor de umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método de secagem em estufa (Métodos..., 2008). Para a realização deste procedimento foram utilizadas cápsulas metálicas previamente aquecidas em estufa a 105 °C e mantidas em dessecador com sílica em temperatura ambiente. Nessas cápsulas foram pesadas cerca de 2 g de amostra. As amostras permaneceram na estufa a 105 °C por 24 h e, posteriormente, foram mantidas por 30 minutos em dessecador com sílica à temperatura ambiente. Novamente, as amostras foram pesadas. Para o cálculo do teor de umidade, utilizou a fórmula teor de umidade =

$100 \times N/P$ , onde  $N = n^\circ$  de gramas de umidade (perda de massa em g) e  $P = n^\circ$  de gramas da amostra.

#### 3.2.4. Estimativa da exposição humana ao mercúrio por consumo de frutos do mar

Para o cálculo de exposição da população brasileira ao mercúrio presente em frutos do mar, foi utilizado o modelo determinístico  $\text{exposição} = \sum [\text{concentração de mercúrio } (\mu\text{g/kg}) \times \text{consumo alimento (kg)}] / \text{peso corpóreo (kg)}$  (Jardim e Caldas, 2009). O consumo médio utilizado para o cálculo foi de uma porção de 60 g de carnes e ovos sugerido para uma pessoa com dieta de 2000 kcal/dia (Guia..., 2008).

#### 3.2.5. Análise estatística

Os dados obtidos no estudo foram submetidos à análise estatística descritiva. Os dados foram submetidos ao teste de Lilliefors para a distribuição de probabilidade (teste de normalidade) e, posteriormente, foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade (Sampaio, 2015), utilizando o programa MINITAB® 18.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Curva analítica para quantificação de mercúrio por DMA

O equipamento DMA 80 (Direct Mercury Analyzer) (Milestone, Sorisole, Italy) pode ter a curva analítica realizada em duas faixas diferentes, uma vez que possui detectores para diferentes sensibilidades: a faixa baixa em torno de 0 a 20 ng e a faixa alta em torno de 20 a 1000 ng de Hg. Para este estudo somente a parte da faixa baixa (low range) foi utilizada. A curva analítica utilizando a solução padrão de mercúrio está apresentada na Figura 3, para os pontos 1,0; 2,5; 4,0; 5,5; 7,0 e 8,5 ng de Hg. Esta gerou a equação da reta  $y = 0,0468x + 0,0099$  e um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9969. A curva de calibração mostrou linearidade, comprovando, portanto, que o método é adequado para a determinação dos teores de mercúrio nas amostras analisadas.

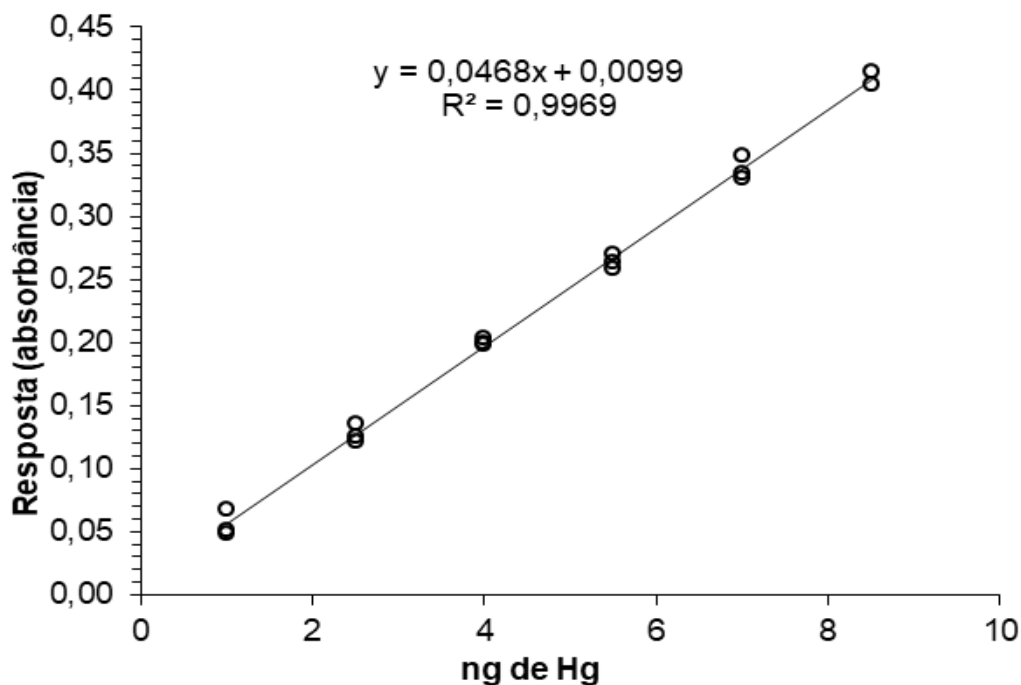


FIGURA 3 - Curva analítica utilizando solução padrão de mercúrio, acompanhado da equação da reta derivada dos pontos por regressão linear e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

#### 4.2. Perfil de contaminação por mercúrio em camarão e mexilhão

O perfil da contaminação por mercúrio em frutos do mar nas diferentes espécies estudadas pode ser observado na TABELA 4. Maiores teores de mercúrio foram encontrados nas amostras de mexilhão, com valores que variaram de 0,02 mg/kg a 0,08 mg/kg, resultando em teores médios de 0,03 mg/kg. Esta maior concentração de mercúrio pode ser devida ao hábito de vida desse animal. Os mexilhões são animais sésseis que se alimentam por filtração da água, absorvendo desta, os nutrientes que necessitam para sobreviver (Nogueira *et al.*, 2017).

TABELA 4

Concentração média  $\pm$  desvio padrão e faixa (teores mínimos – máximos) de mercúrio em camarão e mexilhão adquiridos no mercado varejista de Belo Horizonte, MG no período de junho a dezembro de 2017.

Fruto do mar	Espécie	Média Hg (mg/kg) <sup>1</sup>	Mediana (mg/kg)	Min. Hg (mg/kg)	Máx. Hg (mg/kg)
Camarão Cinza	<i>Litopenaeus vannamei</i>	0,02 $\pm$ 0,014 <sup>B</sup>	0,02	0,01	0,07
Sete Barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	0,01 $\pm$ 0,004 <sup>C</sup>	0,01	0,01	0,02
Mexilhão Marrom	<i>Perna-perna</i>	0,03 $\pm$ 0,010 <sup>A</sup>	0,03	0,02	0,08

Número de amostras = 42; <sup>1</sup>Valores médios  $\pm$  desvio padrão; Médias seguidas de letras distintas diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Por outro lado, os camarões tiveram teores de mercúrio que variaram de 0,01 mg/kg (teor mínimo geral) a 0,07 mg/kg (teor máximo geral). Na comparação entre as duas espécies de camarões, observa-se maiores teores médios de mercúrio para o camarão cinza comparado ao sete-barbas, o que, possivelmente, seja explicado pelas diferenças na ecologia alimentar, níveis tróficos e fisiologia das espécies e ainda idade (Shah *et al.*, 2009). Essa diferença também pode ser devido ao maior peso corporal da variedade camarão cinza, que apresentou pesos unitários entre 15 e 20 g, enquanto que o camarão sete-barbas apresentou pesos unitários em torno de 5 g. Organismos maiores geralmente exibem maiores teores de contaminantes em seus corpos (Abdolahpur *et al.*, 2012).

De acordo com os resultados obtidos, nenhum fruto do mar apresentou teor de mercúrio acima do limite estabelecido pela legislação – de 0,5 mg/kg para crustáceos, moluscos cefalópodes e bivalves (Brasil, 2013), embora haja diferença estatística entre as três espécies estudadas.

#### 4.3. Perfil de contaminação por mercúrio em diferentes partes corporais do camarão cinza

Na Tabela 5 estão apresentados os teores de mercúrio quantificados no filé (tecido muscular) e no exoesqueleto (tecido epitelial). Foram comparadas estas partes, pois ambas são de interesse por serem comumente consumidas pela população. Os resultados obtidos demonstram diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

TABELA 5

Concentração de mercúrio no filé e exoesqueleto de camarão cinza.

Tratamento	Concentração Hg (mg/kg)
Filé	0,02± 0,005 <sup>A</sup>
Casca	0,01± 0,003 <sup>B</sup>

Número de amostras = 12; <sup>1</sup>Teores médios ± desvio padrão; Médias seguidas de letras distintas diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

O filé (tecido muscular) apresentou teor de mercúrio superior ao teor encontrado no exoesqueleto, mas os teores, ainda, em ambas as partes, estão de acordo com os limites previstos na legislação. Essa diferença pode ser explicada pela afinidade que o mercúrio possui pelo grupo sulfidrila das proteínas que contém os aminoácidos metionina e cisteína que estão em níveis elevados no tecido muscular (Houserova *et al.*, 2006).

#### 4.4. Efeito do cozimento do camarão cinza e do mexilhão nos teores de mercúrio

Nas TABELA 6 e TABELA 7 estão apresentados os teores de umidade e de mercúrio em amostras de camarão cinza cruas e cozidas. E nas TABELA 8 e 9 estão apresentados os teores de mercúrio e de umidade em amostras de mexilhão cruas e cozidas. Não houve diferença estatística significativa nos teores de umidade e de Hg entre as amostras cozidas por tempos diferentes comparados às amostras cruas.

TABELA 6

Teor de umidade em camarão cinza cru e submetido a 2 e 4 minutos de cozimento

<b>Tempo de cozimento</b>	<b>Teor de umidade (g/100 g)<sup>1</sup></b>
<b>0 min</b>	74,51 ± 1,775 <sup>A</sup>
<b>2 min</b>	74,25 ± 0,916 <sup>A</sup>
<b>4 min</b>	74,22 ± 0,917 <sup>A</sup>

Número de amostras = 6; <sup>1</sup>Valores médios ± desvio padrão; Médias seguidas de letras distintas diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

TABELA 7

Concentração de mercúrio em camarão cinza por tempo de cozimento sob ebulição em base úmida

<b>Tempo de cozimento</b>	<b>Concentração Hg (mg/kg)<sup>1</sup></b>
<b>0 min</b>	0,01 ± 0,008 <sup>A</sup>
<b>2 min</b>	0,02 ± 0,008 <sup>A</sup>
<b>4 min</b>	0,02 ± 0,010 <sup>A</sup>

Número de amostras/tratamento = 3; <sup>1</sup>Valores médias ± desvio padrão; Médias seguidas de letras distintas diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

TABELA 8

Teor de umidade em mexilhão cru e cozido submetido a 3 e 6 minutos de cozimento

Tempo de cozimento	Teor de umidade (g/100 g) <sup>1</sup>
0 min	75,76 ± 0,621 <sup>A</sup>
3 min	75,02 ± 2,204 <sup>A</sup>
6 min	75,50 ± 0,641 <sup>A</sup>

Número de amostras = 6; <sup>1</sup>Valores médios ± desvio padrão; Médias seguidas de letras distintas diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

TABELA 9

Concentração de mercúrio em mexilhão por tempo de cozimento sob ebulição em base úmida

Tempo de cozimento	Concentração Hg (mg/kg) <sup>1</sup>
0 min	0,13 ± 0,006 <sup>A</sup>
3 min	0,14 ± 0,009 <sup>A</sup>
6 min	0,14 ± 0,044 <sup>A</sup>

Número de amostras = 3; <sup>1</sup> Valores médias ± desvio padrão em base seca; Médias seguidas de letras distintas diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Os resultados encontrados indicam que o cozimento sob ebulição não modifica significativamente as concentrações de Hg em camarões e mexilhões. Estudos prévios em diferentes tipos de pescado, incluindo as espécies de peixes atum, cavalinha e cação, tiveram observações similares de não alteração nos teores de mercúrio após o cozimento (Ouédraogo e Amyot, 2011). No entanto, alguns autores reportaram resultado no qual o cozimento tende a aumentar os níveis de Hg devido a perdas de água e gordura (Burger, 2003; Perello *et al.*, 2008). Na verdade, parece que o mercúrio nos tecidos de pescado não é significativamente eliminado durante o cozimento por permanecerem ligados às proteínas (Burger, 2003).



#### 4.5. Estimativa da exposição humana ao mercúrio por consumo de frutos do mar

O consumo médio de pescado sugerido pelo Guia Alimentar para a População Brasileira (Guia..., 2008) é uma porção de aproximadamente 125 kcal (60 g ou 3 colheres de sopa) para dietas de 2000 kcal por dia. Para estimar a exposição ao mercúrio pelo consumo de pescado, o JECFA (Meeting..., 2003) considera o efeito cumulativo desse metal e o consumo semanal de pescado.

Os cálculos da estimativa da exposição humana crônica ao mercúrio encontram-se expressos na TABELA 10 e foram considerados a partir do consumo de uma porção de cada fruto do mar analisado neste trabalho.

TABELA 10

Avaliação da exposição crônica ao mercúrio pela população brasileira

Fruto do mar	Espécie	Média Hg (mg/kg) <sup>1</sup>	Teor MeHg (mg/kg) <sup>2</sup>	Exposição <sup>3</sup>
Camarão Cinza	<i>Litopenaeus vannamei</i>	0,02	0,018	0,018 (1,13 de PWTDI <sup>4</sup> )
Sete Barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	0,01	0,009	0,009 (0,56 de PWTDI)
Mexilhão Marrom	<i>Perna-perna</i>	0,03	0,027	0,027 (1,69 de PWTDI)

Número de amostras = 42; <sup>1</sup>Valores médios; <sup>2</sup>Teor estimado (90% do mercúrio total); <sup>3</sup>Modelo determinístico; <sup>4</sup>Ingestão Alimentar Tolerável Semanal Provisória = 1,6 µg/kg

A estimativa da exposição humana crônica ao mercúrio ficou 0,018 µg/kg de peso corpóreo para consumo semanal de camarão cinza e de 0,009 µg/kg para consumo semanal de camarão sete-barbas. Para o mexilhão, o resultado estimado foi de 0,027 µg/kg.

Para caracterizar o risco da exposição da população brasileira ao mercúrio pelo consumo de frutos do mar, comparou-se a ingestão calculada com o parâmetro toxicológico de ingestão segura. Para a exposição crônica utilizou-se a PWTDI (ingestão alimentar tolerável semanal provisória) do metilmercúrio de 1,6 µg/kg de peso corpóreo por semana (Meeting..., 2003). Em termos percentuais, a comparação dos valores estimados para a exposição ao mercúrio pela população brasileira com os parâmetros de ingestão segura indica valores

baixos para a média da população. No entanto, sabe-se que a população consome diferentes tipos de pescado e em diferentes quantidades. Também há as diferenças de consumo entre regiões do Brasil.

## 5. CONCLUSÕES

Os teores de mercúrio em camarões e mexilhões apresentaram variações, porém nenhuma amostra apresentou teor acima do limite permitido pela legislação brasileira. Apesar de apresentarem baixos teores de mercúrio, a análise desses frutos do mar comercializados no município estudado pode apresentar potencial risco à população relativo à intoxicação por mercúrio dependendo da taxa de consumo.

Houve diferença entre os teores de mercúrio nas espécies de camarão *Litopenaeus vannamei* e *Xiphopenaeus kroyeri* e na espécie de mexilhão *Perna-perna* devido aos vários os fatores que influenciam no cultivo das espécies além da diferença biológica entre elas. Dentre os fatores avaliados como possíveis de interferir no acúmulo de mercúrio em frutos do mar, observou-se no camarão cinza, quando foram avaliadas partes distintas do corpo desse animal, diferença estatística significativa entre filé e casca. Nesta mesma espécie. Não houve diferença significativa nas amostras após o tratamento térmico culinário, que foi usado para avaliar a eliminação do mercúrio na tentativa de diminuir o risco de intoxicação pelo consumo de frutos do mar.

Os frutos do mar – camarão e mexilhão – obtidos no mercado varejista de Belo Horizonte atendem os níveis legais de mercúrio propostos para este tipo de pescado. Também é um alimento seguro em relação à exposição ao mercúrio, se consumida a quantidade sugerida no Guia Alimentar para a População Brasileira.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLAHPUR, M.F.; PEERY, S.; KARAMI, O. *et al.* Distribution of metals in the tissues of benthic, *Euryglossa orientalis* and *Cynoglossus arel* and Benthopelagic, *Johnius belangeri*, fish from three estuaries, Persian Gulf. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.89, n.3, p.489-494, 2012.

AMARAL, M.C.L.; REBELO, M.F.; TORRES, J.P.M.; PFEIFFER, W.C. Bioaccumulation and depuration of Zn and Cd in mangrove oysters (*Crassostrea rhizophorae*, Guilding, 1828) transplanted to and from a contaminated tropical coastal lagoon. *Marine Environmental Research*. v.59, n.4, p.277-285, 2005.

ANDRADE, A.M.G.F. *Quantificação de mercúrio em peixes por espectrometria de absorção atômica após amalgamação em ouro*. 2015. nf. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

AQUICULTURA no Brasil. Brasília: SEBRAE, 2015. 76p. (Série estudos mercadológicos).

ATLI, G.; CANLI, M. Response of antioxidant system of freshwater fish *Oreochromis niloticus* to acute and chronic metal (Cd, Cu, Cr, Zn, Fe) exposures. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.73, n.8, p.1884-1889, 2010.

ÁVILA-DA-SILVA, A.O.; CARNEIRO, M.H.; MENDONÇA, J.T. *et al.* Produção pesqueira marinha do Estado de São Paulo no ano 2005. *Série Relatórios Técnicos* / Instituto de Pesca de São Paulo, n.26, 44p., 2007.

AZEVEDO, F. A. *Toxicologia do mercúrio*. São Carlos, [SP]: RiMa. InterTox, 2003. 272p.

BAEYNES, W.; EBINGHAUS, R.; VASILIEV, O. (Eds.). *In global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 553 p. (Nato Asi Series).

BAIRD, C.; CANN, M. *Environmental chemistry*. 5.ed. New York: W.H. Freeman, 2012. 736 p.

BARBIERI, R.C.; OSTRENSKY, A. *Camarões marinhos: reprodução, maturação e ILarvicultura*. Viçosa, MG: Aprenda Fácil Editora, 2001. 225 p.

BARBIERI, R.C.; OSTRENSKY, A. *Camarões marinhos: engorda*. Viçosa, MG: Aprenda Fácil Editora, 2002. 372 p.

BARROS, D.; BARBIERI, E. Análise da ocorrência de metais: Ni, Zn, Cu, Pb e Cd em ostras (*Crassostrea brasiliana*) e sedimentos coletados no Estuário de Cananeia, SP (Brasil). *O Mundo da Saúde*, v.36, n.4, p.635-642, 2012.

BRANCO, J.O. Biologia e pesca do camarão sete-barbas *Xiphopenaues kroyeri* (Heller) (Crustacea, Penaeidae), na Armação do Itapocoroy, Penha, Santa Catarina, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, v.22, n.4, p.1050-1062, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa n.42, de 20 de dezembro de 1999. Programa Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal. *Diário Oficial da União*. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Secretaria de Inspeção de Produto Animal, 1999, p.213-227.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Plano nacional de controle de resíduos e contaminantes PNCRC / animal*. [Brasília]: 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes>> Acesso em: 13 set. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n.42, de 29 de agosto de 2013. Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Brasília, n.33, 30 ago 2013.

BURGER, J. Effect of deep-frying fish on risk from mercury. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, v.66, n.9, p.817–828, 2003.

CARNEIRO, C.S.; MÁRSICO, E.T.; JESUS, E.F.O. *et al.* Trace elements in fish and oysters from Sepetiba bay (Rio de Janeiro – Brazil) determined by Total Reflection X-ray Fluorescence using synchrotron radiation. *Chemistry and Ecology*, v.27 n.1, p.1-8, 2011.

CASARINI, L. M.; HENRIQUES, M.B.; GRAÇA-LOPES, R. *et al.* Chemical and bacteriological evaluation of the water and mussels from Santos bay, São Paulo, Brazil. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v.69, n.3, p.297-303, 2010.

CHEN, C.; AMIRBAHMAN, A.; FISHER, N. *et al.* Methylmercury in marine ecosystems: Spatial patterns and processes of production, bioaccumulation and biomagnification. *Ecohealth*, v.5 n.4, p.399-408, 2008.

CHILDREN'S exposure to mercury compounds. Geneva: WHO, 2010. Disponível em: <[http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44445/1/9789241500456\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44445/1/9789241500456_eng.pdf)>. Acesso em: 29 jan. 2018.

CIZDZIEL, J.; HINNERS, T.; HEITHMAR, E. Determination of total mercury in fish tissues using combustion atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.135, n.1, p.355-370, 2002.

CLARKSON, T.W.; MAGOS, L. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, v.36, n.8, p.609-662, 2006.

CODEX ALIMENTARIUS. Discussion paper on the review of the guideline levels for methylmercury in fish and predatory fish, CX/CF 13/7/16. 2013. Disponível em <[ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/cccf/cccf7/cf07\\_16e.pdf](ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/cccf/cccf7/cf07_16e.pdf)>. Acesso em: 26 abr. 2017.

COSTA, R.C.; FRANSOZO, A.; FREIRE, F.A.M.; CASTILHO, A. L. Abundance and ecological distribution of the "sete-barbas" shrimp *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) (Decapoda: Penaeoidea) in three bays of the Ubatuba region, Southeastern, Brazil. *Gulf and Caribbean Research*, v.19, n.1, p.33-41, 2007.

FERREIRA, J.F.; MAGALHÃES, A.R.M. Cultivo de mexilhões. In: POLI, C.R.; Poli, A.T.B.; ANDREATTA, E.R.; BELTRAME, E. (Orgs.). *Aquicultura: experiências brasileiras*. Florianópolis: Multitarefa, 2004, p.221-250.

FERREIRA, M.S.; MARSICOL, E.T.; CONTE JR., C.A. *et al.* Contaminação por metais traço em mexilhões *Perna perna* da costa brasileira. *Ciência Rural Online*, v.43, n.6, p.1012-1020, 2013.

GONÇALVES, A.A. *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. São Paulo: Editora Atheneu, 2011. 608 p.

GUIA alimentar para população brasileira. Brasília: Ministério da Saúde, 2008. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/guia\\_alimentar\\_populacao\\_brasileira\\_2008.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/guia_alimentar_populacao_brasileira_2008.pdf)> Acesso em: 20 mai. 2018.

GUIDANCE for identifying populations at risk from mercury exposure. Geneva: World Health Organization, Department of Food Safety, Zoonoses and Foodborne Diseases, 2008.

HARRIS, D. C. *Quantitative chemical analysis*. 2 ed. New York: W.H. Freeman, 2011. 828 p.

HAYNES, S.; GRAGG, R.D.; JOHNSON, E. *et al.* E. An evaluation of a reagentless method for the determination of total mercury in aquatic life. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.172, n.1, p.359-374, 2006.

HOUSEROVA, P.; KUBAN, V.; SPURNY, P.; HABARTA, P. Determination of total mercury and mercury species in fish and aquatic ecosystems of Moravian rivers. *Veterinární Medicína*, v.51, n.3, p.101-110, 2006.

HUSS, H.H.; ABABOUC, L.; GRAM, L. *Assessment and management of seafood safety and quality*. Rome: FAO, 2004. 444p. (Fisheries Technical Paper).

JABEEN, G.; JAVED, M.; AZMAT, H. Assessment of heavy metals in the fish collected from the river Ravi, Pakistan. *Pakistan Veterinary Journal*, v.32, n.1, p.107-111, 2012.

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

KÜTTER, V.T.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P.R.M. *et al.* Mercury in freshwater, estuarine and marine fishes from Southern Brazil and its ecological implication. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.159, n.1-4, p.35-42, 2009.

LACERDA, L.D.; MALM, O. Mercury contamination in aquatic ecosystems: an analysis of the critical areas. *Estudos Avançados da Universidade de São Paulo*, v.22, n 63, p.173-190, 2008.

LIBES, S. *Introduction to marine biogeochemistry*. 2.ed. San Diego: Elsevier Science & Technology Books, 2009. 928 p.

LIMA, F.C.; MESQUITA, E.F.M.; ABREU, M.G. Monitoramento histopatológico de mexilhão *Perna perna* da Lagoa de Itaipu, Niterói, RJ. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v.53, n.2, p.203-206, 2001.

MANAHAN, S.E. *Toxicology chemistry*. 2.ed. Michigan: Lewis Publishers, 1992. 520p.

MEETING OF THE JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES (JECFA), 61., 2003, Rome. *Report...* Rome: FAO/WHO, 2003.

MEETING OF THE JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES, 67., 2006, Rome. *Summary and conclusions...* Rome: FAO, 2006. 11p. Disponível em: <[ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/jecfa67\\_final.pdf](ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/jecfa67_final.pdf)> Acesso em: 15 abr. 2017.

MEETING OF THE JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES, 72., 2010, Rome. *Summary and conclusions...* Rome: FAO, 2006. 16p. Disponível em: Disponível em: <[ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/jecfa67\\_final.pdf](ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/jecfa67_final.pdf)> Acesso em: 15 abr. 2017.

MERCURIC chloride (HgCl<sub>2</sub>) (CASRN 7487-94-7). Washington (DC): USEPA, 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0692.htm>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

MERCURY in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. Washington (DC): USEPA, 2007. (Method 7473).

MERCURY levels in commercial fish and shellfish (1990-2012). Silver Spring, MD: FDA, 2017. Disponível em <<https://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm115644.htm>> Acesso em: 09 jan. 2018.

MERT, R.; ALAS, A.; BULUT, S.; ÖZCAN, M.M. Determination of heavy metal contents in some freshwater fishes. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.186, n.11, p.8017–8022, 2014.

MÉTODOS físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020p.

MOISEENKO, T.I.; KUDRYAVTSEA, L.P. Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola region, Russia. *Environmental Pollution*, v.114, n.2, p.285-297, 2011.

MORAES, R.B.C.; PFEIFFER, W.C.; GUIMARÃES, J.R.D. *et al.* Development of sediment toxicity test with tropical penaeid shrimps. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.19, n.7, p.1881-1884, 2000.

NEFF, J.M. *Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water*. Oxford: Elsevier, 2002. 468p.

NOGUEIRA, L.S.P.; PEDRETE, T.A.; NUDI, A.H.; WAGENER, A.L.R. Uso de ferramentas químicas e biológicas na avaliação de ambientes contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). *Revista Brasileira de Iniciação Científica*, v.4, n.9, p.133-150, 2017.



OSTRENSKY, A.; BORGHETTI, J.R.; SOTO, D. *Aquicultura no Brasil: o desafio é crescer*. Brasília: Secretaria Especial de Aquicultura e Pesca da Presidência da República, 2008.

OUÉDRAOGO, O.; AMYOT, M. Effects of various cooking methods and food components on bioaccessibility of mercury from fish. *Environmental Research*, v.111, n.8, p.1064-1069, 2011.

PEREIRA, C.D.S. *Utilização de biomarcadores como indicadores de efeito e exposição a contaminantes em mexilhões da espécie Perna perna (Linnaeus, 1758) provenientes do Canal de São Sebastião, SP*. 2003. nf. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

PEREIRA, P.; PABLO, H.; PACHECO, M. The relevance of temporal and organ specific factors on metals accumulation and biochemical effects in feral fish (*Liza aurata*) under a moderate contamination scenario. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.73, n.5, p.805-816, 2010.

PERELLO, G.; MARTI-CID, R.; LLOBET, J.M.; DOMINGO, J.L. Effects of various cooking processes on the concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in foods. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, v.56, n.23, p.11262–11269, 2008.

PESQUISA da pecuária municipal – PPM. Rio de Janeiro: IBGE, 2016. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9107-producao-da-pecuaria-municipal.html>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

PESQUISA da pecuária municipal – PPM. Rio de Janeiro: IBGE, 2013. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9107-producao-da-pecuaria-municipal.html>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

PESQUISA de orçamentos familiares 2008-2009: análise do consumo alimentar pessoal no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

PYLE, G.G.; RAJOTTE, J.W.; COUTURE, P. Effects of industrial metals on wild fish populations along a metal contamination gradient. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.61, n.3, p.287-312, 2005.

RAND, G.M. (Ed.) *Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental, fate and risk assessment*. 2.ed. Washington DC: CRC Press, 1995. p.3-67.

RESGALLA, C.; WEBER, L.I.; CONCEIÇÃO, M.B. *O mexilhão Perna perna (L.): biologia, ecologia e aplicações*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008. 324p.

RIOS, E. *Seashells of Brasil*. Rio Grande: Editora da FURG, 1994. 492p.

ROCHA, I.P. *Carcinicultura marinha: realidade mundial e desafios confrontados no Brasil*. Natal, RN: ABCC, 2017. Disponível em: <<http://abccam.com.br/wp-content/uploads/2017/11/ITAMAR1.pdf>>. Acesso em: 15 mai 2018.

RODRIGUES, J.L.; TORRES, D.P.; SOUZA, V.C. *et al.* Determination of total and inorganic Mercury in whole blood by cold vapor inductively coupled plasma mass spectrometry (CV ICP-MS) with alkaline sample preparation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.24, n.10, p.1414-1420, 2009.

SAMPAIO, I. B. M. *Estatística aplicada à experimentação animal*. Belo Horizonte: FEPMVZ, 2015. 265p.

SANTOS, D.B.; BARBIERI, E.; BONDIOLI, A.C.V.; MELO, C.B. Effects of lead in white shrimp (*Litopenaeus schmitti*) metabolism regarding salinity. *O Mundo da Saúde*, v.38, n.1, p.16-23, 2014.

SHAH, A.Q.; KAZI, T.G.; ARAIN, M.B. *et al.* Optimization of ultrasonic assisted acid extraction of mercury in fish muscles tissues using multivariate strategy. *Journal of AOAC International*, v.92, n.5, p.1580-1586, 2009.

SOUZA, R. C. C. L.; SILVA, E. P.; FERNANDES, F. C. Sambaqui: Baú de preciosas informações. *Ciência Hoje*, v.36, n.214, p.72-74, 2005.

SOUZA, R.C.C.L.; FERNANDES, F.C.; SILVA, E.P. Distribuição atual do mexilhão *Perna perna* no mundo: um caso recente de bioinvasão. In: SILVA, J.S.V.; SOUZA, R.C.C.L. (Orgs.). *Água de lastro e bioinvasão*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. Cap. 12, p.157-172.

STATE of world fisheries and aquaculture: opportunities and challenges. Rome: FAO, 2016. 243p. Disponível em: <<http://www.fao.org/fishery/statistics/en>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

SUPLICY, F.M.; SCHMITT, J.F.; MOLTSCHANIWSKYJ, N.A.; FERREIRA, J.F. Modeling of filter-feeding behavior in brown mussel, *Perna perna* (L.) exposed to natural variations in Santa Catarina, Brazil. *Journal of Shellfish Research*, v.22, n.1, p.125-134, 2003.

TORRES, D.; MARTINS-TEIXEIRA, M.; SILVA, E.; QUEIROZ, H. Method development for control determination of mercury in seafood by solid direct analysis thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry (TDA AAS). *Food Additives & Contaminants: Part A*, v.29, n.4, p.625-632, 2012.

TOXICOLOGICAL profile for mercury. Atlanta, GA: ATSDR / Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1999.

WANG, W.X.; RAINBOW, P.S. Comparative approaches to understand metal bioaccumulation in aquatic animals. *Comparative Biochemistry and Physiology*, v.148, n.4, p.315-323, 2008.