

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
FACULDADE DE VETERINÁRIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM HIGIENE VETERINÁRIA  
E PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO DE PRODUTOS DE  
ORIGEM ANIMAL**

**CAMILA VALENTE ALVA**

**CONCENTRAÇÃO MERCURIAL E ESTIMATIVA DO RISCO  
À SAÚDE HUMANA DECORRENTE DO CONSUMO DE PESCADO**

**UNIVERSIDADE  
FEDERAL  
FLUMINENSE**

**NITERÓI  
2016**

**CAMILA VALENTE ALVA**

**CONCENTRAÇÃO MERCURIAL E ESTIMATIVA DORISCO À SAÚDE  
HUMANA DECORRENTE DO CONSUMO DE PESCADO**

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

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Micheli da Silva Ferreira Ascoli

Coorientadores:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Teixeira Mársico

Dr<sup>a</sup>. Roberta de Oliveira Resende Ribeiro

Niterói, RJ  
2016

**CAMILA VALENTE ALVA**

**CONCENTRAÇÃO MERCURIAL E ESTIMATIVA DORISCO À SAÚDE  
HUMANA DECORRENTE DO CONSUMO DE PESCADO**

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

Aprovada em

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.Micheli da Silva Ferreira Ascoli – Orientadora - UFF

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.Eliane Teixeira Mársico - UFF

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.Carla da Silva Carneiro - UFRJ

---

Dr<sup>a</sup>. Roberta de Oliveira Resende Ribeiro - UFF

**Niterói, RJ  
2016**

Aos meus pais, irmãos, tia e avó por sempre acreditarem em mim e nunca medirem esforços para que meus objetivos fossem alcançados.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por serem os melhores do mundo! Por terem incentivado o meu senso de questionamento e curiosidade, mais do que pelas coisas e, sim, da vida! De vocês levo o gosto do novo e a estar sempre em busca do nosso melhor. Obrigada por sempre me apoiarem mesmo discordando.

À minha tia, minha segunda mãe, por sempre ter me dado tudo. Você me deu possibilidades quando era a matéria que impedia. De você levo a força de lutar e correr atrás do que se quer.

À minha velhinha, por todo amor e me ensinar sobre energia positiva e alegria de se viver.

Aos meus irmãos, por terem me premeditado a vida como ela é e terem me tornado uma pessoa mais forte. Com certeza vocês são responsáveis por boa parte do que sou hoje.

Aos meus primos, pela doce infância e pela parceria que ainda temos.

À Tia Flávia e toda família Sperry que cuidaram de mim como se eu fosse uma filha.

À Laís, por ser meu encontro de alma e dividir essa existência comigo.

Ao Alemão, por ser meu irmão e me ensinar que amizade às vezes foge a dicionários.

À Isnardi, por me mostrar que amigo é aquele que tem disposição de vir lá de longe só pra se ver um pouquinho que seja!

À Marcella, por ter ser minha irmã e dividir os inúmeros segundos de vida comigo!

À Lalá, por me mostrar que amizade não respeita quilometragem e significa não mudar em nada quando nos vemos.

À Pixixa, amiga roubada, por ser minha amiga e eterna terapeuta.

À Rob, por me mostrar o que é força de vontade para se conseguir o que quer. Obrigada por ser o presente que a vida me deu com tanta doçura.

À minha orientadora, Micheli Ferreira, por todo apoio e dedicação na nossa primeira jornada. Obrigada pela paciência, parceria e por todos os ensinamentos.

À minha coorientadora Eliane Mársico, pelo carinho, atenção e todos os ensinamentos ao longo desse período.

À minha coorientadora Roberta Ribeiro, pela amizade e por nunca medir esforços quando precisei. Obrigada por ter acreditado e investido em mim.

À professora Carla Carneiro pela atenção e carinho investidos em mim e no nosso trabalho.

À Julia Simões pelos conselhos e colaboração sempre. Obrigada por me ajudar e tentar acalmar nessa reta final.

Aos secretários e membros do Programa de Pós-graduação em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem animal, sempre atenciosos e prestativos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro oferecido em forma de bolsa de Mestrado.

Vou mostrando como sou  
E vou sendo como posso,  
Jogando meu corpo no mundo,  
Andando por todos os cantos  
E pela lei natural dos encontros  
Eu deixo e recebo um tanto  
(Luiz Galvão e Moraes Moreira)

## RESUMO

Os peixes representam uma fonte importante de proteínas, vitaminas e principalmente de gordura poli-insaturadas, sendo recomendada por profissionais da saúde para uma dieta saudável. Porém essa matriz alimentar pode acumular elementos traços capazes de causar efeitos adversos à saúde humana. O mercúrio é um importante contaminante das águas doces e marinhas devido a fontes naturais, como a presença no solo e erupções vulcânicas, e fontes antropogênicas, como garimpo de ouro e processos industriais. Nas águas, a sua forma orgânica, de metil-mercúrio, se acumula nos animais ao longo da cadeia trófica. Devido à capacidade de bioacumulação e bioamplificação do metal, espera-se que representantes da biota aquática que ocupem o topo da cadeia alimentar apresentem maiores quantidades deste contaminante. O ser humano no topo da cadeia alimentar merece destaque com relação ao risco de intoxicação ao mercúrio visto que o pescado representa a principal fonte de contaminação ao homem que não possui exposição ocupacional. Objetivou-se nesse trabalho verificar a concentração de mercúrio em algumas espécies de peixes dando base para uma estimativa de risco de acordo com a região estudada. No primeiro experimento (Artigo 1) objetivou-se avaliar a concentração mercurial em espécies de peixes com expressivo valor comercial consumidos na região norte do Brasil. Os peixes apresentaram teor abaixo do preconizado pela legislação vigente, porém em 75% dos casos foi observado risco à saúde da população devido ao alto consumo nessa região, que tem o pescado como a base da sua alimentação. No segundo experimento (Artigo 2) foram coletadas 69 latas de atum enlatado de marcas distintas comercializadas na cidade do Rio de Janeiro e analisadas quanto ao teor mercurial. Os teores de mercúrio variaram entre 0.071 e 0.588  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , sendo observado em uma lata um valor de 1.060  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , acima, portanto, da legislação. Considerando fatores que tangem a estimativa de risco, conclui-se que o consumo regular deste produto não representa riscos à população.

**Palavra-chave:** mercúrio, análise de risco, Amazônia, atum enlatado, segurança alimenta



## ABSTRACT

Fish are an important source of protein, vitamins and especially polyunsaturated fat acids and is recommended by professionals for a healthy diet. However this food matrix can accumulate trace elements capable of causing adverse effects to human health. Mercury is a major contaminant of fresh and marine waters from natural sources, such as the presence in the soil and volcanic eruptions and anthropogenic sources, such as gold mining and industrial processes. In the water, its organic form, methyl mercury accumulates in animals along the food chain. Because of the ability of bioaccumulation and biomagnification, it is expected that fish on top of the food chain present greater amounts of this contaminant. The human being at the top of the food web should be concern with mercury poisoning risk because the fish is the main source of contamination to the people with no occupational exposure. This said, the aimed of this work is to verify the concentration of mercury in some fish species providing bases for a risk assessment according to the study area. In the first experiment (Article 1) aimed to evaluate the mercury concentration in fish species with significant commercial value consumed in the North of Brazil. All fish showed lower content than legislation, but in 75% of cases was observed risk to public health due to the high consumption in this region, which has the fish as the principal protein source. In the second experiment (Article 2) were collected 69 canned tuna cans of different brands sold in the city of Rio de Janeiro and analyzed for mercury content. Mercury levels varied between 0.071 to 0.588  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (0.215 SD) and could be observed in a single can a value of 1.060  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , higher than legislation. Considering factors that concern the estimation of risk, it is concluded that regular consumption of this product does not poses risk to the population.

**Keyword:** mercury, risk analyzes, Amazon, canned tuna, food safety

## SUMÁRIO

**RESUMO, p.6**

**ABSTRACT, p.7**

**LISTA DE ILUSTRAÇÕES, p.10**

**LISTA DE TABELAS, p.11**

**1 INTRODUÇÃO, p.12**

**2 REVISÃO DE LITERATURA, p.14**

2.1 O Mercúrio, p.14

2.1.1 **Características químicas do mercúrio, p.14**

2.1.2 **Fontes e uso do mercúrio, p.15**

2.1.3 **Ciclo do mercúrio e interação com o pescado, p.16**

2.2 Mercúrio e a saúde humana, p.17

2.3 Amazônia, p.19

2.3.1 **Localização, p.19**

2.3.2 **Garimpo do ouro como fonte de mercúrio na região, p.19**

2.3.3 **Importância do pescado na região, p.21**

2.4 Ecologia dos peixes estudados, p.22

2.4.1 *Pinirampus pinirampu*, p.22

2.4.2 *Hypophthalmus* spp., p.22

2.4.3 *Macrodon ancylodon*, p.23

2.4.4 *Schizodon fasciatus*, p.23

2.4.5 *Brachyplatystoma vaillantii* p.23

2.4.6 *Zungaro zungaro*, p.23

2.4.7 *Plagioscion squamosissimus*,p.24

2.4.8 *Phractocephalus hemiliopterus*,p.24

2.4.9 *Pimelodus* spp., p.24

2.4.10 *Semaprochilodus insignis*, p.25

2.4.11 *Pristis pectinata*, p.25

2.4.12 *Brachyplatystoma rousseauxii*, p.25

2.5 Atum, p.26

2.5.1 *Thunnus* spp., p.26

**2.5.2 Atum enlatado, p.26**

2.6 REGULAMENTAÇÕES E RECOMENDAÇÕES SOBRE MERCÚRIO, p.28

2.7 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA, p.29

2.8 INGESTÃO SEMANAL TOLERÁVEL (PROVISIONAL TOLARABLE WEEKLY INTAKE - PTWI), p.31

**3 DESENVOLVIMENTO, p.32**

3.1 ARTIGO 1, p.32

3.2 ARTIGO 2, p.46

**4 CONSIDERAÇÕES FINAIS, p.58**

**5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p.59**

**6 ANEXOS, p.69**

6.1 COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO 1, p.69

6.2 COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO 2, p.69

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fluxograma de processamento de atum na indústria, p. 27

## LISTA DE TABELAS

### 1º Artigo

Tabela 1 - Parameters for measurement of Hg in animal tissues by DMA-80™

Tabela 2 - Results of THg content ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) in certified reference materials (n = 3)

Tabela 3 - Number of species (n), mean values (+ standard deviation) of THg concentration in muscle (w.w) and trophic level of fishes from Amazon Basin

Tabela 4 - Mean THg concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) for each species and HI for consumption of 25 g/day (average national consumption) and 340 g/day (Amazon consumption)

### 2º Artigo

Tabela 1 - Comparison of minimum and maximum content of mercury concentration (in  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) in canned tuna from different sites

Tabela 2 - Total Hg concentrations (Mean  $\pm$  SD) in  $\mu\text{g.g}^{-1}$  on a wet weight basis in canned tuna of different brands marketed Southeast, Brazil

Tabela 3 - HgT concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) and Estimated weekly intake (EWI)

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de pescado no mundo vem demonstrando crescimento expressivo ao longo dos últimos anos e, no ranking dos países com maior produção aquícola, o Brasil contribui com menos de 1% da produção, demonstrando, entretanto, um crescimento de 35% em menos de uma década (MPA, 2014). O país possui condições favoráveis para incrementar a produção haja vista os dados que demonstram que de 2010 para 2011 houve 13,2% de aumento (MPA, 2011). Segundo a FAO, do ano 2000 até 2009, o consumo de peixe *per capita* aumentou cerca de 30% no Brasil, enquanto o de carne bovina cresceu 10% (BRASIL, 2013).

O Brasil produz aproximadamente 2 milhões de toneladas de pescado, sendo 40% representados pela aquicultura. A atividade gera um PIB pesqueiro de R\$ 5 bilhões. O país possui condições extremamente favoráveis para a expansão da aquicultura com uma costa marítima de 8,5 mil quilômetros e 8,2 bilhões de metros cúbicos de água em rios, lagos, açudes e represas. O país é um dos poucos com condições de atender a crescente demanda mundial baseando-se principalmente na aquicultura como forma de expansão e proteção ao meio ambiente. O Ministério da Pesca e Aquicultura vem apresentando estratégias para que essa meta se torne realidade e atenda a crescente demanda do consumidor.

A procura dos brasileiros por pescado tem aumentado nos últimos anos, com elevação do consumo de de 6,46 kg/hab/ano para 10,75 kg/hab/ano nos últimos 10 anos (MPA, 2015). Considerando a região Norte, com a maior média de consumo entre as regiões do país, observa-se um consumo de 38 kg/hab/ano, enquanto no sudeste essa média fica em torno de quase 6 kg/hab/ano (IBGE, 2010). O crescimento no consumo se deve ao aumento do poder aquisitivo dos brasileiros e da busca por alimentos saudáveis.

Considerando fatores como o crescimento supramencionado e o aumento da demanda por pescado tanto em nível mundial como nacional, é prudente aumentar a preocupação em relação a possíveis contaminantes presentes no pescado, uma vez que representam a principal fonte contaminação humana por mercúrio devido à característica bioacumulativa do metal e da presença deste como contaminante em ambientes aquáticos (WHO, 1976; PINHEIRO et al., 2000; RUELAS-INZUNZA et al.,

2011). Desde o início da década de 70 o Brasil se preocupa com questões relacionadas ao mercúrio (MMA, 2013). Em 1971, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2014) estabeleceu limites residuais do metal para alguns alimentos. Atualmente, a legislação brasileira aceita uma concentração de  $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$  de Hg para peixes não predadores e  $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$  para peixes predadores (BRASIL, 2014).

Diante da importância da contaminação mercurial na saúde coletiva e da necessidade de pesquisa e monitoramento, objetivou-se nesse estudo investigar a concentração de mercúrio total (HgT) em exemplares de peixes de expressivo consumo na região Norte do Brasil e, em uma segunda etapa, em amostras de atum enlatado de marcas diversas comercializados na cidade do Rio de Janeiro, a fim de desenvolver uma estimativa do risco à saúde humana referente a cada região, uma vez que, o valor de concentração de Hg no pescado não considera fatores diretos de determinada população como peso e consumo.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 O MERCÚRIO

O mercúrio (Hg) é conhecido e utilizado pelo homem desde a antiguidade. Foi usado tanto como elixir da vida, na China antiga como em tratamentos de pele, úlceras e outras diversas doenças como sífilis, a partir do século XVI (ACPO, 2006). Foi amplamente utilizado por alquimistas que, na Idade Média, tentavam transformar o chumbo em ouro. Na indústria, foi usado em processos de preparação do feltro, em fábricas de chapéu e no século XVII já se observavam pessoas doentes relacionados à extensa jornada de trabalho nas minas de ouro. Ainda hoje é usado no garimpo do ouro, amálgamas dentárias, lâmpadas e processos industriais. Sintomas relacionados ao seu uso aparecem relatados por Hipócrates em 370 a.C. e por Jean Fernel em 1557, que descrevia, inclusive, sinais de intoxicação. Entretanto, até o século XX o mercúriocromo continuou sendo usado como antisséptico (ACPO, 2006).

Os sinais de que o mercúrio era responsável por processos de intoxicação tornaram-se evidentes na metade do século XX, após o acidente ocorrido na Baía de Minamata no Japão. A indústria responsável produzia, em 1930, acetaldeído e compostos derivados do ácido acético e utilizava sulfato de mercúrio como catalisador em sua produção. Durante o processo, parte do Hg metilado e descartado na baía de Minamata em altas quantidades. Desta forma, a água de despejo contendo o mercúrio orgânico era lançada na baía que contaminava os peixes, a base da dieta dessa população. Entretanto, devido à forma “silenciosa” da contaminação, somente anos depois começaram a surgir os primeiros sintomas do que ficou conhecido como Doença de Minamata.

#### 2.1.1 Características químicas do mercúrio

O mercúrio é um metal traço, não essencial e altamente tóxico. É o único metal que em condições normais de temperatura e pressão, apresenta-se líquido, de coloração prateada, possui elevada densidade, alta volatilidade e é o único elemento que se apresenta no estado monoatômico (WHO, 1976). Seu símbolo – Hg vem de



sua nomenclatura “*hydragyrum*”, que significa prata líquida. O Hg é um metal pesado situado no Grupo II-B da Tabela Periódica. Metais pesados são definidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1992) como metais que podem ser precipitados por gás sulfídrico em soluções ácidas, como o chumbo, níquel, prata, ouro, mercúrio, cromo, bismuto, zinco, ferro, cobre, antimônio e estanho.

O mercúrio existe em diversas formas na atmosfera. Principalmente como mercúrio elementar gasoso ( $\text{Hg}^0$ ), sua forma mais abundante e praticamente insolúvel em água, capaz de ser transportado por longas distâncias (POISSANT et al., 2002; WANG et al., 2014). Também em diferentes estados de oxidação como o íon mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e o íon mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Nos compostos organometálicos, o  $\text{Hg}^{2+}$  apresenta-se ligado a um ou dois átomos de carbono, por meio de ligação covalente, formando substâncias quimicamente muito estáveis e tóxicas. Estes são mais tóxicos devido à estabilidade, lipossolubilidade e a capacidade de retenção no tecido, em especial no sistema nervoso central (RAMIREZ et al., 1987; LIU et al., 2013). Merece destaque o metil-mercúrio (MeHg) pois representa a principal forma de exposição não ocupacional ao homem (HACON e AZEVEDO, 2006).

### 2.1.2 Fontes e uso do mercúrio

O Hg é encontrado naturalmente em todos os compartimentos ambientais do mundo (geosfera, hidrosfera e biosfera). A quantidade de Hg existente no planeta é a mesma desde sua formação (PIRRONE et al., 2001) e a fonte natural mais importante é o intemperismo químico das rochas, mobilização por processos tectônicos e vulcânicos e combustão natural (ANDRADE; BUENO, 1989).

Sua forma mineral mais abundante é o cinábrio, presente principalmente no leste europeu, Espanha, México e Argélia. O Brasil não possui reservas de mercúrio e não existem dados de produção (ACPO, 2006). Seus principais depósitos são encontrados em regiões associadas a zonas de atividade tectônica, encontrado em maior abundância em rochas magmáticas intrusivas, em locais de vulcanismo (FITZGERALD; LAMBORG, 2003).

Embora a utilização do Hg pelo homem date de antes de Cristo, seu uso antrópico é relativamente recente, iniciado na expansão da mineração na América

espanhola nos séculos XVI e XVII e no século XIX com a revolução industrial (LACERDA; SALOMONS, 1998). As indústrias brasileiras deixam resíduos de Hg oriundos de produtos eletro-eletrônicos e efluentes de indústrias químicas, principalmente na região Sudeste. Na região Sul, encontram-se as usinas termelétricas a carvão, liberando principalmente Hg na forma de vapor. Nas regiões Norte e Centro-oeste encontram-se as importantes fontes de garimpo de ouro, responsável pela maior deposição de Hg no ambiente nacional (MMA, 2013).

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, o uso de Hg encontra-se de maneira não uniforme no país e não há um sistema unificado que forneça dados de comercialização e uso do metal. Entretanto, as diferentes leis estaduais, municipais, e portarias ministeriais, contribuem para diminuir consideravelmente as emissões de Hg no Brasil (MMA, 2013).

### **2.1.3 Ciclo do mercúrio e interação com o pescado**

Os processos naturais e antrópicos podem redistribuir o Hg no ambiente e essa redistribuição é auxiliada pela elevada pressão de vapor, propriedade que propicia que esse metal possa estar em fase gasosa na atmosfera. Mesmo na forma elementar ( $\text{Hg}^0$ ) o Hg pode ser oxidado na presença de ozônio e ser carregado para a superfície pela precipitação seca e úmida (KIM et al., 2005; LINDBERG et al., 2007).

O Hg inorgânico depositado nos solos e rios pode ser convertido a metilmercúrio pelo processo de metilação realizado por bactérias, que tentam eliminar o Hg, tóxico às mesmas, transformando-o em MeHg que, por ser lipossolúvel, é facilmente eliminado. A metilação é favorecida em ambientes anóxicos ou subóxicos, levemente ácidos, com concentração elevada de matéria orgânica e atividade biológica intensa (LACERDA; MALM, 2008). O MeHg, por ser lipossolúvel, é bem absorvido pelas membranas biológicas em geral, incorporado a quase todas as espécies aquáticas, via cadeia alimentar, incluindo o desde o plâncton, primeiro elo da cadeia alimentar a incorporar o organometal diretamente da água, até os peixes carnívoros, ao topo da cadeia alimentar (LIU et al., 2013).

O processo de bioacumulação ocorre quando peixes menores se alimentam de algas e substratos contaminados ou quando esses peixes menores são ingeridos por peixes maiores e assim sucessivamente. Devido à propriedade do MeHg formar

fortes complexos com radicais sulfidríla (SH-) e possuir baixa taxa de eliminação em relação à taxa de absorção ao longo da cadeia ocorre o processo de biomagnificação, que resulta em maior concentração quanto mais elevado for o nível na cadeia trófica. Assim, maiores concentrações de Hg são esperadas nos tecidos musculares de peixes carnívoros e de animais no topo da cadeia trófica do mesmo modo que em animais maiores e que vivem por mais tempo (WASSERMAN et al., 2001; LIU et al., 2013).

## 2.2 MERCÚRIO E A SAÚDE HUMANA

O organismo humano apresenta três vias de absorção do mercúrio: a digestiva, principalmente decorrente do Hg orgânico; a pulmonar e a dérmica, decorrentes dos vapores de mercúrio, mais relacionado à exposição ocupacional (WHO, 2003).

Por ser incolor e inodoro, não há evidências de risco por parte da população exposta. Devido à elevada difusão e lipossolubilidade, cerca de 80% do Hg<sup>0</sup> é absorvido pelos pulmões e atinge a corrente sanguínea, penetrando rapidamente células e tecidos. Nas hemácias, o Hg é oxidado em compostos orgânicos (HACON; AZEVEDO, 2006). Populações cronicamente expostas apresentam, inicialmente, sintomas gerais como fraqueza muscular, perda de peso e dores generalizadas. Os sinais e sintomas gastrointestinais são variados incluindo desde sensação de gosto metálico, gengivite, amolecimento e queda dos dentes, disfagia até hemorragia digestiva e hepatomegalia (HACON; AZEVEDO, 2006). Medrado-Faria (2003) descreve a Síndrome do Eretismo que, além dos sintomas clássicos, inclui irritabilidade, ansiedade, alteração da sociabilidade, depressão e cansaço, que são compatíveis com a inibição da enzima monoamino-oxidase, o que resulta no acúmulo de serotonina no organismo, ligada a distúrbios neuropsíquicos.

Entretanto, a principal via de exposição humana não ocupacional ao mercúrio é através da ingestão de peixes e outros organismos aquáticos contaminados (WHO, 1976; LACERDA;MALM, 2008; FAIAL et al., 2015). O MeHg é tóxico, altamente estável nos tecidos e de difícil eliminação (CRESPO-LOPEZ et al., 2005). Devido à lipossolubilidade, possui fácil penetração nas membranas biológicas como

a mucosa intestinal, onde possivelmente 95% da dose é absorvida do intestino para corrente sanguínea (MMA, 2013). No organismo, o MeHg se liga aos grupos sulfidrilas existentes nas proteínas, abundantes no sistema nervoso central, se convertendo rapidamente em um complexo proteico e, assim, mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais (CLARKSON, 2013). O efeito tóxico advém da capacidade de se ligar a proteínas e, desta forma, bloquear atividades enzimáticas. O sistema nervoso central (SNC) é o principal órgão-alvo da intoxicação mercurial, especialmente pelos danos observados (CARDOSO et al., 2001; CRESPO-LOPEZ et al., 2005).

As maiores quantidades de mercúrio orgânico ingeridas ficam armazenadas no fígado e no cérebro. No SNC afeta áreas específicas como cérebro, cerebelo e lobos temporais, causando perda neuronal e celular (CLARKSON, 2013). No SNC em desenvolvimento, altamente sensível a neurotoxicidade, ocorre pela desorganização da citoarquitetura do córtex cerebral e perda de células granulares (VETTORI et al.; 2003). Este composto atravessa membranas biológicas, tais como barreira hematoencefálica e placentária e, por esse motivo, causam graves efeitos neurológicos e teratogênicos (ZAHIR et al., 2005). Além disso, crianças mais novas possuem maiores riscos que adultos, pois possuem baixa capacidade fisiológica de evitar acumulação de metais pesados, além da imatura detoxificação e da acumulação no SNC ainda em formação (WHO, 1996). Os fetos são ainda mais vulneráveis devido ao processo de desenvolvimento do cérebro, com a divisão celular e a diferenciação serem interrompidos pela ligação do Hg a grupos tiol, principal proteína componente dos microtúbulos neuronais (ZAHIR et al., 2005).

Quanto à sintomatologia da infecção aguda, esta se manifesta por vômitos, gosto metálico, inflamações intestinais e diarreias, podendo inclusive levar o paciente a óbito (PIRES et al., 1988). Na intoxicação crônica, são observadas ataxia, disartria, parestesia, perda de audição, entre outros. Teores de mercúrio abaixo do estabelecido por agências internacionais também vêm sendo associadas a alterações à saúde humana (ZAHIR et al., 2005). Zahir et al. (2005), destacam que mesmo em pequenas quantidades, o metal causa efeitos adversos aos sistemas incluindo o renal, imune, reprodutor, cardiovascular sendo até mesmo relacionado a doenças como Alzheimer, Parkinson e câncer.

## 2.3 AMAZÔNIA

### 2.3.1 Localização

A Amazônia possui uma área de aproximadamente 5,5 milhões de km<sup>2</sup> e representa mais da metade das florestas tropicais do mundo, distribuindo-se por nove países, sendo 60% localizada na Região Norte do Brasil, e o restante (40%), distribuída entre a Bolívia, Colômbia, Equador, Guiana, Guiana Francesa, Peru, Suriname e Venezuela (IBGE, 2004).

A Região Hidrográfica Amazônica é constituída pela bacia hidrográfica do rio Amazonas situada no território nacional, pelas bacias hidrográficas dos rios existentes na Ilha de Marajó, além das bacias hidrográficas dos rios situados no Estado do Amapá que deságuam no Atlântico Norte, perfazendo um total de aproximadamente 3 milhões de km<sup>2</sup>. A bacia hidrográfica do rio Amazonas é constituída pela mais extensa rede hidrográfica do globo terrestre (FILIZOLA et al., 2002).

É de suma importância para o desenvolvimento do país, tanto pelo aspecto do turismo e da pesca, quanto pelo aspecto do desenvolvimento industrial, que vem apresentando significativa elevação, sobretudo após a construção da Zona Franca de Manaus no ano de 1967 (SEMADS, 2001). Desde meados dos anos 80, com a descoberta de jazidas de ouro, esta região vem sendo alvo de atividades extrativas. Considerada uma das maiores províncias minerais de todo o planeta, é degradada através da poluição e contaminação os recursos hídricos, além da construção e reforma de portos e de um acelerado crescimento industrial e populacional nas imediações (PASSOS; MERGLER, 2008).

### 2.3.2 Garimpo do ouro como fonte de mercúrio na região

O garimpo no Brasil tem origem no século XVIII com a descoberta de jazidas no centro do país. Nesta época o Hg era usado em toda a América do Sul pelos colonizadores espanhóis para a recuperação da prata e do ouro no processo de amalgamação. A amalgamação consiste em ligar o Hg ao ouro ou a prata,

separando-os das impurezas contidas nos minérios. Esse processo é usado principalmente por pequenos garimpos e é responsável pela liberação do Hg no ambiente aquático. Apenas no Brasil colonial estima-se a liberação de 400 toneladas de Hg a área central do país (LACERDA, 1995).

O Brasil foi o primeiro país da América do Sul em produção de ouro, com uma média de 100 a 200 toneladas por ano com cerca de 90% do ouro advindo de garimpos ou minas informais. Essa estimativa é aproximada, pois grande parte da mercadoria era vendida para o mercado paralelo. Além do que, os pequenos garimpeiros nem sempre eram formalizados e a importação de mercúrio não era devidamente registrada (ACPO, 2006).

Na década de 80, em consequência das dificuldades socioeconômicas de países em desenvolvimento associado à pobreza, ao desemprego e ao aumento dos preços internacionais do ouro, houve amplo aumento da extração do minério em quase todos os países da bacia Amazônica. Como resultado, grandes quantidades de Hg foram lançadas nos principais rios e na atmosfera do ecossistema amazônico (LACERDA; SALOMONS, 1998). A emissão anual de Hg para o ambiente da bacia da Amazônia, proveniente desta atividade, na década de 1980, pode ter alcançado cerca de 200 toneladas, sendo o Brasil, a Bolívia, a Venezuela, a Guiana e a Colômbia os maiores emissores (LACERDA, 1997).

Após o ano de 1998, o garimpo de ouro decresceu ou mesmo desapareceu na maior parte das áreas garimpeiras. Entretanto, concentrações elevadas de mercúrio continuam sendo medidas em peixes e na população humana consumidora, sugerindo uma extensa remobilização do mercúrio depositado nos ecossistemas da região (BASTOS et al., 2015).

Além dos passivos ambientais deixados pelas atividades garimpeiras, as altas concentrações de mercúrio encontrado no ecossistema amazônico, devem ser atribuídas à presença de solos com concentrações relativamente elevadas de mercúrio de origem natural, ao transporte atmosférico e ao desmatamento (PASSOS; MERGLER, 2008). A erosão e lixiviação do mercúrio presente nos solos e a sua remissão para a atmosfera mantêm elevadas concentrações no ecossistema amazônico, mesmo após a diminuição do garimpo de ouro (ALMEIDA et al., 2005). Outro fator que também favorece a mobilização do mercúrio e possivelmente a produção de metilmercúrio na Amazônia é a formação de grande lagos para geração

de energia hidroelétrica, via de regra resultando na inundação de extensas áreas florestadas (PALERMO et al, 2004). A inundação das áreas carrega e acumula matéria orgânica nos lagos, o que favorece o aumento do número de bactérias. Ao revolver o solo e o sedimento, o Hg é ressuspensionado e encontra ambiente favorável à metilação (BASTOS et al., 2015).

### 2.3.3 Importância do pescado na região

Apesar dos impactos ambientais que vem suportando, esta região serve de criação para várias espécies de peixes e outros organismos aquáticos, sendo, a atividade pesqueira um importante suporte econômico e social para a região (MOLISANI et al., 2007). Diversas modalidades de pesca coexistem na bacia amazônica, destacando-se a pescaria comercial multiespecífica, destinada ao abastecimento de centros urbanos, a pescaria monoespecífica voltada à exportação e dirigida principalmente à captura de bagres e uma pescaria predominantemente de subsistência praticada por grupos familiares ou pequenas comunidades que buscam a sobrevivência física. O elevado consumo de pescado nessa região fornece uma ideia da importância social dessas pescarias, que podem representar até 60% de todo o pescado capturado anualmente.

O Estado do Amazonas tem uma produção de pescado das mais variadas espécies e destina-se basicamente ao autoconsumo. Em 2010, assim como nos anos de 2008 e 2009, foi considerado o maior produtor de pescado de água doce do Brasil com 70 mil toneladas, perfazendo um total de 28,5% do total capturado no país, seguido pelos estados do Pará (50.949 t) e do Maranhão (22.944 t). Além de ser o maior produtor, o estado do Amazonas é o maior consumidor de pescado do Brasil, segundo a tabela de aquisição domiciliar do IBGE, com uma média de 38 kg/*per capita*/ ano, seguido do Pará, com 18,69 kg e Amapá com 15,31 kg (IBGE, 2010). Enquanto o consumo nessa região é altíssimo, a média aparente de consumo do brasileiro, segundo o Ministério da Pesca (2013) 17,3 kg de pescado/*per capita*/ano.

## 2.4 ECOLOGIA DOS PEIXES ESTUDADOS

Sabe-se que a população amazônica é a principal consumidora de pescado do Brasil. Segundo o IBGE o consumo aparente no ano de 2010 foi de 38 kg/hab/ano. Porém, esse dado não considera a pesca de subsistência altamente praticada pela população ribeirinha dessa região. Costa et al. (2010) citam o consumo de 183 kg/hab/ano enquanto Frery et al. (2001) descrevem 124 kg/hab/ano na região da Amazônia da Guiana Francesa. Estimam-se ao menos sete refeições por semana na região do rio Tapajós (PASSOS; MERGLER, 2008). A disponibilidade e o tipo de peixe, tanto para consumo próprio quanto para venda nos mercados da região, dependem do nível das águas (MALM et al., 2010).

### 2.4.1 *Pinirampus pinirampu*

[Spix e Agassiz, 1829]. Pertencente à ordem dos Siluriformes, são popularmente conhecidos como barbado. Seu nome se deve às grandes nadadeiras nos cantos da boca. Não possuem os raios das nadadeiras endurecidos como nas outras espécies de bagres (SANTOS, 2006). Alimentam-se de organismos bentônicos e podem alcançar 60 cm de comprimento e peso médio de 5 kg (DIAS et al., 2004). Possuem, geralmente, características migratórias, reproduzindo-se nos leitos dos rios na estação chuvosa. Porém, a história de sua movimentação, dentro e fora do período reprodutivo, é muito pouco relatada (GONZALEZ, 2014).

### 2.4.2 *Hypophthalmus* spp.

[Cuvier, 1829]. Conhecido como mapará, é um grupo de peixes também pertencente à ordem dos Siluriformes. É relatado como uma das espécies de peixe com maior volume de pesca na região amazônica (MPA, 2010). Este gênero é composto pelas espécies *H. fimbriatus*, *H. edentatus* e *H. marginatus* (SANTOS et al., 2006). Diferem-se dos demais siluriformes, pois enquanto a maioria é demersal e carnívora, os maparás são pelágicos e planctófagos (CUTRIM;BATISTA, 2005).



#### 2.4.3 *Macrodon ancylodon*

[Bloch e Schneider, 1801]. Conhecida vulgarmente como pescada-gó, pescadinha, pescadinha-real, membeca, enquadrando-se dentre as espécies com maior volume de captura no Brasil (IBAMA, 2008). Pertencente à ordem dos Perciformes. Podem alcançar 45 cm e são encontrados em ambientes demersais principalmente sobre fundo de areia e lama. Alimentam-se principalmente de camarões e peixes pequenos, com uma dieta que provavelmente varia em função da sazonalidade (PIORSKI et al., 2004).

#### 2.4.4 *Schizodon fasciatus*

[Spix & Agassiz, 1829]. São peixes da ordem Characiformes conhecidos vulgarmente como aracu, piavá, piau. Possuem boca anterior e medem cerca de 30 cm. É uma espécie herbívora, se alimentando principalmente de algas, sementes e folhas de gramíneas aquáticas.

#### 2.4.5 *Brachyplatystoma vaillantii*

[Valenciennes, 1840]. É um peixe conhecido como piramutaba, pertencente à ordem dos Siluriformes. Possui ampla distribuição nas bacias do Norte da América do sul, tendo grande importância devido a sua exportação. É uma espécie demersal (profundidade de 5 a 10 metros) e largamente distribuída no período chuvoso. Seu tamanho médio varia de 40 a 50 cm podendo chegar a 10 kg (FERREIRA et al., 1998). Alimentam-se de peixes menores e é a única espécie do gênero que forma cardumes.

#### 2.4.6 *Zungaro zungaro*

[Humboldt, 1821]. Pertence a ordem dos Siluriformes, conhecido vulgarmente como jaú e considerado um dos maiores peixes de água doce da América do Sul, podendo atingir 140 cm e 150 kg (FERRARIS JUNIOR, 2007). São bagres

piscívoros de corpo robusto e liso, cabeça quase triangular e focinho transversalmente truncado. Costumam viver em poços profundos de ambientes lóticos e fazem migrações reprodutivas (PIRES, 2014).

#### 2.4.7 *Plagioscion squamosissimus*

[Heckel, 1840]. Pertence à ordem Perciformes. Conhecido popularmente como pescada branca, corvina e corvinata. É uma espécie de grande porte, podendo alcançar até 80 cm e 25 kg de peso. São animais de hábitos noturnos com uma alimentação dependente do local onde se encontra, mas geralmente piscívoros. Reproduz-se durante todo ano, com pico durante o período de enchente (MERONA et al., 2010).

#### 2.4.8 *Phractocephalus hemiliopterus*

[Bloch and Scheneider, 1801]. Espécie conhecida vulgarmente por pirarara é um peixe da ordem dos Siluriformes que pode atingir, na fase adulta, mais de 1 metro de comprimento e superar 50 kg. São peixes onívoros que se alimentam de frutos a pequenos peixes (MAIA; CHALCO, 2002). Realizam grandes migrações reprodutivas e apresentam grande importância econômica, não só pelo consumo como pelo comércio como peixe ornamental (MAIA; CHALCO, 2002).

#### 2.4.9 *Pimelodus spp.*

São peixes Siluriformes da família Pimelodidae conhecidos vulgarmente como mandi, mandirá, entre outros. Existem várias espécies de *Pimelodus*, porém a forma do corpo é bastante parecida. O comprimento varia de 20-50 cm e a coloração varia de acordo com a espécie. São onívoros, alimentando-se, principalmente no fundo dos rios, de sementes, larvas de insetos, algas e peixes. Apresentam grande importância na pesca de subsistência (NOGUEIRA, 2011).

#### 2.4.10 *Semaprochilodus insignis*

[Jardine, 1841]. É um peixe bentopelágico da ordem dos Characiformes. Conhecido vulgarmente como jaraqui ou jaraqui escama grossa. Realizam migrações e são encontrados principalmente em várzeas e igarapés. Um adulto mede aproximadamente 35 cm. Herbívoros, alimentam-se principalmente de detritos e plantas superiores. São peixes que formam grandes cardumes, fator que aliado ao baixo preço, os torna bastante apreciado pela população local (FISHBASE).

#### 2.4.11 *Pristis pectinata*

[Latham, 1794]. Conhecido vulgarmente como Serra ou Espadarte, esse peixe pertence à ordem dos Pristiformes. Demersal, pode ser encontrado tanto em água doce como salgada. Utilizam a sua serra para matar peixes na zona pelágica ou para agitar o fundo em busca de crustáceos e mariscos. Podem alcançar uma média de 550 cm de comprimento. Essa espécie é protegida em diversas regiões devido à ameaça de desaparecer (FISHBASE).

#### 2.4.12 *Brachyplatystoma rousseauxii*

[Castelnau, 1855]. Peixe da ordem Siluriforme conhecido vulgarmente como dourada. É um bagre que habita os canais dos principais rios da bacia amazônica. Alcança tamanho superior a 1,50 m e pode pesar até 20 kg. Sua época de reprodução é cíclica, podendo durar de dois a três meses durante a cheia de cada ano. Com alta fecundidade, os ovos são pequenos e sem proteção parental. Também são espécies que podem migrar a longas distâncias. Diferenciam-se dos outros *Brachyplatystoma* não só pela cor, mas também pelo tamanho dos barbilhões e pela mandíbula e maxila do mesmo tamanho (FERREIRA, 2007). É um peixe de grande importância na Amazônia e juntamente com a piramutaba (*B. vaillant*) apresentam expressivo volume de captura.

## 2.5 ATUM

### 2.5.1 *Thunnus* spp.

Os atuns ou tunídeos são peixes marinhos, pelágicos, da ordem dos Perciformes, pertencentes a família Scombridae e ao gênero *Thunnus* (atuns-verdadeiros). Entretanto a palavra “atum” é atribuída a diversos membros da família Scombridae, um grupo de peixes marinhos, que inclui os atuns, bonitos e cavalas.

Apresentam hábitos migratórios podendo percorrer longas distâncias, com grande velocidade, na busca de alimento e também para a desova. Necessitam estar em constante movimento a fim de se oxigenarem devido à passagem da água em suas brânquias. São peixes de grande importância comercial devido a sua capacidade de formar cardumes (CONTRERAS-GUZMAN, 1994).

O *Thunnus atlanticus* (Lesson, 1831), popularmente conhecido como albacorinha (ou “Blackfin tuna”) é a única espécie de atum que ocorre na parte ocidental do Oceano Atlântico sendo encontrado desde o norte dos Estados Unidos até o sudeste do Brasil. No Brasil, apresenta-se em maior quantidade no Rio de Janeiro (ANDRADE, 2006).

Os atuns, assim como outras espécies de água fria, são peixes gordurosos que apresentam quantidades relevantes de ácidos graxos como os da série ômega 3. Estes ácidos graxos possuem importância na formação, integridade e função das membranas, no cérebro em desenvolvimento, tem ação antiinflamatória, participa na produção de hormônios para regulação da pressão arterial, além de processos imunes e resposta inflamatória e atividade reguladora da homeostasia cardiovascular (POINTS, 2013).

### 2.5.2 Atum enlatado

Dentre os peixes que fazem parte da alimentação humana, o atum tem se destacado entre as espécies mundialmente mais consumidas, tanto na forma *in natura* como enlatado (NIEKRASZEWICZ, 2010). Na década de 80, com a queda na captura de sardinha na costa brasileira, as indústrias começaram a introduzir no

país o atum enlatado. O consumidor aceitou bem e hoje a taxa de venda é superior a da sardinha (LOIKO, 2011).

O objetivo principal do processo de enlatamento é a conservação. Um produto de boa qualidade capaz de ser armazenado por tempo razoável, sem refrigeração e de fácil transporte e preparação (GONÇALVES, 2004). Nos últimos anos têm-se aumentado o interesse do consumidor por alimentos de fácil preparação e, do mesmo modo, a exigência a alimentos saudáveis de alto valor nutricional. Na questão de segurança alimentar de alimentos enlatados, tem-se a preocupação da interação entre alimento e embalagem. Estudos feitos sobre o processo do enlatamento e armazenamento de atum, demonstraram que a quantidade de Hg não variou durante o processo de enlatamento (RASMUSSEN, 2007) e para outros contaminantes como o chumbo e cádmio os conteúdos foram, inclusive, reduzidos (GANJAVI, 2010).

A ampla utilização de embalagens metálicas nos produtos alimentícios termoprocessados deve-se às características de impermeabilidade, hermeticidade, fácil moldagem, além de resistência mecânica e térmica (CETEA, 2016). No mercado atual, utilizam-se folhas de menor espessura, com redução de custos, tampas de fácil abertura, além do apelo de serem materiais 100% recicláveis.

O fluxograma de processamento de atum na indústria pode ser observado no fluxograma da figura 1:

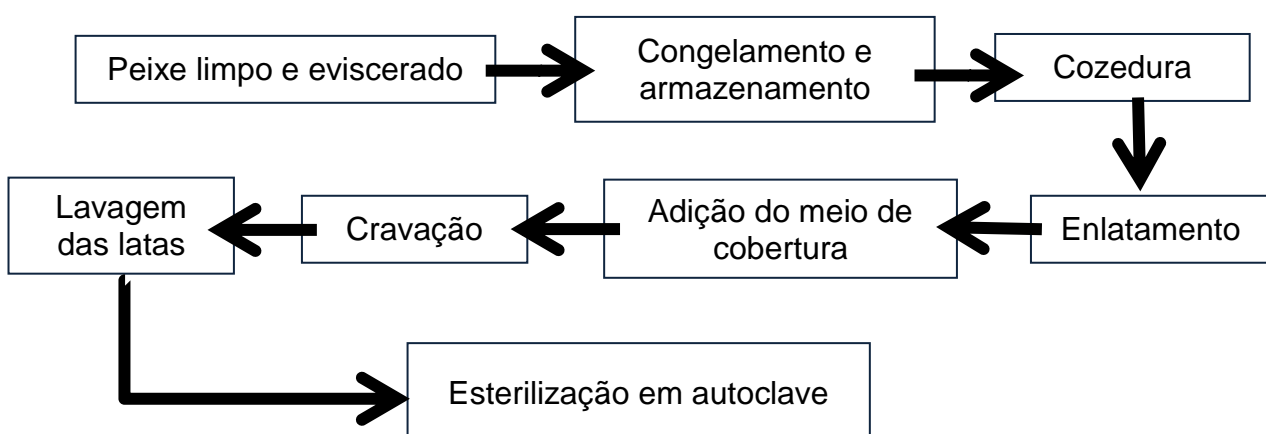


Figura 1. Fluxograma de processamento de atum na indústria

## 2.6 REGULAMENTAÇÕES E RECOMENDAÇÕES SOBRE MERCÚRIO EM PESCADO

Os órgãos e governos internacionais desenvolvem regulamentações e recomendações para proteger a saúde pública no que concerne a presença de substâncias tóxicas. As regulações são passíveis as leis fiscalizadoras enquanto que as recomendações fornecem orientações de proteção à saúde, porém não pode ser imposta por lei. Geralmente ambas são expressas para não exceder determinado nível seja no ar, água, solo ou alimentos para proteger a saúde da população.

O *Codex Alimentarius* é um programa conjunto da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) e Organização Mundial de Saúde (WHO) criado para desenvolver padrões, manuais e normas alimentares internacionais com o objetivo de proteger a saúde dos consumidores. Este programa estipula valores máximos de mercúrio de 0,5 µg/g para peixes, com exceção dos peixes predadores, em que o limite máximo é de 1,0 µg/g. No Brasil, tanto o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) quanto a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) descrevem sobre os mesmos valores máximos, baseados nos padrões internacionais para mercúrio em pescados. Ainda, os mesmos valores são vistos nas legislações do Canadá e Austrália/Nova Zelândia.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) recomenda uma dose estimada de exposição segura ao mercúrio para que não haja efeitos deletérios durante toda a vida de um indivíduo adulto. Essa dose é denominada dose de referência (RfD), estabelecida para o metilmercúrio como máximo de 0,0001 µg.g<sup>-1</sup> de peso corporal/dia. Além disso, A FAO/WHO recomenda o valor máximo tolerável de ingestão semanal de metilmercúrio de 1,6 µg/kg de massa corporal, baseado na dose de referência. Mais protecionista, a Autoridade Europeia de Segurança Alimentar (EFSA) estipula um valor tolerável de ingestão semanal de 1,3µg/kg.

Há ainda diversos avisos lançados periodicamente destinados a informar a população e reduzir possíveis riscos. As agências mantêm avisos voltados principalmente a grupos susceptíveis como mulheres grávidas, lactantes e crianças e o conteúdo contempla, em sua maioria, evitar determinados tipos de peixes

carnívoros (como atuns e cações) com a finalidade de proteção contra a ação neurotóxica do metal.

## 2.7 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

A avaliação de risco toxicológico a saúde humana é o processo qualitativo e/ou quantitativo para determinação das chances de ocorrência de efeitos adversos à saúde, decorrentes da exposição humana a substâncias perigosas (US EPA, 1989). A metodologia da US EPA se baseia em quatro principais passos: a identificação do perigo (início com planejamento e pesquisa), a avaliação da dose-resposta (examina a relação numérica entre exposição e efeito), avaliação da exposição (examina o que é conhecido sobre frequência e níveis de contato com um agente estressor) e caracterização do risco.

A presença de mercúrio em peixes é um exemplo de substância que pode causar dano à saúde dos consumidores, especialmente àqueles que apresentam elevado índice de consumo, como é o caso da população da região Amazônica.

A relação entre a presença de um contaminante e os riscos potenciais causados ao indivíduo pode ser estimada pela metodologia de avaliação de risco à saúde humana proposta US EPA. O risco potencial pode ser definido como a probabilidade de que uma substância produza efeito tóxico a algum ser vivo em específicas condições de uso estabelecido com diferentes graus de confiança.

O risco pode ter efeitos cancerígenos e não cancerígenos. Para efeitos cancerígenos os riscos são estimados como a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer ao longo da vida como efeito de exposição ao agente em potencial. A fórmula para esse cálculo é:

$$\text{Risco} = \text{CDI} \times \text{SF}$$

$$\text{CDI} = \text{consumo crônico médio por 70 anos } (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} - \text{dia})$$

$$\text{SF} = \text{fator de inclinação } (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} - \text{dia})^{-1}$$

O fator de inclinação converte o consumo médio diário sobre uma vida inteira de exposição ao incremento do risco de desenvolvimento do câncer. O risco é expresso sem unidade, pois é uma medida de probabilidade.

O potencial para efeitos não cancerígenos, como é o caso do mercúrio, é avaliado pela comparação de um nível de exposição potencial, em um específico período de tempo com a dose de referência (RfD) para o período de exposição similar. A RfD, como visto anteriormente, é o valor estimado de ingestão diária de uma substância de que, quando ingeridas abaixo desse valor, parece não apresentar riscos ao longo da vida. Para o mercúrio a US EPA (1989) estima a RfD de  $3 \times 10^{-4} \mu\text{g.g}^{-1}/\text{dia}$ .

Esta razão de exposição à toxicidade é chamada de quociente de perigo (HQ) ou Hazard Index (HI) que é a razão entre a dose estimada (D) e a dose de referência. A dose estimada pode ser calculada em função da concentração de mercúrio nos peixes (a serem ingeridos) e taxa de ingestão dos mesmos. Desse modo, a dose estimada (D) pode ser calculada como:

$$D = C \times I / W \times 1000, \text{ em que}$$

C = concentração de mercúrio nos peixes ( $\mu\text{g} / \text{g}$  peso úmido),

I = taxa de ingestão de peixe (g / dia),

W = peso corporal médio (média de peso de 70 kg).

Logo, o quociente de perigo é calculado como:

$$\text{HQ} = D/\text{RfD}$$

D= dose crônica diária estimada;

RfD= dose de referência

O HI para substâncias não carcinogênicas não deve ser interpretado como probabilidade estatística, diferentemente do risco para substâncias carcinogênicas. A relação da dose estimada com a RfD é uma razão em que  $\text{HQ} < 1$  expressa a potencial inexistência de ocorrência de efeitos adversos à saúde, enquanto o valor de  $\text{HQ} > 1$  expressa o potencial negativo a saúde, podendo ocorrer efeitos adversos. O HQ assume que há um nível de exposição (ou seja, a dose de referência), abaixo do qual é improvável que ocorram efeitos adversos à saúde humana, mesmo em subpopulações sensíveis.

Essas metodologias expressam o risco à saúde humana por meio de estimativas numéricas, o que auxilia os autores a entender os resultados e gerar informação para a população em geral, garantindo a união entre a metodologia de avaliação e a sociedade.



## 2.8 INGESTÃO SEMANAL TOLERÁVEL (PROVISIONAL TOLARABLE WEEKLY INTAKE - PTWI)

A Ingestão Semanal Tolerável ou PTWI (da sigla em inglês) é uma estimativa da quantidade de um contaminante em alimentos, expressas numa base de peso corporal, que pode ser ingerida semanalmente ao longo de um tempo de vida sem risco para a saúde do consumidor. A metodologia baseia-se no NOAEL (nível de efeito adverso não observado) ou no LOAEL (nível mais baixo de efeito adverso observado).

O NOAEL é definido como a dose ou concentração mais alta de um elemento químico em um estudo, achado por experimento ou observação, que não cause efeitos adversos detectáveis a saúde. Sempre que possível, esse valor é baseado em estudos de longo prazo. Quando NOAEL não está disponível, usa-se o LOAEL, que é a mais baixa concentração ou dose em que se é detectável um efeito adverso à saúde. Quando o LOAEL é usado, também é adicionado um fator de incerteza.

A FAO/WHO usa o termo PTWI, desenvolvido em 1979, com a designação “semanal”, utilizada para demonstrar a importância de se limitar a ingestão durante um período de tempo para essas substâncias perigosas. A ferramenta vem ao longo dos anos sendo revista e alterada.

### 3 DESENVOLVIMENTO

3.1 ARTIGO 1 – Mercury concentration in fishes marketed Amazon Basin: health hazard index. Enviado para *Food and Chemical Toxicology*.

#### **Mercury concentration in fishes marketed Amazon Basin: Health Hazard Index**

Camila Valente Alva<sup>a</sup>, Eliane Teixeira Mársico<sup>b</sup>, Roberta de Oliveira Resende Ribeiro<sup>b</sup>, Flávio Alves da Silva<sup>c</sup> Emília do Socorro Conceição de Lima Nunes<sup>d</sup>, Sergio Carmona de São Clemente<sup>a</sup>, Micheli da Silva Ferreira<sup>a</sup>

a Universidade Federal Fluminense (UFF), Laboratório de Tecnologia e Inspeção de Pescado, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Vital Brasil Filho 64, Niterói, RJ, CEP: 24230-340, Brasil.

b Universidade Federal Fluminense (UFF), Centro Laboratorial Analítico, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Vital Brasil Filho 64, Niterói, RJ, CEP: 24230-340, Brasil.

c Universidade Federal de Goiás (UFG), Escola de Agronomia, Avenida Esperança, s/n, Campus Samambaia, Goiânia, GO, CEP: 74.690-900

d Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto de Medicina Veterinária - Campus Castanhal - BR 316, km 62, bairro Saudade, Castanhal, Pará - CEP: 68.740-970, Brasil

E-mail address: camila\_cva@hotmail.com

#### **ABSTRACT**

This study determined total mercury (Hg) content in 12 fish species (carnivores and non-carnivorous) from the Amazon Basin, which stand out as the main species consumed by riverside inhabitants to evaluate a relationship between frequency of fish consumption and Hg concentration. Results indicated that the highest THg level corresponded to *Pinirampus pirinampu* with  $0.721 \pm 0.029 \mu\text{g.g}^{-1}$  and the lowest THg level was found in *Brachyplatystoma vaillantii* with  $0.032 \mu\text{g.g}^{-1}$ , both carnivorous fish indicating no statistic difference between trophic level. A large variation in the

concentration of mercury in different species was observed. The hazard index was also calculated based in the average consumption data in Brazil (25 g/day) and for Amazon consumption (340 g/day). When this higher level of consumption is considered, the HI was higher than 1 in 75% of fishes analyzed suggesting that the analyzed fish can contribute to deleterious effects to the Brazilian health. However, modifying traditional fish-eating habits may not constitute the better approach to reduce exposures and health risks for the Amazon population. We concluded that further studies including specific data consumption and specific populations will be needed and most attention of the authorities to mitigate aspects of public health related to mercury contamination must be taken into consideration.

**KEYWORDS:** Food safety; Fish consumption; Hazard Index; Risk Assessment

## 1. Introduction

Fish are an important source of protein rich in polyunsaturated fatty acids, vitamins, and minerals that are essential for organism and contribute to a healthy diet by providing high-value amino acids and nutrients associated with many health benefits as lower rates of cardiovascular diseases (Domingo et al., 2007). American Heart Association recommends eat fish at least twice a week for a good diet and lifestyle due these benefits (AHA, 2006).

Despite of benefits fish can accumulate high concentrations of several contaminants, such as mercury (Hg) able to potentially cause toxic effects, counteracting the advantages of eating fish (Mahaffey, 2004; Mozzafarian and Rimm, 2006). The accumulation of heavy metals in fish can occur due to metals being naturally present in the aquatic environment, but can also be exacerbated by anthropogenic activities such as industrial activity and pollution (Järup, 2003).

In aquatic environments, mercury is accumulates through the food chain (Carrasco et al., 2011; Coelho et al., 2013) and seafood constitute the main source of Hg uptake for humans (Nakagawa et al., 1997; FAO/WHO, 2011). Given this importance Food and Agriculture Organization of the United Nations legislation (FAO/WHO, 2011) has stipulated a maximum THg limit of  $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  for fish and seafood with the exception of predatory fish (shark, tuna and swordfish) which has a limit of  $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Regulations by the Brazilian legislation specify these same limits

(BRASIL, 2014). It is important for the public to be sufficiently informed prior to choosing what species of fish to eat, as well as what how often it may be consumed without health risk. Furthermore, determinate the chances of adverse health effects resulting from human exposure to areas contaminated by hazardous substances like mercury are important.

The aim of the study was to determine the total mercury levels in fish muscle tissue of the most consumed fishes in Amazon Basin in order assess the risk characterization associated with eating fish from this location.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Samples

A total of 114 samples representing 12 species of fresh fish were randomly purchased between June to December 2014 from an important fish market in the city of Belém, Amazon, Brazil. The studied species was choice based on the most consumed fish in this region. Fishes were choice based on theirs average size to allow comparative studies of fish mercury concentrations (Ferreira et al., 2014). The samples fillets were removed, placed in plastic bags, packed in ice and brought to Analytical Laboratory Center. In the laboratory samples were kept in freezer at  $-18^{\circ}\text{C}$  until the time of analysis.

### 2.2. Analytical Procedure

For total mercury (THg) concentrations in fish samples, provided in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , an approximately 0.260 grams of muscle tissue (wet weight) was accurately weighted from each thawed individual. All samples were analyzed in triplicate. The analyzes were performed according to analytical procedures reported in EPA 7473 (EPA, 2007), at atomic absorption spectrophotometer DMA80™ where mercury is determined without sample pretreatment. The parameters used are shown in table 1.

Table 1: Parameters for measurement of Hg in animal tissues by DMA-80™

Parameter	Setting
Maximum start temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$200 \pm 10$
Drying temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$250 \pm 10$
Drying time/s	60

Decomposition temperature/°C	650 ± 10
Decomposition time/s	120
Amalgamator heating time/s	12
Signal recording time/s	24
Purge time/s	60
Cuvettes temperature /°C	12
Cuvettes /type	Quartz
Oxygen flow rate/ mL min <sup>-1</sup>	3 to 3.5
Oxygen pressure/bar	65
Frequency/Hz	60
Room temperature/°C	25
Relative humidity/%	60 to 85
Raw sample mass/mg	0.250 – 0.260

THg content in fish species (carnivores and non-carnivorous) from the Amazon Basin based on instrument, a DMA-80™, provides two working ranges for Hg detection: 0–40 and 40–600 ng. Each range is calibrated independently to optimize response over the entire dynamic range. Calibration samples containing 0, 10, 20, 30 and 40 µl of 1 or 10 µg.g<sup>-1</sup> Hg were processed to calibrate the instrument for 0–40 and 40–600 ng, respectively. The limits of quantification (LOQ) and detection (LOD) were 0.34 and 0.16 µg.g<sup>-1</sup>, respectively.

### 2.3. Accuracy of the analytical method

Accuracy of the method was verified by analyzing standard reference material for dogfish muscle and liver tissue (DOLT-2™), as shown in Table 2. Analyses were performed in triplicate.

Table 2: Results of THg content (µg.g<sup>-1</sup>) in certified reference materials (n = 3).

Certified reference material (CRM)	Certified value	Found value	Recovery, %
DOLT-2™	2.140 ± 0.280	2.006 ± 0.001	93.73

### 2.4. Statistic

Mercury concentrations were compared among different fish species using the Kruskal-Wallis non parametric analysis of variance followed by Dunn's multiple comparison post-test. Results were defined as statistically significant for a value of  $p \leq 0.05$ . Analyses were performed using XLSTAT version 2012.6.08 (Addinsoft, Paris, France) software.

### 2.5. Health Hazard Assessment

Health Hazards were assessed by a method according US EPA (1989) using a THg reference dose (RfD) according to WHO (2010). The assessment of health risks were conducted according to daily intake (D) of contaminants set by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) and is given by the following formulas:

$$D = C. (I/W.1000) \quad (\text{Equation 1})$$

D estimated dose

C concentration of mercury in fish ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  wet weight)

I consumption

W average body weight (70 kg)

The hazard index (HI) for a non-carcinogenic chemical element is the ratio between the daily dose (D) and the RfD as the following formula (equation 2). HI values below 1 indicate that is not expected toxic effects occur.

$$HI = D/RfD \quad (\text{Equation 2})$$

HI hazard index

D daily dose

RfD reference dose value ( $3 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}/\text{day}$ )

For exposure assessment, the average concentration of THg found in each species was used. The daily ingestion rate was calculated from the average of the Brazilian population consumption (MPA, 2010) and the average of the Amazon population consumption (Frery et al, 2001) in order to compare with the higher risk for consumption.

### 3. Results and discussion

Mean THg concentrations and standard deviation in each fish species and the trophic levels are shown in table 3.

Mercury concentrations ranged from 0.032  $\mu\text{g.g}^{-1}$  to 0.721  $\mu\text{g.g}^{-1}$  with an average value of 0.200  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . The average concentration for carnivorous fish (0.224  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) was slightly higher comparing to non-carnivorous group (0.152  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). However no statistic difference was observed between carnivorous and non-carnivorous.

The samples analyzed of all fish specimens presented Hg concentrations bellow the maximum of 0.5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  established by WHO (FAO/WHO, 2011), for non-carnivorous fish and 1.0  $\mu\text{g.g}^{-1}$  for carnivorous fish.

There were significant differences in mercury levels between the twelve fishes species analyzed. The highest THg concentrations were observed in the following order: *Pirirampus pirinampu* > *Hypophthalmus* spp. > *Zungaro zungaro* > *Plagioscion squamosissimus* > *Phractocephalus hemiliopterus* > *Pimelodus* spp. > *Semaprochilodus insignis* > *Pristis pectinata* > *Brachyplatystoma rousseauxii* > *Schizodon fasciatus* > *Macrodon ancylodon* > *Brachyplatystoma vaillantii*.

Table 3: Number of species (n), mean values (+ standard deviation) of THg concentration in muscle (w.w) and trophic level of fishes from Amazon Basin.

Species	N	THg ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) $\pm$ SD	Trophic level
<i>P. pirinampu</i>	10	0.721 $\pm$ 0.029 <sup>c</sup>	Carnivorous
<i>Hypophthalmus</i> spp.	11	0.344 $\pm$ 0.021 <sup>bc</sup>	Non-carnivorous
<i>Z. zaungaro</i>	10	0.304 $\pm$ 0.012 <sup>b</sup>	Carnivorous
<i>P. squamosissimus</i>	26	0.261 $\pm$ 0.009 <sup>b</sup>	Carnivorous
<i>P. hemiliopterus</i>	16	0.261 $\pm$ 0.012 <sup>b</sup>	Carnivorous
<i>Pimelodus</i> spp.	8	0.121 $\pm$ 0.033 <sup>a</sup>	Non-carnivorous
<i>S. insignis</i>	2	0.110 $\pm$ 0.001 <sup>a</sup>	Non-carnivorous
<i>P. pectinata</i>	5	0.094 $\pm$ 0.007 <sup>a</sup>	Carnivorous

<i>B. rousseauxii</i>	8	0.080 ± 0.003 <sup>a</sup>	Carnivorous
<i>M. ancylodon</i>	8	0.041 ± 0.003 <sup>a</sup>	Carnivorous
<i>S. fasciatus</i>	4	0.034 ± 0.001 <sup>a</sup>	Non-carnivorous
<i>B. vaillantii</i>	6	0.032 ± 0.003 <sup>a</sup>	Carnivorous

\*Values with different letters within the same column differ significantly ( $p < 0.05$ ).

The highest THg concentration was observed in *P. pirinampu*, a carnivorous fish ( $0.721 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 0.03$ ), on top of food chain with higher tendency of bioaccumulation due the food habits. In general, for carnivorous fishes, our findings were lower than founded in other studies. Bastos et al. (2015) founded a higher concentration of several fish mercury collected from Amazon state, suggesting that a difference in THg concentration could represent difference in local sample collect and migratory behavior characteristic of these fishes (Bennemann, 2006; Fearnside, 2014).

The lowest THg concentration was founded in *B. vaillantii* ( $0.032 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 0.003$ ) also a carnivorous fish, representing no statistic difference between trophic level in the present study. Nevertheless, fish is the main source of animal protein for Amazon people, destined for subsistence (Oliveira et al., 2010).

Even small contamination by THg could represent significant mercury accumulation to the body when considerate the high daily consume. In this work we compare the hazard health through two fish consumption values: national average (25 g/day) and the value for amazon region (340 g/day). This different consumption values shows the importance to analyze specific communities and the most likely to be exposed at a site.

When risk is calculated for the whole Brazil population, this value might be underestimating given that people of Amazon and coastal areas are likely to consume more fishery products than inland people. Recent concerns have been raised regarding the potential health impact associated with the presence of measurable amounts of metals in fish (Antonijevic et al., 2011; Burger and Gochfeld, 2013; Bonsignore, 2013), specially because fish is the principal route to Hg contamination (FAO/WHO, 2010). In general, riverine are the largest consumers of fish protein in Brazil. The principal concern is pregnant woman and children



represent the group with the highest potential exposure to metals from fish consumption because of the neurodevelopment (Zahir,2005; Passos e Mergler, 2008).

In this study, health risk assessment is mainly focused on the two stages of exposure assessment and risk characterization. During the exposure assessment stage, the estimated dose is calculated using a fish mercury concentration, the daily fish intake and the average body weight of population (70kg) to quantify the oral exposure dose of deleterious substances. Hazard index (HI) is a ratio of estimated exposure dose and reference dose ( $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). This ratio characterizes the health risk of non-carcinogenic adverse effects due to exposure to toxicants. The HI was calculated based in the average national consumption, 25 g/day (MPA, 2010) and for Amazon consumption, 340 g/day (Frery et al., 2001) for comparison purposes. Results are shown in table 4.

Table 4: Mean THg concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) for each species and HI for consumption of 25 g/day (average national consumption) and 340 g/day (Amazon consumption).

Study species	Mean THg ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Hazard index	
		25 g/day	340 g/day
<i>P. pirinampu</i>	0.721	0.9	<b>11.7</b>
<i>Pimelodus</i> spp.	0.345	0.4	<b>5.6</b>
<i>Hypophthalmus</i> spp.	0.344	0.4	<b>5.6</b>
<i>Z. zungaro</i>	0.304	0.4	<b>4.9</b>
<i>P. squamosissimus</i>	0.261	0.3	<b>4.2</b>
<i>P. hemiliopterus</i>	0.261	0.3	<b>4.2</b>
<i>S. insignis</i>	0.110	0.1	<b>1.8</b>
<i>P. pectinata</i>	0.094	0.1	<b>1.5</b>
<i>B. rousseauxii</i>	0.080	0.1	<b>1.3</b>
<i>M. ancylodon</i>	0.041	0.05	0.6
<i>B. vaillantii</i>	0.032	0.04	0.5
<i>S. fasciatus</i>	0.034	0.04	0.6

\*The bold values representing the exceeded HI limits

The HI for a national Brazilian consumption was lower than 1, indicating that eating fish from the location monitored has no health risk. However the HI for the Amazon consumption was higher than 1 in 75 % of fish samples analyzed, as can be

observed in bold in table 4. These results indicate that eating fish from the locations monitored on these study represent health risk if is considered the high consumption.

Several disorders like disruption of attention, motor function and loss memory have been associated with alteration in children and adults health exposed to safe doses of mercury. Organs disorder including neurological, nephrological and even immunological are also founded (Dolbec, 2001). Recently heavy metal toxicity has been associated to diseases like Alzheimer's, Parkinson's and Lupus (Zahir, 2005; Karagas, 2012).

It is important to comment that exist several guidelines about safe fish consumption relate to mercury. The World Health Organization limit to  $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  Hg in fish based on life consumption (80 yeas) and also suggests PTWI, considering a weekly consumption (during life). US EPA developed a Human Health Risk Assessment, a process to estimate the nature and the probability of adverse health effects in humans. This methodology is based on: Planning, Hazard Identification, Dose-Response Assessment, Exposure Assessment and Risk Characterization. This methodology uses several research, specific population, weight, THg fish concentrations and the permissible limit considered by international regulatory agency and country laws.

Meanwhile as recommends American Heart Association (AHA), eat fish at least twice a week, we calculated the maximum number of fish meat serving per week which poses no risk health for population considering fish species in this study and they mercury content. Base this information in PTWI of  $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  b.w. (WHO, 2010) and portion size of 120 g. In our study, *P. pirinampu* showed have risk if consumed twice a week like AHA indicate (maximum of 1.3 portion per week to posse no risk). A highest meat serving per week could be consumed in almost all cases in this study.

Therefore, since fish are also a source of nutrients and contaminants, fish consumption advisories require careful formulation for specific populations and for certain groups (pregnant woman and child) to minimized risks hazards. These advisories should be reviewed ongoing and be specify for each population.

It is important to define strategies of risk communication in order to maximize the benefits of consumption and minimize risks (Ferreira et al.,2012). It is necessary

considering a cycle of data, research and Risk Management in order to constantly review and keep updated the information on health risk.

#### **4. Conclusions**

The results of this study show the relatively low THg content in Amazonian fish species even though wide variations were found between species. However, based on applying Hazard Index for THg, our results suggest that Amazon population, in which elevated consumption levels can be given (340g/day), are exposed to Hg levels likely to cause deleterious effects during a life time of exposure.

#### **Conflict of Interest**

The authors declare that there are no conflicts of interest.

#### **Acknowledgements**

The authors are grateful for financial support from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Fundação Carlos Chagas de Amparo a Pesquisa (FAPERJ). E-26/111.664/2014

#### **References**

American Heart Association, 2006. Diet and Lifestyle Recommendations Revision. A Scientific Statement From the American Heart Association. DOI: 10.1161/CIRCULATIONAHA.106.176158

Antonijevic, B., Jankovic S., Curcic M., Durgo K., Stokic E., Srdic B., Tomic-Naglic D., 2011. Risk characterization for mercury, dichlorodiphenyltrichloroethane and polychlorinated biphenyls associated with fish consumption in Serbia. Food and Chemical Toxicology, 49 (10), 2586-2593. DOI:10.1016/J.FCT.2011.06.078

Bastos W.R., Dorea J.G., Bernardi J.V.E., Lauthartte L.C., Mussu M.H., Huser M., et al., 2015. Mercury in muscle and brain of catfish from Madeira river, Amazon, Brazil. Ecotox environ safe, 118, 90-97. DOI:10.1016/J.ECOENV.2015.04.015

Bennemann, S.T., Capra, L.G., Galves, W., Shibatta, O.A., 2006. Dinâmica trófica de *Plagioscion squamosissimus* (Perciformes, Sciaenidae) em trechos de influência da represa Capivara (rios Paranapanema e Tibagi). *Iheringia, Sér. Zool.*, Porto Alegre, 96(1):115-119, 2006.

Bonsignore M., Salvagio Manta D., Oliveri E., Sprovieri M., Basilone G., Bonanno A., Falco F., Traina A., Mazzola S., 2013. Mercury in fishes from Augusta Bay (southern Italy): Risk assessment and health implication. *Food and Chemical Toxicology*, 56, 184-194. DOI:10.1016/J.FCT.2013.02.025

BRASIL, 2014 - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA No 11, DE 07 DE MAIO DE 2014.

Burger J. and Gochfeld M., 2013. Selenium and mercury molar ratios in commercial fish from New Jersey and Illinois: Variation within species and relevance to risk communication. *Food and Chemical Toxicology*, 57, 235-245. DOI:10.1016/J.FCT.2013.03.021

Carrasco, L., Barata, C., García-Berthou, E., Tobias, A., Bayona, J. M. and Díez, S., 2011. Patterns of mercury and methylmercury bioaccumulation in fish species downstream of a long-term mercury-contaminated site in the lower Ebro river (NE, Spain). *Chemosphere*, 84, 1642 e 1649.

Coelho, J. P., Mieirol, C. L., Pereira, E., Duarte, A. C. and Pardal, M. A, 2013. Mercury biomagnification in a contaminated estuary food web: effects of age and trophic position using stable isotope analyses. *Marine Pollution Bulletin*, 69, 110-115. DOI:10.1016/J.MARPOLBUL.2013.01.021

Dolbec J., Mergler D., Larribe F., Roulet M., Lebel J., Lucotte M., 2001. Sequential analysis of hair mercury levels in relation to fish diet of an Amazonian population, Brazil. *Sci Total Environ.* 271,87-97. DOI:10.1016/S0048-9697(00)00835-4

Domingo, J. L., Bocio, A., Falco, G. and Llobet, J. M., 2007. Benefits and risks of fish consumption Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. *Toxicology*, 230, 219–226.

FAO/WHO - JECFA - Joint Food and Agriculture Organization/World Health Organization Expert Committee on Food Additives, Summary and Conclusions of the 72st Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA/72/Sc, Rome, Italy, 2010, 1–16.  
[www.who.int/entity/foodsafety/chem/summary72\\_rev.pdf](http://www.who.int/entity/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf)

FAO/WHO, 2011 - Food standards programme Codex committee on contaminants in foods, Fifth Session (The Hague, The Netherlands, 21 - 25 March 2011)  
[ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/CCCCF/cccf5/cf05\\_INF.pdf](ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/CCCCF/cccf5/cf05_INF.pdf)

Fearnside, P.M., 2014. Impacts of Brazil's Madeira River Dams: Unlearned lessons for hydroelectric development in Amazonia. *Environ Sci Policy*, 38, 164-172.  
DOI:10.1016/J.ENVSCI.2013.11.004

Ferreira M.S., Mársico E.T., Marques Junior A.N., São Clemente S.C., Conte Junior C.A., 2012. Total Mercury in marine fish traded in Brazil. *R. bras. Ci. Vet.*, 19, 50-58.  
DOI:10.4322/RBCV.2014.077

Fréry, N., Maury-Brachet, R., Maillot, E., Deheeger, M., Mérona, B., Boudou A., 2001. Gold-Mining Activities and Mercury Contamination of Native Amerindian Communities in French Guiana: Key Role of Fish in Dietary Uptake. *Environ Health Persp*, 109, 5, 499-456.

Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68, 167–182. DOI: 10.1093/BMB/LDG032

Mahaffey, K. R., 2004. Fish and shellfish as dietary sources of methylmercury and the w-3 fatty acids, eicosahexaenoic acid and docosahexaenoic acid: Risks and

benefits. Environmental Research, 95, 414–428. DOI:10.1016/J.ENVRES.2004.02.006

MPA, 2010 – Ministério da Pesca e Aquicultura – Boletim estatístico da pesca e aquicultura. [http://www.mpa.gov.br/files/docs/Informacoes\\_e\\_Estatisticas/Boletim%2Estat%C3%ADstico%20MPA%202010.pdf](http://www.mpa.gov.br/files/docs/Informacoes_e_Estatisticas/Boletim%2Estat%C3%ADstico%20MPA%202010.pdf)

Mozaffarian, D. and Rimm, E. B., 2006. Fish intake, Contaminants, and Human Health Evaluating the Risks and the Benefits. JAMA, 296, 15, 1885-1900. DOI:10.1001/JAMA.296.15.1885.

Nakagawa, R., Yumita, Y., Hiromoto, M., 1997. Total mercury intake from fish and shellfish by Japanese people. Chemosphere 35, 2909–2913.

Oliveira, R.C., Dórea, J.G., Bernardi, J.V.E., Bastos, W.R., Almeida, R., Manzatto, A.G., 2010. Fish consumption by traditional subsistence villagers of the Rio Madeira (Amazon): impact on hair mercury. Ann. Hum. Biol. 37, 629–642. DOI:10.3109/03014460903525177.

Passos, C.J.S. and Mergler, D., 2008. Human mercury exposure and adverse health effects in the Amazon: a review. Cad. Saúde Pública. 4, 503-520.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 2007. Method 7473 - Mercury In Solids And Solutions By Thermal Decomposition, Amalgamation, And Atomic Absorption Spectrophotometry. [www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf](http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf)

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I – Human Health Evaluation Manual. Office of Emergency and Remedial Response – Chapter 8 – Risk characterization, Washington, DC, 1989.

Zahir, F. Rizwi, S.J., Haq, S.K., Khan, R.H., 2005. Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 20, 351-360. DOI:10.1016/J.ETAP.2005.03.007

3.1 ARTIGO 2 – Mercury content in canned tuna marketed in Southeast Brazil and health assessment. Enviado para *Journal of Food Science*.

### **Total mercury in canned tuna marketed in Southeast Brazil and health assessment**

Camila Valente Alva<sup>a</sup>, Eliane Teixeira Mársico<sup>b</sup>, Roberta de Oliveira Resende Ribeiro<sup>b</sup>, Carla da Silva Carneiro<sup>c</sup>, Julia Siqueira Simões<sup>b</sup>, Micheli da Silva Ferreira<sup>a</sup>

a Universidade Federal Fluminense (UFF), Laboratório de Tecnologia e Inspeção de Pescado, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Vital Brasil Filho 64, Niterói, RJ, CEP: 24230-340, Brasil.

b Universidade Federal Fluminense (UFF), Centro Laboratorial Analítico, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Vital Brasil Filho 64, Niterói, RJ, CEP: 24230-340, Brasil.

c Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Faculdade de Farmácia, Departamento de Produtos Naturais e Alimentos.

E-mail address: camila\_cva@hotmail.com

#### **ABSTRACT**

This study determined total mercury (Hg) content in 69 canned tuna of 13 brands marketed in southwest Brazil. All values are reported in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  wet weight basis. Potential health risk was estimated on the basis of mercury concentration and average consumption (175 g/per week) of fish in Brazil comparing to PTWI of  $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (FAO/WHO, 2010). A large variation in the concentration of mercury in different species was observed. Mean mercury concentration was  $0.256 \pm 0.215 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  with a highest value of  $1.060 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  in a single can. In general average concentration was below the legislation of  $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  for predatory species (BRASIL, 2014). Estimate weekly intake (EWI) varied 0.2 to  $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . For the analyzed brands and Brazilian fish consumption, no human health risk is likely to occur. However one brand was higher than PTWI of  $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  showing no safety for specific risk group. Further studies including specific data on canned tuna



consumption in specific populations will be needed as well as the fish type, fish size and fishing location.

**KEYWORDS:** Mercury; Canned Tuna, Brazil; Food safety; Risk Assessment; PTWI

## 1. Introduction

Fish is an important component for health diet and provide nutrients such as protein, minerals, vitamins and fatty acids, specially omega-3 (Castro-González and Méndez-Armenta, 2008), fact that have been discussed as one of the factors responsible for the increased consumption. Polyunsaturated fatty acids like have protective effects against coronary heart disease and thrombosis (Kris-Etherton et al., 2002) and even in not elevated consumption (30 g fish/day) fish can promote a significant prevention against cardiovascular diseases (Tenore et al., 2014). Fish can be preserved in so many ways including freezing, salting, smoking, drying and canning. Being the most usual way of preserving seafood the use of canning. Canned products especially canned fish have been found to contain increasingly high amounts of heavy metals including mercury (Hg) (Okyere et al., 2015). Tuna fish is commercially important and canned tuna has become very popular in Brazil because it is affordable and convenient as fast food. However, tuna is large carnivorous fish, with migratory behavior, able to concentrate large amounts of toxic metals (Al-Mughairi et al., 2013).

These metals are considered important forms of pollution of the aquatic environment since these accumulate in aquatic organisms and may transfer to humans by the food chain (Mol, 2011; Ferreira et al., 2015). It has been widely recognized that fish ingestion is the main pathway for Hg exposure in humans (Agah et al., 2007; Ruelas-Inzunza et al., 2011). It can cause toxic effects and counteracting the advantages of eating fish (Mahaffey, 2004; Bae and Lim, 2012). Humans on top of this trophic web might reach dangerous levels of this metal. In this sense, it is necessary to know Hg values in these foods and associated to potential health risks for specific population.

Guidelines and regulations stipulating maximum levels of Hg in order to protect human health and limit dietary exposure to toxic metals. Brazilian legislation (BRASIL, 2014) specify the same limits as Food and Agriculture Organization of the

United Nations legislation (FAO/WHO, 2010), a maximum Hg of  $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  for fish and seafood with the exception of predatory fish (shark, tuna and swordfish) which has a limit of  $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . To estimate the amount per unit body weight (bw) of a contaminant can be ingested over a life time without a health risk, joint FAO/WHO determine Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI). PTWI provides a line which long-term exposure can be compared with intake. With respect to the Hg content of canned tuna from Brasil, very little analytical data and risk analysis of the consumption are available. Therefore the aim of the study was to determine total mercury (HgT) levels in canned tuna marketed in Rio de Janeiro, Brazil and estimate the potential health risk on the basis of Hg concentration and the consumption.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Samples**

A total of sixt nine (69) cans samples of canned tuna represented by 13 brands were randomly purchased from different grocery stores marketed in Rio de Janeiro city, Brazil. To our knowledge, these characterize all brands marketed in city. Each can became from different batch, purchased to June 2014 to December of the same year. Samples were transported to the laboratory, coded for identification and then stored until time for preparation. By the time each canned fish sample was drained, the content homogenized and a portion was taken for chemical analysis.

### **2.2. Analytical Procedure**

Approximately 0.210 grams of solid tuna drained muscle was accurately weighted. The analysis was done on individual cans in triplicate. Performed according to analytical procedures reported in EPA 7473 (2007), at atomic absorption spectrophotometer direct mercury analyzer, DMA80™ (Milestone,1999) where mercury can be determined without sample pretreatment and the detection limit is  $1,5 \times 10^{-6} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  of HgT.

49

### **2.3. Atomic Absorption Spectrophotometer parameters**

To perform Hg concentration was used Quartz cuvettes. The oxygen pressure was 65 bar. The maximum start temperature was  $200 \pm 10^\circ\text{C}$ , followed by drying

temperature of  $250 \pm 10^\circ\text{C}$  during 60 seconds. The decomposition temperature was  $650 \pm 10^\circ\text{C}$  for 120 seconds. Amalgamator heating lasted 12 seconds and purges 24 seconds.

#### 2.4. Accuracy of the analytical method

Accuracy of analytical procedure was determined by analyzing National Research Council Canada (NRC) reference standard DORM-2 (dogfish muscle tissue). The analyzes was procedure in triplicate and results was  $4.354 \mu\text{g.g}^{-1}$ . The certified value concentration was  $4.470 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

#### 2.5. Statistical analysis

All experiment was carried out in triplicate. Mean values and standard deviation (mean  $\pm$  SD) for chemical analysis. GraphPad Prism™ was used for the preparation of descriptive statistical analysis (version 6.00 for Windows, GraphPad software, San Diego, CA, USA).

#### 2.6 Comparison with other studies

Worldwide studies on Hg levels in canned tuna are presented in Table 1. It is noticeable that in some cases the tuna species is not specified and it might account for Hg differences.

Table 1. Comparison of minimum and maximum content of mercury concentration (in  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) in canned tuna from different sites.

Region	Species	Hg $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (min, max)	Reference
Libya	Not specified	0.200 - 0.660 mean 0.290	Voegborlo et al., 1999
USA	White tuna	ni – 0.997 mean 0.407	Burger and Goechfeld, 2004
	Light tuna	mean 0.118	Burger and Goechfeld, 2004
USA	Not specified	0.530 - 0.739 mean 0.285	Ikem and Egiebor, 2005

<b>Persian Gulf</b>	Not specified	0.043 – 0.253 mean 0.117	Khansari et al., 2005
<b>Turkey</b>	Not specified	ni – 1.140 mean 0.140	Mol, 2011
<b>Mexico</b>	Yellowfin tuna	0.080 - 0.510 mean 0.310	Ruelas-Inzunza et al., 2011
<b>Ghana</b>	Not specified	0.120 - 0.200 mean 0.160	Okyere et al., 2015

## 2.7. Estimate weekly intake of mercury (EWI)

EWI were assessed by a method according to FAO/WHO (2010). Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) of  $1.6 \mu\text{g.kg}^{-1}$  was considered to compare the weekly ingest of the metal. We use Hg concentration (assumed that 100% of HgT was MeHg), fish intake from national average fish consumption of Brazil population (MPA, 2010) of 175 g/week and human body weight of 60 kg.

## 3. Results and discussion

The results for mean HgT levels  $\pm$  SD (ww) in each brand of canned tuna are presented in table 1. Mercury levels range from 0.029 to  $1.060 \mu\text{g.g}^{-1}$  with an average concentration of  $0.256 \pm 0.215 \mu\text{g.g}^{-1}$  (n=69). The highest single HgT level was founded in an Equatorial brand ( $1.092 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) and the lowest ( $0.017 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) in Portuguese brand. At the same time, the second highest value was founded in the same Portuguese brand (table 2). The values show great variation and a high standard deviation (0.215).

Table 2. Total Hg concentrations (Mean  $\pm$  SD) in  $\mu\text{g.g}^{-1}$  on a wet weight basis in canned tuna of different brands marketed Southeast, Brazil.

<b>Canned Tuna (Brands)</b>	<b>Hg T (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math> in ww)</b>
<b>A</b>	$0.161 \pm 0.048$
<b>B</b>	$0.244 \pm 0.103$
<b>C</b>	$0.588 \pm 0.129$
<b>D</b>	$0.186 \pm 0.108$

<b>E</b>	0.333 ± 0.172
<b>F</b>	0.071 ± 0.037
<b>G</b>	0.139 ± 0.111
<b>H</b>	0.235 ± 0.051
<b>I</b>	0.238 ± 0.371
<b>J</b>	0.318 ± 0.386
<b>K</b>	0.235 ± 0.085
<b>L</b>	0.218 ± 0.080
<b>M</b>	0.467 ± 0.151

However the present study is compatible with previously published results in canned tuna. The concentration in HgT reported by Storelli et al., (2010) range from 0.040 to 1.790  $\mu\text{g.g}^{-1}$  in Italy. Higher mean values (0.601 to 1.666  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) were founded by Gerstenberger et al., (2011) in Las Vegas. This variance may be attributed to length and the age of fishes (Storelli et al., 2002). For more objective comparison of HgT levels is recommended to use fish to same species and size, specially for comparison in different sites. Different feeding regimens can impact the concentration of HgT in tuna too. Anyhow industries do not provide fishing sites or any other detailed is not known for final consumer. Even the origin country could indicate where fish may have been caught or may just have been canned there (Burger and Gochfeld, 2004). Hence it becomes difficult to achieve further comparisons. Yallouz et al., 2001 reported concentration in 39 canned tuna from Rio de Janeiro range from 0.070 to 1.730  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . The highest value was founded by them in a Mexican brand. A lowest concentration in Mexico was reported by Ruelas-Inzunza et al, 2011, range from 0.080 to 0.510  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . As many other studies with canned tuna, both works presents no information about size or type of tuna.

Burger and Gochfeld (2004) founded average 0.263  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (maximum 0.997  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), with a higher values discriminated for white tuna, a larger specie than other light tunas presented in that work. Other reason for different values includes the location from which tuna were caught and the existence of nearby industrial activity. It is important to considerate other facts can possible contribute on metals levels influence like the pH of the canned product and the oxygen concentration, the quality and material of coating and the storage place (Ruelas-Inzunza et al., 2011).

In the present study only one single can ( $1.060 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), exceeded the limits discriminated on Brazilian legislation  $1.0 \mu\text{g.g}^{-1}$  for predatory species (BRASIL, 2014). All HgT mean concentration in canned tuna was below. Most cans (68%) are below  $0.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ . The large variation on Hg concentration is worrisome when we consider different groups. Pregnant woman in sensitive periods of neurobehavioral development and infants in age of central nervous system more susceptible to damage (Zahir et al., 2005).

In this sense of protection a joint FAO/WHO Expert Committee on food additives has recommended a PTWI, a value of weekly exposition based on the relationship between intake and clinical disease (principal development of neurotoxicity). In this work it was assumed that 100% of HgT was MeHg, and a human body weight of 60 kg, in order to assess Estimated weekly intake (EWI). Due to lack information on consumption of canned tuna, was used a national fish consumption in Brazil (175 g/week). And our results were compared to PTWI of  $1.6 \mu\text{g.kg}^{-1}$  bw. The results can be observed in table 3.

Table 3. HgT concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) and Estimated weekly intake (EWI)

<b>Brands of canned tuna</b>	<b>Mean HgT concentration (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>	<b>EWI (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>
<b>A</b>	0.16	0.5
<b>B</b>	0.24	0.7
<b>C</b>	0.59	1.7
<b>D</b>	0.19	0.5
<b>E</b>	0.33	1.0
<b>F</b>	0.07	0.2
<b>G</b>	0.14	0.4
<b>H</b>	0.23	0.7
<b>I</b>	0.20	0.6
<b>J</b>	0.32	0.9
<b>K</b>	0.23	0.7
<b>L</b>	0.22	0.6
<b>M</b>	0.47	1.4

The mean weekly intake calculated ( $0.7 \mu\text{g.g}^{-1}$  bw/week) was below the PTWI recommendation. For the 13 cans mercury concentrations, EWI varied from 0.2 to  $1.7 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (bw/week). Hg intake surpassing PTWI limits in brand C even the mean HgT

concentration do not exceeded the legislation ( $1.0 \mu\text{g.g}^{-1}$  for predatory species). The larger the variance of concentration of a contaminant in samples, greater the error in estimating dietary exposure to a contaminant. However EWI can be calculated for individual person or for specific groups, comparing to PTWI to estimate the health risk. For epidemiological reliable calculation on canned tuna as source of mercury other information as the consumption in specific group and the size and type of tuna was needed.

Fish accumulate substantial concentration of Hg and represent a principal source of this metal to humans (FAO/WHO, 2010). But in order to have a closer view of health risk on Hg, it is necessary to have more detailed information about a specific population as well as considerate another food items contribution (like water, meat, milk, etc). This finds is concern when we considerate the constant growth in fish consumption. Considering a large fluctuation in exposure level is worrisome to specific group as pregnant woman and children in terms of counteracting risk and benefits of fish intake. Fish is common considerate a healthy and safe food and reducing risk from the consumption of fish it is not a good idea due to fish advantages.

#### **4. Conclusions**

Our data mean HgT concentrations in all brands do not exceed the legislation limits for predatory fish. However one brand was found to have individual can that exceed these limits. The metal concentration presented large variations that indicate needing more information of fish industries and specific consumption. The potential health effects on consumers are not likely to occur due to relatively low HgT content in canned tuna commercialized in Brazil and a not so high consumption. However one brand was above the maximum estipulate PTWI of Hg, showing no safety for specific risk group. More information about canned tuna is necessary by of developing a regular monitoring program to ensure the safety of tuna that we consume.

#### **Conflict of Interest**

The authors declare that there are no conflicts of interest.

## **Acknowledgements**

The authors are grateful for financial support from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Fundação Carlos Chagas de Amparo a Pesquisa (FAPERJ). E-26/111.664/2014.

## **References**

Agah H, Leermakers M, Elskens M, Fatemi SMR, Baeyens W. 2007. Total mercury and methyl mercury concentrations in fish from the Persian Gulf and the Caspian Sea. *Water Air Soil Pollut* 181: 95–105.

Al-Mughairi S, Yesudhasan P, Al-Busaidi M, Al-Waili A, Al-Rahbi W A., Al-Mazrooei N, Al-Habsi SH. 2013. Concentration and exposure assessment of mercury in commercial fish and other seafood marketed in Oman. *Journal of food Science* 78: 1082-T1090. DOI: 10.1111/1750-3841.12150

Bae JH, Lim SY. 2012. Effect of season on heavy metal contents and chemical compositions of chub mackerel (*Scomber japonicus*) muscle. *Journal of food science* 77:52-57. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2011.02530.x

Baeyens W, Leermakers M, Papina T, Saprykin A, Brion N, Noyen J, De Gieter M, Elskens M. 2003. Bioconcentration and biomagnification of mercury and methylmercury in North Sea and Scheldt Estuary fish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol* 45: 498–508.

BRASIL, 2014 - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA No 11, DE 07 DE MAIO DE 2014. 55

Burger J, Gochfeld M, 2004. Mercury in canned tuna: white versus light and temporal variation. *Environmental research* 96: 239-249. DOI:10.1016/j.envres.2003.12.001



Castro-González MI, Méndez-Armenta M. 2008. Heavy metals: implications associated to fish consumption. *Environ. Toxicol. Pharmacol* 26: 263–271.

EPA 7473 US EPA (US Environmental Protection Agency), 2007. Method 7473 - Mercury In Solids And Solutions By Thermal Decomposition, Amalgamation And Atomic Absorption Spectrophotometry. [www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf](http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf)

FAO/WHO - JECFA - Joint Food and Agriculture Organization/World Health Organization Expert Committee on Food Additives, Summary and Conclusions of the 72st Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA/72/Sc, Rome, Italy, 2010, 1–16. [www.who.int/entity/foodsafety/chem/summary72\\_rev.pdf](http://www.who.int/entity/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf)

Ferreira MS, Marques Jr AN, Ribeiro ROR, Conte Jr CA, Carneiro CS, Santelli RE, Freire AS, São Clemente SC, Mársico ET. 2015. Total Mercury in Carnivorous Fish from Brazilian Southeast. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 95:18-24.

DOI 10.1007/s00128-015-1470-3

Gerstenberger SL, Martinson A, Kramer JL. 2010. An evaluation of mercury concentrations in three brands of canned tuna. *Environmental Toxicology and chemistry* 29:237-242. DOI: 10.1002/etc.32

Kris-Etherton PM, Harris WS, Appel LJ. 2002. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. *Circulation* 106: 2747–2757.

Mahaffey KR. 2004. Fish and shellfish as dietary sources of methylmercury and the w-3 fatty acids, eicosahexaenoic acid and docosahexaenoic acid: Risks and benefits. *Environmental Research* 95: 414–428. DOI:10.1016/j.envres.2004.02.006

Mol S. 2011. Levels of selected trace metals in canned tuna fish produced in Turkey, *Journal of Food Composition and Analysis* 24:66–69. DOI:10.1016/j.jfca.2010.04.009

Mozaffarian D, Rimm EB. 2006. Fish intake, Contaminants, and Human Health Evaluating the Risks and the Benefits. *JAMA* 296:1885-1900. DOI:10.1001/JAMA.296.15.1885.

MPA, 2010 – Ministério da Pesca e Aquicultura – Boletim estatístico da pesca e aquicultura.

[http://www.mpa.gov.br/files/docs/Informacoes\\_e\\_Estatisticas/Boletim%20Estat%20ADstico%20MPA%202010.pdf](http://www.mpa.gov.br/files/docs/Informacoes_e_Estatisticas/Boletim%20Estat%20ADstico%20MPA%202010.pdf)

Okyere H, Voegborlo RB, Agorku SE. 2015. Human exposure to mercury, lead and cadmium through consumption of canned mackerel, tuna, pilchard and sardine, *Food Chemistry* 179: 331–335. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.01.038

Ruelas-Inzunza J, Patiño-Mejía C, Soto-Jiménez M, Barba-Quintero G, Spanopoulos-Hernández M. 2011. Total mercury in canned yellowfin tuna *Thunnus albacares* marketed in northwest Mexico. *Food and chemical toxicology* 49: 3070-3073.

Storelli MM, Barone G, Cuttone G, Giungato D, Garofalo R. 2010. Occurrence of toxic metals (Hg, Cd and Pb) in fresh and canned tuna: public health implications. *Food and chemical toxicology* 48: 3167-3170. DOI:10.1016/j.fct.2010.08.013

Storelli MM, Giacomini R, Stuffer R, Marcotrigiano GO. 2002. Total and methylmercury residues in tuna-fish from the Mediterranean sea. *Food Add Contam* 19:715–720. 57

Tenore GC, Calabrese G, Ritieni A, Campiglia P, Giannetti D, Novellino E. 2014. Canned bluefin tuna, an in vitro cardioprotective functional food potentially safer than commercial fish oil based pharmaceutical formulations. *Food and Chemical Toxicology* 71: 231-235. DOI: 10.1016/j.fct.2014.06.016

Usydus Z, Szlinder-Richert J, Polak-Juszczak L, Kanderska J, Adamczyk M, Malesa-Ciecwierz M, Ruczynska W. 2008. Food of marine origin: between benefits and potential risks. Part I. Canned fish on the Polish market. *Food Chem* 111: 556–563.

Voegborlo RB, El-Methnani AM, Abedin MZ. 1999. Mercury, cadmium and lead content of canned tuna fish. *Food Chemistry* 67: 341–345.

Yallouz A, Campos RC, Louzada A. 2001. Níveis de mercúrio em atum sólido enlatado comercializado na cidade do Rio de Janeiro. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, 21: 1-4.

Zahir F, Rizwi SJ, Haq SK, Khan RH. 2005. Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 20: 351-360. DOI:10.1016/J.ETAP.2005.03.007

#### **4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os peixes podem de acumular elementos traços, em maior importância, o mercúrio, capaz de trazer efeitos deletérios à saúde humana decorrente do consumo.

Nesse estudo, observaram-se as concentrações mercuriais em diferentes peixes comercializados em duas regiões do Brasil. Puderam ser encontrados valores acima do estabelecido pela legislação brasileira para a concentração do metal no pescado. Ainda, quando consideradas recomendações baseadas no consumo, podem ser observados altos riscos à saúde, principalmente para populações com os maiores índices de ingestão.

O uso de ferramentas que possibilite a estimativa de perigo em uma determinada população e/ou em um determinado tempo torna-se interessante a fim de se maximizar os benefícios e minimizar dos riscos referentes ao consumo de pescado. Entretanto, as lacunas de informação a respeito da biologia dos peixes e do consumo da população, geram um desafio na tomada de maiores estratégias.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Caracterização de Cargas Poluidoras na Mineração. Procedimento. Brasília, setembro de 1992

ACPO – Associação de combate aos POPs, Relatório: Mercado de mercúrio no Brasil, Brasil, 2006. Disponível em: <[http://www.acpo.org.br/campanhas/mercurio/relatorio\\_mercado\\_portugues.pdf](http://www.acpo.org.br/campanhas/mercurio/relatorio_mercado_portugues.pdf)> acesso em 10/02/2016.

ALMEIDA, M.D.; LACERDA, L.D.; BASTOS, W.R.; HERRMANN, J.C. Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondônia, Western Amazon, Brazil. *Environmental Pollution*, v.137, p.179-186, 2005.

ANDRADE, J.C., BUENO, M. I. M. S. O mercúrio e o ambiente: um ponto de vista. *Química nova*, v. 12,n.2, p. 208-210, 1989.

ANDRADE, P.F. *Avaliação do prazo de vida comercial do atum (Thunnus atlânticos) armazenado sob refrigeração*. Niterói, 2006. 98 f. Dissertação (mestrado em medicina veterinária) – Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – RDC 42, de 29 de agosto de 2013.

AUSTRALIA NEW ZELAND – Food Standards Mercury in fish - background to the mercury in fish advisory statement. 2004.

BASTOS, W.R.; GOMES, J.P.O.; OLIVEIRA, R.C.; ALMEIDA, R.; NASCIMENTO, E.L.; LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G.; PFEIFFER, W.C. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v.368, p.344-351, 2006.

\_\_\_\_\_ ; DOREA, J.G.; BERNARDI, J.V.E.; LAUTHARTTE, L.C.; MUSSY, M.H.; HUSER, M.; DÓRIA, C.R.C.; MALM, O. Mercury in muscle and brain of catfish from

Madeira river, Amazon, Brazil. *Ecotox environ safe*, v. 118, p. 90-97, 2015.  
DOI:10.1016/J.ECOENV.2015.04.015

BRASIL, 2013. <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2013/08/cresce-consumo-de-pescado-entre-brasileiros>> Acessado em 12 jan 2016.

BRASIL - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA No 11, DE 07 DE MAIO DE 2014.

CANADÁ - Health Canada. Human Health Risk Assessment of Mercury in Fish and Health Benefits of Fish Consumption.2007.

CARDOSO, P.C.D.S.; LIMA, P.L.D.; BAHIA, M.D.O.; AMORIM, M.I.M.D.; BURBANO, R.R.; FARIAS, R.A.F. Efeitos biológicos do mercúrio e seus derivados em seres humanos: uma revisão bibliográfica. *Rev. para. med*, v. 15, n. 4, p. 51-58, 2001.

CETEA, 2016. Centro de tecnologia de embalagem. <[http://www.ital.sp.gov.br/cetea/pdi\\_embalagens\\_metalicas.php](http://www.ital.sp.gov.br/cetea/pdi_embalagens_metalicas.php)>Acessado em 22 jan 2016.

CODEX ALIMENTARIUS - CODEX GENERAL STANDARD FOR CONTAMINANTS AND TOXINS IN FOOD AND FEED.193-1995. Emendment 2013.

CONTRERAS-GUZMAN, E.S. *Bioquímica de pescados e derivados. Jaboticabal: FUNEP*. 1994. 409 p.

COSTA, T.V.;OSHIRO, L.M.Y.;SILVA, E.C.S. O potencial do mapará *Hypophthalmus spp.*(Osteichthyes, Siluriformes) como uma espécie alternativa para a piscicultura na Amazônia. *Bol Inst Pesca*, v. 36, n. 3, p. 165-174, 2010.

CRESPO-LOPEZ, M.E.;HERCULANO, A.M.;COVERLO, T.C.; Nascimento, J.L. Mercurio y neurotoxicidad. *Revista de neurologia*, v. 40, p.441-447, 2005.

CUTRIM, L.; BATISTA, V.S. Determinação de idade e crescimento do mapará (*Hypophthalmus marginatus*) na Amazônia Central. *Acta amazônica*, v. 35, n. 1, 85-92, 2005.

EFSA - European Food Safety Authority - Mercury in food – EFSA updates advice on risks for public health, 2012.

FAO/WHO - Food standards programme Codex committee on contaminants in foods, Fifth Session (The Hague, The Netherlands, 21 - 25 March 2011) <[ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/CCCCF/cccf5/cf05\\_INF.pdf](ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/CCCCF/cccf5/cf05_INF.pdf)> acessado em 10 dez 2015.

FERRARIS, C.J. *Checklist of catfishes, recent and fossil (osteichthyes: siluriformes), and catalogue of siluriform primary types*. Auckland, New Zealand: Magnolia Press, 2007.

FERREIRA, E.J.G.; ZUANON, J.A.; Santos, G.M. *Peixes comerciais do médio Amazonas: região de Santarém, Pará*, Brasília: Edições IBAMA, 1998. 211 p.

FERREIRA, S.R.B. *Variabilidade genética da dourada (Brachyplatystoma rousseauxii – siluriformes: pimelodidae) na bacia do Rio Branco, Roraima, Amazônia Brasileira*. Boa Vista, 2007. 59 f. Dissertação (programa de pós graduação em Recursos Naturais) – Universidade Federal de Roraima.

FILIZOLA, N.; GUYOT, J.L.; MOLINIER, M.; GUIMARÃES, V.; OLIVEIRA, E.D.; FREITAS, M.A.; FREITAS, C. Caracterização hidrológica da bacia Amazônica. *Amazônia-uma perspectiva interdisciplinar*. Manaus, Ed. EDUA, p. 33-54, 2002.

FISHBASE - *Semaprochilodus-insignis* <<http://www.fishbase.org/summary/Semaprochilodus-insignis.html>> Acesso em março/2016.

FISHBASE - *Pristis pectinata*<<http://www.fishbase.org/summary/2057>> Acesso em março/2016.

FRÉRY, N.; MAURY-BRACHET, R.; MAILLOT, E.; Deheeger, M.; MÉRONA, B.; BOUDOU A. Gold-Mining Activities and Mercury Contamination of Native Amerindian Communities in French Guiana: Key Role of Fish in Dietary Uptake. *Environ Health Persp*, v. 109, n. 5, p. 499-456, 2001.

GANJAVI, M.; EZZATPANAH, H.; GIVIANRAD, M.H.; SHAMS, A. Effect of canned tuna fish processing steps on lead and cadmium contents of Iran tuna fish. *Food Chemistry*. v. 118, n. 3, p. 525-528, 2010.

GONZALEZ, L.V. *Estudo dos efeitos de novas estratégias de pesca sobre os parâmetros populacionais dos grandes bagres Barbado e Jaú em uma aproximação computacional*. 83 p. Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agropecuária) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

HACON, S.; AZEVEDO, F.A. Plano de ação regional para prevenção e controle da contaminação por mercúrio nos ecossistemas amazônicos. OTCA/MMA, 2006, 95 p.

HACON, S.; LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; CARVALHO, D. Riscos e Conseqüências do Uso do Mercúrio. FINEP/UFRJ, Rio de Janeiro, 1990, 370 p.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. Estatística da Pesca 2006.<<http://www.ibama.gov.br/documentos-recursos-pesqueiros/estatistica-pesqueira>> Acessado em 12 jan 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapa de Biomas do Brasil, primeira aproximação. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa de Orçamentos Familiares 2009-2009 – Avaliação Nutricional da Disponibilidade Domiciliar de Alimentos no Brasil. Rio de Janeiro, 2010.



KIM, K.H.;EBINGHAUS, R.;SCHROEDER, W.H.;BLANCHARD, P.;KOCK, H.H.;STEFFEN, A.;FROUDE, F.A.;KIM, M.Y.;HONG, S.M.;KIM, J.H. Atmospheric mercury concentrations from several observatory sites in the northern hemisphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 50, p. 1-24, 2005.

LACERDA, L.D. Amazon mercury emissions. *Nature*, v.374, p.20-21, 1995.

LACERDA, L.D. Minamata Livre de Mercúrio. *Ciência Hoje*, v. 133, n. 23, p. 25-31, 1997.

LACERDA, L.D.;MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. *Estudos avançados*, v.22, n. 63, p. 173-190, 2008. DOI: 10.1590/S0103-40142008000200011

LACERDA, L.D.; SALOMONS, W. *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb*. Berlim: Springer Verlag, 1998. 146p.

LEVINSON, P.D.; IOSIPHIDIS,A.H.; SARITELLI, A.L. Effects of n-3 fatty acids in essential hypertension. *American Journal Hypertension*, v.3, p.754-760, 1990.

LINDBERG, S.; BULLOCK, R.; EBINGHAUS, R.; ENGSTROM, D.; FENG, X.; FITZGERALD, W.; PIRRONE, N.; PRESTBO, E.;SEIGNEUR, C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*,v. 36, p. 19-33, 2007. DOI: 10.1579/0044-7447(2007)36[19:ASO PAU]2.0.CO;2

LOIKO, M.R. *Avaliação físico-química e perfil lipídico de Sardinha (Sardinella brasiliensis) e Atum (Thunnus tynnus) em óleo e molho com tomate*.Porto Alegre, 2011. 38 f. Monografia (curso de especialização em produção, tecnologia e higiene de alimentos de origem animal) - UFRGS, Porto Alegre.

MAIA, A.L.; CHALCO, F.P. Produção de frutos de espécies da floresta de várzea da Amazônia Central importantes na alimentação de peixes. *Acta Amazônica*, v. 32, n. 1, p. 45-54, 2002.

MALM, O.;DÓREA, J.G.;BARBOSA, A.C.;PINTO, F.N.; WEIHE, P. Sequential hair mercury in mothers and children from a traditional riverine population of the Rio Tapajós, Amazonia: Seasonal changes. *Environmental research*, v. 110, n. 7, p. 705-709, 2010.

MEDRADO-FARIA, M.A. Mercurialismo metálico crônico ocupacional. *Rev. Saúde Pública*; v. 37, n. 1, p. 116-27, 2003.

MERONA, B.; JURAS, A.A.; SANTOS, G.M.; CINTRA, I.H.A. Os peixes ea pesca no Baixo Tocantins: 20 anos depois da UHE Tucuruí. *Eletronorte*, Brasília, Brazil, 209 p, 2010.

MICARONI, R.; MESQUITA, C.; BUENO, M. Compostos de mercúrio: revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, v. 23, p. 487-495, 2000.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. Diagnóstico Preliminar sobre o Mercúrio no Brasil. Brasília, 2013. <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>>

MOLISANI, M.M. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. *Water Research*, v.41, p.1929-38, 2007.

MPA - Ministério da Pesca e Aquicultura - Boletim estatístico da pesca e aquicultura. Brasil 2010. Brasília: Ministério da Pesca e Aquicultura. IBAMA. Disponível em: <http://www.mpa.gov.br>. Acesso em jan/2016

\_\_\_\_ - Ministério da Pesca e Aquicultura – Boletim estatístico da pesca e aquicultura 2011. Disponível em: <[www.mpa.gov.br/files/docs/Boletim\\_MPA\\_2011\\_pub.pdf](http://www.mpa.gov.br/files/docs/Boletim_MPA_2011_pub.pdf)> Acesso em jan/2016.

\_\_\_\_ - Ministério da Pesca e Aquicultura – Cartilha Balanço 2013. Disponível em: <<http://www.mpa.gov.br/files/docs/Publicidade/Cartilha-Balanço-2013-Ministério-Pesca-Aquicultura.pdf>> Acesso em março/2016.

\_\_\_\_ - Ministério da Pesca e Aquicultura – Produção, 2014.. Disponível em: <<http://www.mpa.gov.br/aquicultura/produção>> Acesso em março/2016.

\_\_\_\_ - Ministério da Pesca e Aquicultura – Plano Safra 2015-2016. Brasília. Disponível em: <[http://mpa.gov.br/files/docs/Planos\\_e\\_Políticas/plano\\_safra/Livro\\_do\\_Plano\\_Safra.pdf](http://mpa.gov.br/files/docs/Planos_e_Políticas/plano_safra/Livro_do_Plano_Safra.pdf)> Acesso em março/2016.

NIEKRASZEWICZ, L.A.B. *Embalagens metálicas e alimentos: o caso do atum enlatado*. Porto Alegre, 2010. 65 f. Dissertação (programa de pós-graduação em Ciências dos Materiais) - UFRGS, Porto Alegre.

NOGUEIRA, L.A. *Fauna parasitária de pimelodus maculatus lacépède, 1803 (siluriformes, pimelodidae) capturados à montante e à jusante da usina hidrelétrica do funil, Rio Grande, MG*. Lavras, 2011. 65 f. Dissertação (concentração em Genética, Reprodução e Sanidade de Animais Aquáticos) – UFLA, Lavras.

PALERMO, E.F.A.; KEHRIG, H.A.; MALM, O. Inorganic and methyl mercury in food chain from a Brazilian reservoir. *RMZ. Materials and Geoenvironment*, v.51, p.1103-6, 2004.

PASSOS, C. J.; MERGLER, D. Human mercury exposure and adverse health effects in the Amazon: a review. *Cadernos de Saúde Pública*, v.24, p 503-520, 2008. DOI: 10.1590/S0102-311X2008001600004

PINHEIRO, M.D.C.N.; NAKANISHI, J.; OIKAWA, T.; GUIMARÃES, G.D.A.; Quaresma, M.; CARDOSO, B.D.S.; Xavier, M.B. Exposição humana ao metilmercúrio em comunidades ribeirinhas da Região do Tapajós, Pará, Brasil., *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, v. 33, n. 3, p. 265-269, 2000.

PIORSKI, N.M.; MARANHÃO, F.R.C.L.; ROCHA, R.M.V.; NUNES, J.L.S. Análise da estratégia alimentar de *Macrodon ancylodon* (Bloch & Schneider, 1801) – (Perciformes: Sciaenidae) de um estuário do litoral ocidental do Maranhão – Brasil. *Boletim do laboratório de hidrologia*, v. 17, 2004.

PIRES, J.D.A.; MACHADO, E.P.;BITTAR, N. Riscos à saúde e ao meio ambiente por mercúrio. *Engenharia sanitária*, v. 27, n. 4, p. 317-9, 1988.

PIRRONE, N.; PACYNA, J.M.; BARTH, H. Atmospheric Mercury Research in Europe, *Atmos. Environ.*, v.35, p.2997–3006, 2001.

POINTS, E. N–3 fatty acids in patients with multiple cardiovascular risk factors. *N Engl J Med*, v. 368, p. 1800-1808, 2013.

PNUMA - Programa das Nações Unidas sobre Meio Ambiente, Seção de Químicos, DTI, Resumo de Informações sobre Oferta, Comércio e demanda de Mercúrio, requerido pela Decisão 23/9 do Conselho Diretivo do PNUMA, Novembro de 2006.

POISSANT, L.; DOMMERGUE, A.; FERRARI, C.P. Mercury as a global pollutant. *Journal de Physique Iv*, v. 12, p. 143-160, 2002. DOI: 10.1051/jp4:20020457

PROVARZEA - Projeto Manejo dos Recursos Naturais da Várzea. A vida da piramutava e da dourada. 2005. IBAMA.

RAMIREZ, L.; MARTINEZ, C.; ZAPATERO, S.; HERRANZ, R. Incidencia sanitária y evaluación toxicológica de alumínio (Al), mercúrio (Hg), plomo (Pb) y arsénico (As). *Alimentaria*, v. 186, p. 67-70, 1987.

RASMUSSEN, R.S.; MORRISEY, M.T. Effects of canning on total mercury, protein, lipid, and moisture content in troll-caught albacore tuna (*Thunnus alalunga*). *Food chemistry*,v. 101, n. 3, p. 1130-1135, 2007.

ROULET, M.; LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrolitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air and Soil Pollution*, v.80, p.1079-1088, 1995.

SANTOS, G. M. (2006). Peixes comerciais de Manaus. Ibama: ProVárzea/IBAMA-INPA, 2006. 100p

SEMADS - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. 2001. Ambiente das águas no Estado do Rio de Janeiro. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Ed. Weber, W. Rio de Janeiro. 30p.

US EPA - US Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I – Human Health Evaluation Manual. Office of Emergency and Remedial Response – Chapter 8 – Risk characterization, Washington, DC, 1989.

VETTORI, M.V.;ALINOVI, R.;BELLETTI, S.;GOLDONI, M.;FRANCHINI, I.; MUTTI, A. In vitro models for the evaluation of the neurotoxicity of methylmercury. Current state of knowledge. *La Medicina del lavoro*, v. 94, n. 2, p. 183-191, 2002.

WASSERMAN, J.C.; HACON, S.S.; WASSERMAN, M.A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. *Mundo e vida*, v. 2, p. 46-53, 2001.

WHO - World Health Organization. Environmental Health Criteria 1: Mercury. Geneva, 1976. 131.

\_\_\_\_\_ - World Health Organization. Lead, cadmium and mercury, Trace Elements in Human Nutrition and Health. Geneva, 1996.

\_\_\_\_\_ - World Health Organization. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Geneva, 2003, 61 p.

\_\_\_\_\_ - World Health Organization. <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/2edvol1c.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol1c.pdf)> Acessado em março/2016.

ZAHIR, F.; RIZWI, S.J.; HAQ, S.K.; KHAN, R.H. Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental toxicology and pharmacology*, v.20, p. 351-360, 2005.  
DOI:10.1016/J.ETAP.2005.03.007

## 6 ANEXOS

### 6.1 COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO 1



Food and Chemical Toxicology

13:56

Você ▾

↳ Responder | ▾

Full Length Article

Dear Camila,

Your submission entitled "Mercury concentration in fishes marketed Amazon Basin: health hazard index" has been received by Food and Chemical Toxicology

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/fct/>.

Your username is: [camila\\_cva@hotmail.com](mailto:camila_cva@hotmail.com)

Your password is: \*\*\*\*\*

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System  
Food and Chemical Toxicology

### 6.2 COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO 2

## Submission Confirmation

---

Thank you for your submission

---

<b>Submitted to</b>	Journal of Food Science
<b>Manuscript ID</b>	JFDS-2016-0665
<b>Title</b>	Total Mercury in Canned Tuna Marketed in Southwest Brazil and Health Assessment
<b>Authors</b>	Alva, Camila Mársico, Eliane Ribeiro, Roberta Carneiro, Carla Simoës, Julia Ferreira, Micheli
<b>Date Submitted</b>	01-May-2016