


ORIGINAL ARTICLE

# Determinação de metais em peixes e camarão-rosa (*Farfantepenaeus paulensis*) do estuário da Lagoa dos Patos (Pelotas-RS, Brasil) por MIP OES

*Determination of metals in fish and shrimp (Farfantepenaeus paulensis) from Patos Lagoon (Pelotas- RS, Brazil) by MIP OES*

Sandy Araújo Silva<sup>1</sup>, Daisa Hakbart Bonemann<sup>1</sup>, Josiane dos Santos da Silva<sup>1</sup>, Janaína Garcia Timm<sup>1</sup>, Anderson Schwingel Ribeiro<sup>1</sup>, Mariana Antunes Vieira<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui), Capão do Leão/RS - Brasil

\*Corresponding Author: Mariana Antunes Vieira, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui), Campus Capão do Leão, s/n, Caixa Postal: 354, CEP: 96160-000, Capão do Leão/RS - Brasil, e-mail: maryanavieira@hotmail.com

**Cite as:** Silva, S. A., Bonemann, D. H., Silva, J. S., Timm, J. G., Ribeiro, A. S., & Vieira, M. A. (2019). Determination of metals in fish and shrimp (*Farfantepenaeus paulensis*) from Patos Lagoon (Pelotas - RS, Brazil) by MIP OES. *Brazilian Journal of Food Technology*, 22, e2018049. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.04918>

## Resumo

No presente trabalho, a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas foi empregada para determinar as concentrações de Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn em amostras de peixes (bagre, tainha, traíra, pintado e corvina) e de Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn em amostras de camarão-rosa (*Farfantepenaeus paulensis*). As amostras foram preparadas usando a decomposição ácida com o sistema de refluxo. Para as análises de peixes, fez-se a comparação de dois sistemas de introdução de amostras no plasma: a nebulização convencional e o sistema *multimode*. Para se obterem as melhores condições utilizando o sistema *multimode*, parâmetros, como a concentração de HCl e do agente redutor NaBH<sub>4</sub>, foram investigados. A exatidão do método foi avaliada através de análises de materiais de referência certificados e de testes de adição de analito. As recuperações obtidas foram satisfatórias para ambas as amostras. Para os peixes, os melhores resultados foram obtidos usando o sistema *multimode* e as concentrações encontradas (em mg kg<sup>-1</sup>) foram 6,43 a 24,7 para Al; 0,41 a 6,6 para Cu; 168,2 a 211,2 para Mg, e 23,1 para Zn. Para as amostras de camarão-rosa, as concentrações máximas (em mg kg<sup>-1</sup>) encontradas foram: 92,1 para Al; 1.070 para Ca; 4,57 para Cu; 87,9 para Fe; 451 para Mg; 8,9 para Mn, e 29,2 para Zn. Todas as concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn encontradas estão dentro dos limites permitidos pela legislação vigente no Brasil, para pescados. Os resultados obtidos mostraram a adequabilidade do método utilizando a técnica de MIP OES para determinação multielementar em amostras de peixe e camarão-rosa.

**Palavras-chave:** Peixes; Camarão; Metais; MIP OES; Decomposição ácida.



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença [Creative Commons Attribution](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

## Abstract

In the present work, the microwave induced plasma optical emission spectrometry technique was employed to determine the concentrations of Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb and Zn in fish samples (catfish, mullet, wolf fish, spotted sorubim and croaker) and Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti and Zn in shrimp (*Farfantepenaeus paulensis*) samples. Samples were prepared by acid decomposition with reflux system. For fish analysis, two systems of sample introduction into plasma were compared: conventional nebulization and multimode system. In order to get the best conditions using the multimode system, parameters such as the concentrations of HCl and of reducing agent NaBH<sub>4</sub> were investigated. The method accuracy was assessed through analysis of certified reference materials and analyte addition tests. The obtained recoveries were satisfactory for both samples. For fish, the best results were obtained using the multimode system and the maximum concentrations (in mg·kg<sup>-1</sup>) were: 6.43 to 24.7 for Al; 0.41 to 6.6 for Cu; 168.2 to 211.2 for Mg and 23.1 for Zn. For shrimp samples, the maximum concentrations (in mg·kg<sup>-1</sup>) were: 92.1 for Al; 1,070 for Ca; 4.57 for Cu; 87.9 for Fe; 451 for Mg; 8.9 for Mn and 29.2 for Zn. All concentrations found for Cd, Cu, Pb and Zn are within the limits permitted by the current legislation in Brazil for fish. The results showed the suitability of the present method using MIP OES technique for multielemental determination in fish and shrimp samples.

**Keywords:** Fish; Shrimp; Metals; MIP OES; Acid decomposition.

## 1 Introdução

Reconhecido como um alimento fundamental em uma dieta equilibrada, os peixes e os frutos do mar são uma excelente fonte de proteínas, vitaminas, minerais e ácidos graxos essenciais (ômega-3) (Olmedo et al., 2013). Dentre os benefícios associados ao seu consumo, destaca-se a redução do risco de doenças cardiovasculares e o auxílio no desenvolvimento neurológico em crianças (Mozaffarian & Rimm, 2006; Olmedo et al., 2013).

A produção e o consumo de pescados no Brasil vêm crescendo a cada ano. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA), o consumo de pescados no Brasil é de 14,4 kg por habitante por ano, superando o recomendado pela Organização Mundial da Saúde, que é de 12 kg por habitante por ano. O Relatório da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) estima que o País registre um crescimento de 104% na pesca e aquicultura até 2025, apontando, desta forma, um incremento neste setor (Brasil, 2017).

Os peixes, por serem consumidores e pertencerem ao nível superior da cadeia alimentar aquática, podem acumular poluentes persistentes (Mansour & Sidky, 2002; Karadede et al., 2004). Dados científicos indicam que os peixes são, potencialmente, as principais fontes da exposição humana a vários poluentes ambientais, tais como os metais tóxicos. Esses compostos estão naturalmente presentes em ambientes aquáticos e chegam através de vários processos geoquímicos ou fontes antropogênicas, como as águas industriais e agrícolas, e os esgotos urbanos (Chahid et al., 2014).

Uma das características dos metais é a falta da biodegradabilidade. Quando inseridos no ambiente aquático, são redistribuídos em toda coluna de água, sendo depositados ou acumulados em sedimentos e consumidos pela biota (fitoplâncton, zooplâncton, comunidades bentônicas, peixes e demais vertebrados aquáticos). Logo, os peixes são também considerados bons indicadores de poluição aquática (Makedonski et al., 2017; Bosch et al., 2016).

Alguns metais, em quantidades mínimas, desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos, sendo estes chamados de metais essenciais, como Ca, Cu, Fe, Mg, Na, Zn, etc. Outros, diversamente, não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo, sendo estes chamados de metais não essenciais, como Al, Cd, Hg, Pb, etc. (Lima & Merçon, 2011; Carmo et al., 2011).

No Brasil, o controle da quantidade de resíduos contaminantes em alimentos de origem vegetal e animal é realizado pelo MAPA. O Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) é um programa federal de inspeção e fiscalização das cadeias produtivas de alimentos que tem como objetivo realizar o monitoramento da presença de resíduos de substâncias químicas potencialmente nocivas à saúde do consumidor, incluindo contaminantes orgânicos e inorgânicos. Para pescados e crustáceos, a Instrução Normativa n.º 13 de 15 de julho de 2015 divulgou o subprograma de monitoramento do PNCRC (Brasil, 2015), destacando os limites de referências para os contaminantes inorgânicos As, Cd, Pb e Hg, nestes parâmetros: As ( $1.000 \mu\text{g kg}^{-1}$ ); Cd ( $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  em pescados e  $500 \mu\text{g kg}^{-1}$  em crustáceos), Pb ( $300 \mu\text{g kg}^{-1}$  em pescados e  $500 \mu\text{g kg}^{-1}$  em crustáceos) e Hg ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  em pescados e  $500 \mu\text{g kg}^{-1}$  em crustáceos). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) também estabelece os limites máximos para contaminantes inorgânicos em pescados e crustáceos através da Resolução n.º 42 de 29 de agosto de 2013 (Brasil, 2013). Para pescados, os elementos As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg e Zn apresentam limites (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) de 1,0; 0,05; 0,1; 30; 0,30; 0,5 e 50,0, respectivamente. Para os crustáceos, os limites são os mesmos mencionados na Instrução Normativa n.º 13 (Brasil, 2015).

Os ambientes estuarinos, como, por exemplo, o da Lagoa dos Patos, possuem características de variação de salinidade e elevada concentração de nutrientes e de sedimentos, proporcionando o desenvolvimento de espécies adaptadas às peculiaridades desse ecossistema. No litoral brasileiro, as áreas estuarinas são amplamente utilizadas por comunidades pesqueiras.

Os principais recursos pesqueiros que ocorrem no estuário Lagoa dos Patos são os peixes bagre (*Netuma Barba*), espécie considerada em colapso e que se alimenta de fragmentos de peixes e de siri; a corvina (*Micropogonias furnieri*), que se alimenta de algas, poliquetas, pequenos peixes, crustáceos e moluscos; a tainha (*Mugil platanus*), que se alimenta de detritos, microrganismos bentônicos, bactérias e vegetais em decomposição, e o camarão-rosa (*Farfantepenaeus paulensis*), espécie com enorme dependência do estuário e o mais importante crustáceo da Lagoa do ponto de vista econômico. Todas estas espécies são ameaçadas com sobrepesca (Vasconcellos & Haimovici, 2006). Também são encontrados os peixes pintado (*Pimelodus clarias*), considerado um peixe omnívoro, alimentando-se principalmente de insetos e restos vegetais, e a traíra (*Hoplias malabaricus*), que é um peixe carnívoro, alimentando-se de insetos, rãs e pequenos peixes (Fischer et al., 2011).

No entanto, a ocupação urbana desordenada e os fortes impactos ambientais atrelados ao desenvolvimento de atividades humanas e industriais, desenvolvidas às margens dos estuários, constituem uma ameaça para esses ambientes. A grande carga de poluentes lançados nos estuários e seus arredores vem diminuindo o estoque pesqueiro, o que reflete negativamente e de forma acentuada nas condições de vida das populações ribeirinhas (Sanchez Filho et al., 2013; Paiva et al., 2009). Por essas razões, torna-se importante o desenvolvimento de métodos analíticos com alta sensibilidade e seletividade para determinar as concentrações de metais em peixes e crustáceos, a fim de avaliar o possível risco do seu consumo para a saúde humana (Karadede et al., 2004).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES), usando diferentes modos de introdução de amostras no plasma, para determinar as concentrações de Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn, em amostras de peixes, e de Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn, em amostras de camarão-rosa.

## 2 Parte experimental

### 2.1 Instrumentação

As determinações das concentrações dos metais foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas da Agilent Technologies, modelo 4200 (Melbourne, Austrália).

Para a introdução de amostra no MIP OES, foram utilizados dois sistemas: um deles, composto por câmara de nebulização ciclônica tipo duplo passo (nebulização convencional), e o sistema *multimode* de introdução de amostras (MSIS), que opera de modo simultâneo à nebulização convencional e à geração química de vapor, conforme é apresentado na Figura 1. O nebulizador de ambos os sistemas foi do tipo OneNeb inerte. O gás utilizado para a manutenção do plasma foi o nitrogênio, obtido do ar atmosférico, a partir de um gerador de nitrogênio da Agilent Technologies, modelo 4107 (Melbourne, Austrália). A vazão de introdução de amostra foi de 2 mL min<sup>-1</sup>, correção de sinal de fundo automático, frequência do magnetron de 2.450 MHz, potência aplicada de 1 kW, tempo de leitura de 5 segundos, três replicatas e estabilização de 15 segundos. As condições operacionais para cada analito, como comprimento de onda, posição de observação no plasma e vazão do nebulizador, respectivamente, foram: Al: 396,152 nm; posição -10 e 0,95 L min<sup>-1</sup>; Ba: 455,403 nm; posição 10 e 0,65 L min<sup>-1</sup>; Ca: 393,366 nm; posição 10 e 0,6 L min<sup>-1</sup>; Cd: 228,802 nm; posição 10 e 0,55 L min<sup>-1</sup>; Cr: 425,433 nm; posição -10 e 0,95 L min<sup>-1</sup>; Cu: 324,754 nm; posição zero e 0,70 L min<sup>-1</sup>; Fe: 259,993 nm, posição zero, 0,45 L min<sup>-1</sup>; Hg: 253,652 nm; posição zero e 0,75 L min<sup>-1</sup>; Mg: 285,213 nm; posição 10 e 0,9 L min<sup>-1</sup>; Mn: 403,076 nm; posição zero, 0,85 L min<sup>-1</sup>; Ni: 352,454 nm; posição zero, 0,7 L min<sup>-1</sup>; Pb: 405,781 nm; posição -10 e 0,70 L min<sup>-1</sup>; Sb: 231,147 nm; posição zero e 0,75 L min<sup>-1</sup>; Ti: 334,941 nm; posição 10 e 0,60 L min<sup>-1</sup>, e Zn: 213,875 nm; posição zero e 0,45 L min<sup>-1</sup>.

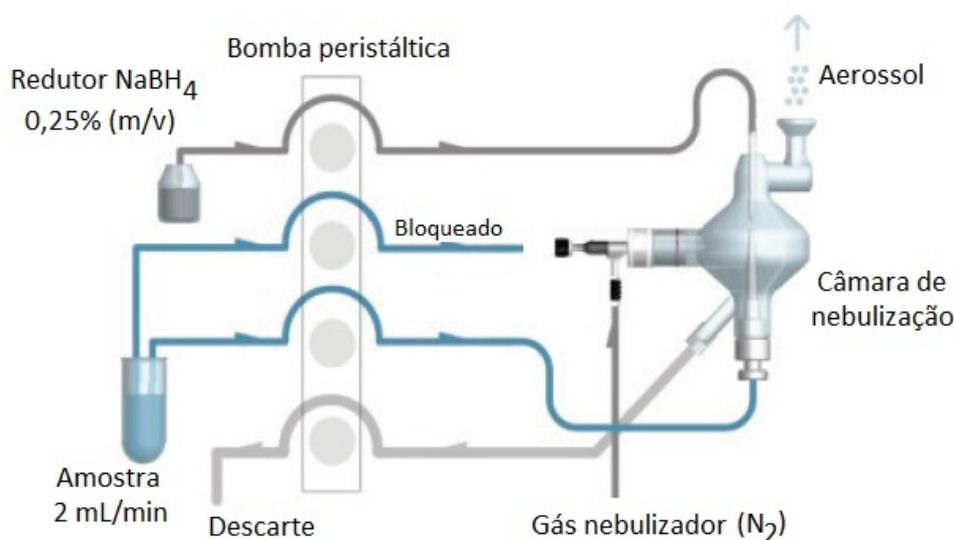


Figura 1. Esquema de funcionamento do sistema *multimode* em modo duplo. Fonte: Adaptado de Amorin (2016).

Para o preparo das amostras de peixe e camarão, utilizou-se um bloco digestor convencional modelo MA-4025 (Marconi, Brasil). Aos tubos de digestão, foram acoplados os sistemas de refluxo (dedo frio) com um encaixe de Teflon, que apresenta uma ranhura lateral para alívio de pressão. O sistema citado tem circulação interna de água com temperatura controlada de 15°C através de um banho termostatizado modelo MA-083 (Marconi, Brasil). Maiores informações sobre o sistema podem ser encontradas conforme descrito por Oreste et al. (2013).

## 2.2 Reagentes e amostras

Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico. Para o preparo das soluções, água deionizada obtida a partir de um sistema de destilação de vidro modelo MA078/5 (Marconi, Brasil) e posteriormente eluída em um desionizador modelo CS1800 Evolution (Permutation, Brasil) foi utilizada. Os ácidos utilizados foram HNO<sub>3</sub> 65% (m/m) (Vetec, Brasil) e HCl 37% (m/m) (Química Moderna, Brasil). Ambos foram bidestilados em um destilador de quartzo MA-075 (Marconi, Brasil). Foi utilizado também H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% (m/m) (Dinâmica, Brasil). A solução redutora foi preparada a partir do NaBH<sub>4</sub> 96,0% (Fluka, Alemanha) e estabilizada com

NaOH 99,0% (Vetec, Brasil). As soluções padrão foram preparadas a partir da solução padrão multielementar contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de cada analito (Sigma-Aldrich, Suíça), com exceção do Hg, em que foi utilizada uma solução estoque monoelementar contendo 1.000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka, Suíça). A exatidão foi avaliada usando materiais de referência certificados: TORT-2 (hepatopâncreas de lagosta), DORM-3 (músculo de peixe) e DOLT-4 (fígado de peixe) ambos do National Research Council Canada (NRC); SRM 2976 (tecido de mexilhão) e SRM 1546 (homogeneizado de carne), ambos do National Institute of Standards and Technology (NIST), e também com testes de adição e recuperação do analito. Os padrões para as curvas de calibração foram preparados em meio de HNO<sub>3</sub> 2,2% (v/v).

As amostras de peixes incluindo diferentes espécies, como bagre (*Netuma Barba*), tainha (*Mugil platanus*), pintado (*Pimelodus maculatus*), traíra (*Hoplias malabaricus*) e corvina (*Micropogonias furnieri*), foram adquiridas no Mercado Público de Pelotas (cerca de três a quatro peixes de cada espécie). As amostras de camarão-rosa (da espécie *Farfantepenaeus paulensis*) foram adquiridas em diferentes locais: na colônia de pescadores Z-3 em Pelotas-RS (Z3/RS), na comunidade de pescadores de São José do Norte-RS (SJM/RS) e na comunidade de pescadores de Palhoça-SC (PL/SC). As amostras de peixes foram adquiridas in natura na forma de filés (limpos). Os camarões foram limpos, descartando a cabeça e a casca. Após a etapa de limpeza, cada amostra foi triturada em um processador doméstico para melhor homogeneização e todas foram congeladas a -16 °C até o momento do preparo da amostra para as análises.

### 2.3 Métodos de preparo de amostra

Para o preparo das amostras de peixes, utilizou-se o método que foi desenvolvido por Alves et al. (2018). Foi pesado aproximadamente 0,25 g de amostras de filé de peixe diretamente nos tubos de digestão e, posteriormente, adicionaram-se 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> 65,0% (v/v). Em seguida, o sistema de refluxo foi acoplado aos tubos de digestão e, então, os tubos foram levados ao aquecimento no bloco digestor por duas horas a 150 °C. Passados três quartos do tempo de decomposição previsto, adicionaram-se aos tubos 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e deixou-se por mais 30 minutos no bloco digestor. Após o resfriamento, a solução resultante foi transferida de forma quantitativa para frascos volumétricos de polipropileno e avolumadas a 50,0 mL com água deionizada.

Para as amostras de camarão, foi pesado 1,5 g de amostra *in natura* nos tubos de digestão e adicionados 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> 65,0% (v/v). Foi utilizado o mesmo sistema mencionado anteriormente e as amostras permaneceram por uma hora e 30 minutos a 120°C no bloco digestor. Transcorrido este tempo, adicionou-se 1,40 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e deixou-se em aquecimento por mais 30 minutos. Após o resfriamento, a solução resultante foi transferida para frascos de polipropileno e avolumada a 50,0 mL com água deionizada.

## 3 Resultados e discussão

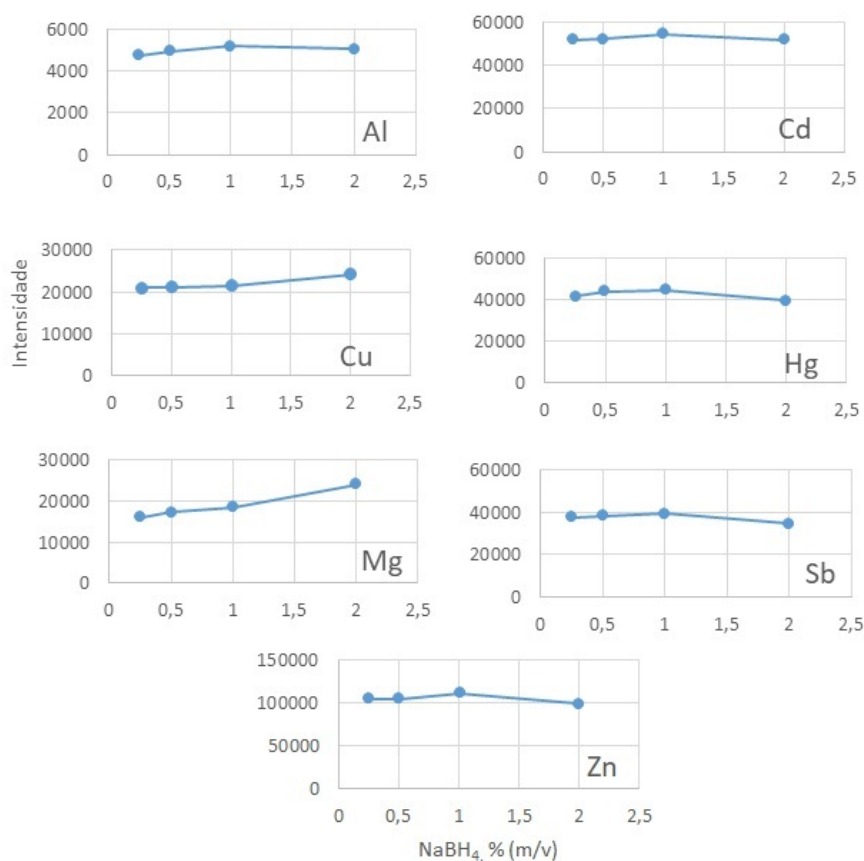
### 3.1 Determinação de Al, Bi, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb, Ti e Zn em peixes por MIP OES

#### 3.1.1 Avaliação dos parâmetros operacionais para o sistema multimode para a análise de peixes

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) é uma técnica multielementar que utiliza o plasma como fonte de energia, sustentado pelo nitrogênio retirado do ar atmosférico, o que a torna bastante vantajosa para análises laboratoriais, sem elevado custo. Essa técnica tem sido empregada para análises de amostras ambientais, de alimentos, etc. Um dos fatores que podem afetar a sensibilidade das técnicas de plasma, como a MIP OES, é o transporte da amostra. Normalmente, os sistemas de introdução convencionais fazem uso de nebulizadores pneumáticos. A técnica de MIP OES possui um sistema que utiliza uma câmara ciclônica modificada, denominada de sistema *multimode*, como mostrado na Figura 1. A utilização deste sistema tem como objetivo melhorar o transporte para alguns analitos, como os

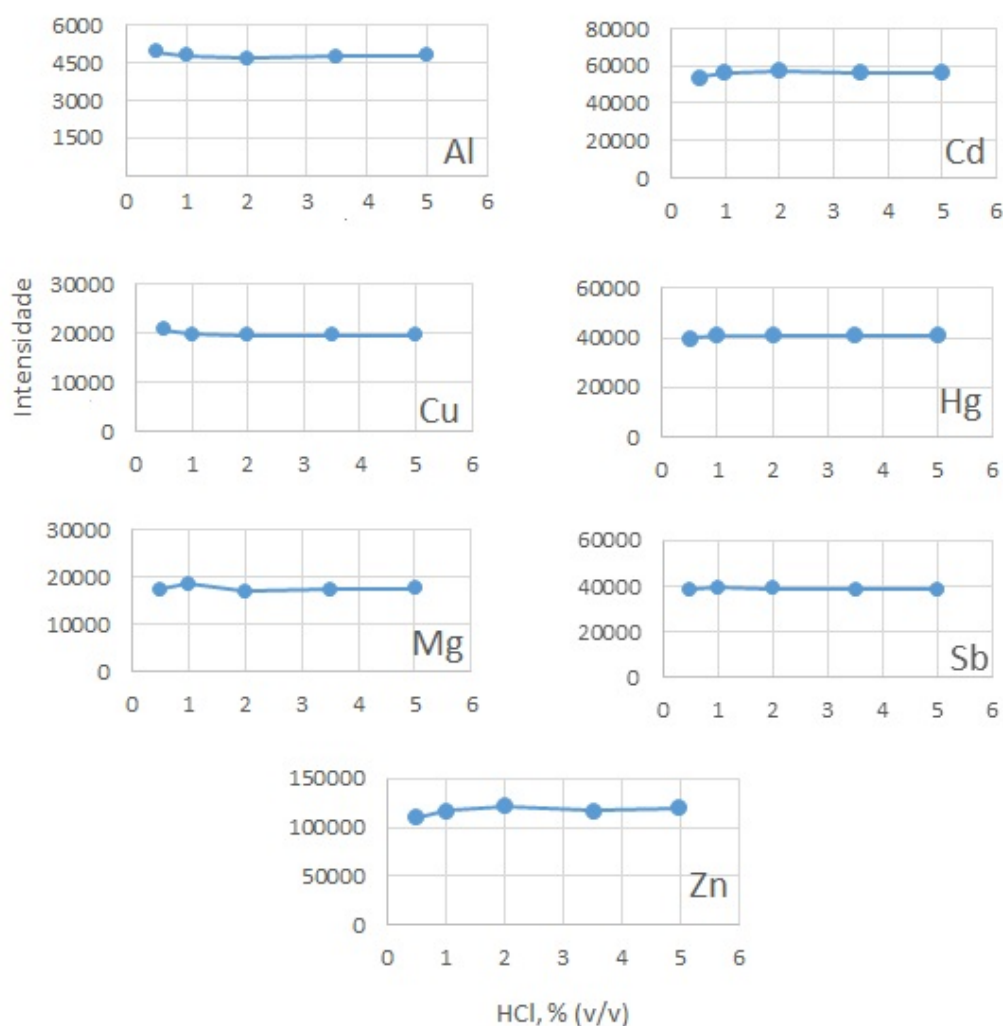
formadores de hidreto (As, Pb, Sb, etc.) ou de vapor frio (Hg, Cd), devido à possibilidade de promover a geração química de vapor simultaneamente com a introdução da amostra por nebulização convencional (Amorin, 2016). Assim, neste trabalho, foi realizada uma comparação do sistema de introdução de amostra por nebulização convencional e do sistema *multimode* para as determinações dos analitos nas amostras de peixes. Assim, alguns parâmetros do sistema *multimode*, como a concentração do agente redutor  $\text{NaBH}_4$  e do carreador  $\text{HCl}$ , foram avaliados.

O efeito da concentração do agente redutor  $\text{NaBH}_4$  foi avaliado em função do sinal de intensidade para os analitos Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn, em um intervalo de 0,25 a 2,0% (m/v), e fixando a concentração de  $\text{HCl}$  em 2,0% (v/v). Para estes estudos, utilizou-se uma solução padrão contendo  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2, na qual é possível observar que o aumento da concentração de  $\text{NaBH}_4$  não provocou variações significativas nos sinais de intensidades para os analitos. Para Cd, Hg, Sb e Zn, observou-se um pequeno decréscimo do sinal a partir de 1,0% (m/v). Este fato pode estar relacionado com a diluição do vapor pelo excesso de gás hidrogênio produzido na reação química dentro do sistema *multimode* (Amorin, 2016). Assim, foi adotada a concentração de  $\text{NaBH}_4$  0,5% (m/v) em meio de 0,5% (m/v) de  $\text{NaOH}$  (valor de concentração de  $\text{NaOH}$  recomendado pelo fabricante) para os estudos.



**Figura 2.** Efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  para Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn usando o sistema *multimode*.

Da mesma forma para o  $\text{NaBH}_4$ , o efeito da concentração de  $\text{HCl}$  foi avaliado no intervalo de 0,5 a 5,0% (v/v) e fixando a concentração de  $\text{NaBH}_4$  em 0,5% (m/v). De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, foi possível observar que também não houve variação significativa nos sinais de intensidades dos analitos em estudo com o aumento da concentração de  $\text{HCl}$ . Assim, a concentração de  $\text{HCl}$  2,0% (v/v) foi escolhida, para não haver sobrecarga de ácido na tocha do MIP OES, pois o recomendado pelo fabricante é que se utilizem concentrações de, no máximo, 5% (v/v).



**Figura 3.** Efeito da concentração de HCl para Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn usando o sistema *multimode*.

### 3.1.2 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão

Os parâmetros de mérito (Tabela 1), para a determinação das concentrações de Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn, nas amostras de peixes, foram obtidos a partir dos dados das curvas de calibração e utilizando os dois sistemas de introdução de amostra: a nebulização convencional e o sistema *multimode*. A faixa linear de calibração empregada para a nebulização convencional foi de 0,1 a 5 mg L<sup>-1</sup> e, para o sistema *multimode*, foi de 10 a 250 µg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.** Parâmetros de mérito obtidos pela nebulização convencional e pelo sistema *multimode*.

Nebulização convencional				
Analito	a (L mg <sup>-1</sup> )	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )	R
Al	29100	1,2	3,9	0,999
Cd	28960	0,2	0,8	0,999
Cu	132806	0,2	0,6	0,999
Hg	5045	0,6	1,9	0,971
Mg	300263	0,05	0,2	0,999
Sb	6447	0,5	1,7	0,999
Zn	22178	0,1	0,3	0,999

**Tabela 1.** Continuação...

Sistema <i>multimode</i>				
	a (L mg <sup>-1</sup> )	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )	R
Al	34577	0,04	0,13	0,999
Cd	29464	0,19	0,64	0,999
Cu	198600	0,01	0,05	0,999
Hg	86502	0,01	0,05	0,999
Mg	229700	0,01	0,01	0,999
Sb	9700	0,6	1,9	0,996
Zn	48400	0,01	0,03	0,999

a: coeficiente angular da curva de calibração; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; R: coeficiente de correlação linear.

Através dos resultados dos parâmetros de mérito para ambos os sistemas, é possível observar que as curvas de calibração apresentaram coeficiente de correlação linear maior que 0,99, indicando a boa linearidade para os dois sistemas de introdução de amostras, com exceção do Hg, que, pelo sistema de nebulização convencional, obteve coeficiente de correlação linear de 0,971. Em relação a outras técnicas multielementares, o MIP OES com sistema *multimode* permitiu, neste trabalho, alcançar melhores limites de detecção e quantificação. Por exemplo, Sanches Filho et al. (2013), ao avaliarem metais em pescados pela técnica de ICP OES, obtiveram limites de quantificação de 6,92; 0,87; 5,30, e 7,40 mg kg<sup>-1</sup> para Al, Cd, Cu e Zn, respectivamente. Também foi observada uma melhora na sensibilidade em relação ao sistema de nebulização convencional, conforme pode ser observado pelos valores dos coeficientes angulares das curvas obtidos, provavelmente em função da geração química de vapor ocorrer simultaneamente, principalmente para os elementos que geram hidretos (Sb, por exemplo) ou vapor (Hg e Cd).

Com o intuito de avaliar a exatidão do método para as determinações multielementares em peixes e camarões pela técnica de MIP OES, foram analisados diferentes materiais de referência certificados de origem biológica. Os mesmos foram preparados de acordo com o método usado para as amostras de peixes. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados de concentração obtidos de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn nos materiais de referência certificados (n = 3).

	Valor certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Valor encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	DPR (%)	Recuperação (%)
SRM 2976 (tecido de mexilhão)				
Al	134 ± 34	130 ± 1,3	1,0	97,0
DOLT-4 (fígado de peixe)				
Cd	24,3 ± 0,8	21,1 ± 0,03	0,2	87,0
Cu	31,2 ± 1,1	30,7 ± 0,4	1,3	98,4
Mg	1500*	1303 ± 68,2	5,2	86,8
TORT-2 (hepatopâncreas de lagosta)				
Cd	26,7 ± 0,6	27,9 ± 0,2	0,7	104,4
Cu	106 ± 10	108,8 ± 0,2	0,2	102,6
Fe	105 ± 13	99,6 ± 7,9	7,9	94,8
Mn	13,6 ± 1,2	13,8 ± 0,7	5,0	101,4
Ni	2,5 ± 0,19	2,3 ± 0,11	4,8	92,0
Zn	180 ± 6,0	181,6 ± 1,7	0,9	100,9
DORM-3 (músculo de peixe)				
Zn	51,3 ± 3,1	42,2 ± 0,9	2,1	82,3
SRM 1546 (homogeneizado de carne)				
Mg	163 ± 11	175,4 ± 7,6	4,3	107,6

\*Valor informado; DPR: desvio padrão relativo.



De acordo com os resultados, observou-se uma boa exatidão do método, pois houve concordância entre os resultados obtidos e os valores certificados ou informados para os analitos, com 95% de confiança. As recuperações variaram entre 82,3% e 110,9%, e estão em acordo com os valores de referência aceitáveis pela Association of Official Analytical Chemists (2012), de 80% a 120%. Os valores de desvio padrão relativo (DPR) foram menores que 7,9%, comprovando a boa precisão.

O teste de adição e recuperação do analito também foi aplicado em uma amostra de peixe (corvina) para aqueles elementos que não foram determinados em alguns materiais de referência certificados (por exemplo, devido ao uso de uma massa de amostra elevada). Foram avaliados três níveis de concentrações para ambos os sistemas de introdução de amostras investigados. Para o sistema de nebulização convencional, foram 0,1; 0,25 e 0,5 mg L<sup>-1</sup>, e para o sistema *multimode*, 50, 100 e 200 µg L<sup>-1</sup>, considerando a faixa linear empregada para cada analito. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

**Tabela 3.** Concentrações obtidas de Al, Cd, Cu, Mg, Sb e Zn por MIP OES utilizando o sistema de nebulização convencional após diferentes adições (n = 3).

Analito	Sem adição	0,1 mg L <sup>-1</sup>	0,25 mg L <sup>-1</sup>	0,5 mg L <sup>-1</sup>
Al	< LD	0,11 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,52 ± 0,01
Cd	< LD	0,08 ± 0,01	0,2 ± 0,01	0,41 ± 0,01
Cu	< LQ	0,09 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,41 ± 0,01
Mg	0,33 ± 0,01	0,42 ± 0,23	0,55 ± 0,01	0,76 ± 0,01
Sb	< LQ	0,22 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,55 ± 0,01
Zn	< LD	0,04 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,38 ± 0,01

LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

Com base nos resultados apresentados para o sistema de nebulização convencional (Tabela 3), apenas Al, Cd, Cu e Mg tiveram boas recuperações, entre 82% e 110%. Os analitos Sb e Zn tiveram recuperações abaixo dos valores de referência aceitáveis pela AOAC, demonstrando que, para alguns elementos, principalmente os que geram hidretos, o sistema de nebulização convencional não é tão sensível como o sistema *multimode*. Para Hg, não foi possível recuperar as adições. Já para o sistema *multimode* (Tabela 4), as recuperações obtidas para os analitos Hg e Sb ficaram entre 93,1% e 115,0%, indicando a boa exatidão do método.

**Tabela 4.** Concentrações obtidas de Hg e Sb por MIP OES utilizando o sistema *multimode* após diferentes adições (n = 3).

Analito	Sem adição	50 µg L <sup>-1</sup>	100 µg L <sup>-1</sup>	200 µg L <sup>-1</sup>
Hg	< LD	52,7 ± 0,6	115,7 ± 0,3	186,2 ± 0,7
Sb	< LD	53,4 ± 0,4	108,7 ± 1,4	206,6 ± 10,4

LD: limite de detecção.

### 3.1.3 Resultados de concentração de Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn em amostras de peixes

As concentrações de Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb e Zn em cinco espécies de peixes típicos do estuário da Lagoa dos Patos foram determinadas utilizando os dois sistemas de introdução de amostras: nebulização convencional e o sistema *multimode*. Quando se empregou a nebulização convencional, foi possível quantificar apenas o Mg e as concentrações encontradas (em mg kg<sup>-1</sup>) foram: 155,5 ± 8,4 (bagre); 191,5 ± 8,7 (tainha); 170,7 ± 12,6 (traíra); 167,5 ± 17 (pintado) e 167,7 ± 16,9 (corvina). Os resultados para os outros elementos ficaram abaixo do limite de detecção do método. Quando o sistema *multimode* foi usado, foi possível quantificar mais analitos nas amostras e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5. Os valores de desvio padrão relativo variaram entre 0,1% e 7,0%, indicando uma boa precisão das medidas.

**Tabela 5.** Concentrações de Al, Cd, Cu, Hg, Mg, Sb, e Zn em peixes por MIP OES com sistema *multimode*. Valores em  $\text{mg kg}^{-1} \pm$  desvio padrão ( $n = 3$ ).

Analito	Bagre	Tainha	Traíra	Pintado	Corvina
Al	$6,43 \pm 0,22$	< LQ	$24,7 \pm 0,3$	< LQ	< LD
Cd	< LQ	< LD	< LD	< LQ	< LD
Cu	$0,63 \pm 0,07$	< LQ	< LD	$6,6 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,02$
Hg	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mg	$175,9 \pm 5,8$	$211,2 \pm 14,6$	$172,6 \pm 1,8$	$188,6 \pm 0,2$	$168,2 \pm 1,2$
Sb	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD
Zn	< LQ	< LQ	$23,1 \pm 0,1$	< LQ	< LQ

LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

A aplicação do sistema *multimode* permitiu quantificar Al, Cu, Mg e Zn em algumas amostras de peixes. O elemento Al foi detectado nas amostras de bagre e traíra, com concentrações de  $6,43$  e  $24,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. O valor mínimo encontrado ficou próximo ao relatado por Sanches Filho et al. (2013), em amostra de bagre ( $6,04 \text{ mg kg}^{-1}$ ). As concentrações encontradas para Al neste estudo ficaram abaixo do valor de ingestão média de  $30 \text{ mg}$  por dia (López et al., 2000; Dantas et al., 2007).

O elemento Cu foi detectado nas amostras de bagre, pintado e corvina, com concentrações na faixa de  $0,41$  a  $6,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . O valor máximo de Cu encontrado na amostra de pintado se aproximou ao encontrado por Alves et al. (2018), em peixes da mesma espécie do Canal São Gonçalo, e por Olmedo et al. (2013), em amostras obtidas no mercado público de Granada, Espanha, enquanto que o valor mínimo se aproximou ao encontrado por Grotto et al. (2012). As concentrações de Cu obtidas ficaram todas abaixo do limite máximo permitido para pescados pela ANVISA (Brasil, 2005), de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Para o Mg, as concentrações variaram de  $168,2$  a  $211,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Apesar de não existir legislação específica para a quantidade de Mg em alimentos, a ANVISA relata uma ingestão diária recomendada (IDR) de  $360 \text{ mg}$  por dia para adultos (Brasil, 2005). Grotto et al. (2012) encontraram um valor médio de  $265 \text{ mg kg}^{-1}$  de Mg em amostras de peixes de rio. Para o Zn, a concentração encontrada foi de  $23,1 \text{ mg kg}^{-1}$  apenas no peixe traíra, sendo este valor próximo ao encontrado por Sanches Filho et al. (2013), de  $20,97 \text{ mg kg}^{-1}$ , e está abaixo do limite máximo permitido, que é de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  (Brasil, 2013) em pescados, não indicando alguma contaminação nesta amostra. Para as demais amostras, as concentrações de Zn ficaram abaixo do LQ.

Como é possível observar, as maiores concentrações de Al e Zn foram encontradas na amostra de traíra. Tais resultados podem ser atribuídos ao fato de que a traíra é um peixe carnívoro, alimenta-se de animais que estão no nível maior na cadeia alimentar aquática, o que indica que as maiores concentrações são resultados do acúmulo de metais em função do fenômeno de biomagnificação (Sanches Filho et al., 2013). Para Cd, Hg e Sb, as concentrações ficaram abaixo do LD ou LQ para todas as amostras investigadas.

### 3.2 Determinação multielementar em amostras de camarão-rosa por MIP OES

#### 3.2.1 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão

Os parâmetros de mérito para a determinação de Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn em amostras de camarão estão apresentados na Tabela 6. A faixa linear da curva de calibração foi de  $0$  a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores dos coeficientes de correlação linear foram maiores que  $0,99$ , demonstrando a boa linearidade do método.

**Tabela 6.** Parâmetros de mérito obtidos por MIP OES.

Analito	a ( $\text{L}^{-1} \text{ mg}$ )	LD ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	LQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	R
Al	48555	0,02	0,05	0,999
Ba	427326	0,01	0,02	0,999
Ca	605804	0,10	0,30	0,999
Cd	32411	0,06	0,20	0,999

**Tabela 6.** Continuação...

Analito	a (L <sup>-1</sup> mg)	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )	R
Cr	65477	0,06	0,17	0,999
Cu	211835	0,08	0,24	0,999
Fe	14886	0,10	0,30	0,998
Mg	321698	0,11	0,32	0,999
Mn	58827	0,07	0,23	0,998
Ni	29508,4	0,02	0,06	0,999
Pb	16323	0,16	0,50	0,998
Sb	8125	0,82	2,50	0,998
Ti	47206	0,14	0,42	0,999
Zn	20486	0,15	0,50	0,999

a: coeficiente angular da curva de calibração; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; R: coeficiente de correlação linear.

De modo a avaliar a exatidão, o teste de adição e recuperação do analito foi aplicado para uma amostra de camarão-rosa, adquirida no mercado público de Pelotas e então limpa. Foi realizada a adição de 1,5 mg L<sup>-1</sup> dos analitos investigados e os resultados obtidos, apresentados na Tabela 7, mostraram a boa exatidão do método, com valores de recuperação na faixa de 81% a 111%.

**Tabela 7.** Resultados obtidos após adição de 1,5 mg L<sup>-1</sup> em amostra de camarão (n = 3).

Analito	Sem adição	Após adição	Recuperação (%)
Al	0,06 ± 0,01	1,61 ± 0,02	103,0
Ba	< LD	1,59 ± 0,03	106,0
Ca	3,77 ± 0,27	4,98 ± 0,59	81,0
Cd	< LQ	1,58 ± 0,03	105,0
Cr	< LD	1,59 ± 0,07	106,0
Cu	< LD	1,51 ± 0,04	101,0
Fe	0,14 ± 0,05	1,53 ± 0,03	93,0
Mg	0,64 ± 0,01	2,18 ± 0,06	102,0
Mn	< LD	1,62 ± 0,06	108,0
Ni	< LD	1,66 ± 0,04	111,0
Pb	0,16 ± 0,01	1,53 ± 0,07	91,0
Sb	0,07 ± 0,02	1,58 ± 0,02	105,0
Ti	< LD	1,56 ± 0,02	104,0
Zn	< LD	1,52 ± 0,04	101,0

LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

### 3.2.2 Resultados de concentração de Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn em amostras de camarão

As concentrações obtidas para os analitos investigados nas amostras de camarão-rosa oriundas de três diferentes locais – estuário da Lagoa dos Patos, na qual se situa a colônia Z3, São José do Norte-RS e Palhoça-SC – são apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8.** Concentrações de Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn em amostras de camarão-rosa por MIP OES (n = 3).

Analito	Z3/RS (mg kg <sup>-1</sup> )	SJN/RS (mg kg <sup>-1</sup> )	PL/SC (mg kg <sup>-1</sup> )
Al	< LD	19,6 ± 2,1 (10,7)	92,1 ± 7,7 (8,4)
Ba	< LD	< LD	< LD
Ca	358 ± 21,7 (6,0)	1056 ± 25,9 (2,4)	1070 ± 8,8 (0,8)
Cd	< LD	< LD	< LD
Cr	< LD	< LD	< LD
Cu	3,02 ± 0,05 (1,6)	4,57 ± 0,26 (5,7)	3,20 ± 0,11 (3,4)
Fe	< LD	22,4 ± 1,65 (7,4)	87,9 ± 5,0 (5,7)
Mg	371 ± 8,6 (2,3)	389 ± 21,1 (5,4)	451 ± 14,3 (3,2)
Mn	0,51 ± 0,05 (9,8)	2,91 ± 0,27 (9,3)	8,9 ± 0,5 (5,6)
Ni	< LD	< LD	< LD
Pb	< LD	< LD	< LD
Sb	< LD	< LD	< LD
Ti	< LD	< LD	< LD
Zn	26,8 ± 0,1 (0,4)	29,2 ± 0,3 (1,0)	26,9 ± 0,6 (2,2)

LD: limite de detecção.

As amostras de SJN/RS e de PL/SC apresentaram valores de Al e Mn elevados ao compará-los com o índice diário recomendado (IDR), que é de 2,3 mg para o Mn (Brasil, 2005) e de 1 mg kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo para o Al (World Health Organization, 1996), indicando que estas não estariam aptas para o consumo. Estes elementos provavelmente são oriundos de contaminação pelas práticas agrícolas e pelo descarte inadequado de efluentes doméstico e industrial próximos da região em que são coletadas.

As amostras de PL/SC e SJN/RS apresentaram resultados de concentração para os elementos Ca e Fe maiores que o IDR de 1.000 e 14 mg, respectivamente (Brasil, 2005). Para o Cu e Mg, todas as amostras obtiveram IDR acima do valor recomendado (0,9 e 260 mg, respectivamente) e, para o Zn, os valores obtidos estão abaixo do IDR, que é de 7 mg (Brasil, 2005). As concentrações de Cu e Zn em todas as amostras de camarão estão abaixo dos limites permitidos pela legislação (30 mg kg<sup>-1</sup> para Cu e 50 mg kg<sup>-1</sup> para Zn). Os elementos Ba, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb e Ti apresentaram concentrações menores que o limite de detecção do método.

As concentrações de Mg e Fe encontradas em nosso trabalho são próximas daquelas reportadas por Grotto et al. (2012), em amostras de crustáceos, e as concentrações de Cu e Zn obtidas são próximas àquelas reportadas por Pinto et al. (2013) em amostras de camarão-rosa da cidade de Pelotas.

## 4 Conclusão

A utilização da decomposição ácida com sistema de refluxo como método de preparo das amostras de peixe e de camarão-rosa se mostrou uma boa alternativa para uma análise multielementar e com baixo custo operacional, quando comparado a outras técnicas. O método apresentou boa exatidão e precisão, atestada pela análise de material de referência certificado e testes de adição e recuperação do analito. Os valores de limite de detecção e quantificação obtidos são adequados aos limites máximos permitidos pela legislação brasileira para pescados. Foi possível observar que as concentrações encontradas dos analitos Cd, Cu, Pb, Hg e Zn nas amostras de peixes bagre, tainha, traíra, pintado e corvina) e de camarão-rosa estão dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira para contaminantes, indicando, desta forma, que não há contaminação nestas amostras. Para a maioria dos elementos, com exceção do Al nas amostras de camarão SJN/RS e PL/SC, os valores de concentração encontrados estão em acordo com o valor de ingestão diária recomendada (IDR). Assim, é de suma importância um monitoramento contínuo da concentração de elementos essenciais e não essenciais nos pescados do estuário da Lagoa dos Patos, de modo a assegurar a segurança alimentar, pelo

fato de que os peixes e camarões deste local servem como fonte de renda e também são consumidos pela população local.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo n.º 310917/2013-1) pela bolsa de produtividade de M. A. Vieira. Agradecem também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo suporte financeiro, através do Projeto aprovado no Edital n.º 001/2013 - Programa Pesquisador Gaúcho – PqG (2027-2551/13-3SIAFEM).

## Referências

- Alves, M. M., Medina, A. L., Pinto, A. M. T., Antunes, A. C. N., Sanches Filho, P. J., Ribeiro, A. S., & Vieira, M. A. (2018). Evaluation of the concentration of Cu, Zn, Pb and Cr in different fish species from the São Gonçalo channel in Pelotas-RS, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(2), 285-296. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170139>.
- Amorin, A. C. (2016). *Use of the Agilent Multimode Sample Introduction System (MSIS) for Simultaneous Hydride Determination and Conventional Nebulization Using the PerkinElmer Optima 7/8x00 Series ICP-OES Systems. Application note*. Califórnia: Agilent Technologies, Inc. Recuperado em 30 de junho de 2018, de <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6509EN.pdf>
- Association of Official Analytical Chemists – AOAC. (2012). *AOAC Official methods of analysis. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. Washington: AOAC.
- Bosch, A. C., O'Neill, B., Sigge, G. O., Kerwath, S. E., & Hoffman, L. C. (2016). Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(1), 32-48. PMID:26238481. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.7360>
- Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2005, setembro 22). Dispõe sobre o Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais (Resolução RDC n.º 269, de 22 de setembro de 2005). *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. Recuperado em 30 de junho de 2018, de [http://bvmsms.saude.gov.br/bvms/saudelegis/anvisa/2005/rdc0269\\_22\\_09\\_2005.html](http://bvmsms.saude.gov.br/bvms/saudelegis/anvisa/2005/rdc0269_22_09_2005.html)
- Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2013). Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos (Resolução RDC n.º 42, de 29 de agosto de 2013). *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. Recuperado em 30 de junho de 2018, de [http://bvmsms.saude.gov.br/bvms/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042\\_29\\_08\\_2013.pdf](http://bvmsms.saude.gov.br/bvms/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.pdf)
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2015, Julho 20). Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes - PNCR de 2015 para as cadeias de carnes bovina, suína, caprina, ovina, coelho, aves, avestruz, de leite, pescado, mel e ovos (Instrução Normativa n.º 13, de 15 de julho de 2015). *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. Recuperado em 30 de junho de 2018, de <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/documentos-da-pncrc/pncrc-2015.pdf>
- Brasil. (2017, janeiro). *Produção de peixes no Brasil cresce com apoio de pesquisas da Embrapa*. Governo do Brasil. Recuperado em 30 de junho de 2018, de <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/01/producao-de-peixes-no-brasil-cresce-com-apoio-de-pesquisas-da-embrapa>
- Carmo, C. A., Abessa, D. M. S., & Machado Neto, J. G. (2011). Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. *O Mundo da Saúde*, 35(1), 64-70. Recuperado em 30 de junho de 2018, de [http://bvmsms.saude.gov.br/bvms/artigos/metais\\_aguas\\_sedimentos\\_peixes\\_estuario\\_sao\\_vicente%20.pdf](http://bvmsms.saude.gov.br/bvms/artigos/metais_aguas_sedimentos_peixes_estuario_sao_vicente%20.pdf)
- Chahid, A., Hilali, M., Benhachimi, A., & Bouzid, T. (2014). Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 147, 357-360. PMID:24206730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.008>
- Dantas, S. T., Saron, E. S., Dantas, F. B. H., Yamashita, D. M., & Kiyataka, P. H. M. (2007). Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio. *Food Science and Technology (Campinas)*, 27(2), 291-297. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612007000200014>
- Fischer, L. G., Pereira, L. E. D., & Vieira, J. P. (2011). *Peixes estuarinos e costeiros* (2. ed.). Rio Grande: Luciano Gomes Fischer.
- Grotto, D., Batista, B. L., Carneiro, M. F. H., & Barbosa Junior, F. (2012). Evaluation by ICP-MS of essential, nonessential and toxic elements in Brazilian fish and seafood samples. *Food and Nutrition Sciences*, 3(9), 1252-1260. <http://dx.doi.org/10.4236/fns.2012.39165>
- Karadede, H., Oymakb, S. A., & Unlü, E. (2004). Heavy metals in mullet, Liza abu, and catfish, from the Ataturk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environment International*, 2(30), 183-188. PMID:14749107. [http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00169-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00169-7)
- Lima, V. F., & Merçon, F. (2011). Metais pesados no ensino de química. *Química Nova na Escola*, 33(4), 199-205. Recuperado em 30 de junho de 2018, de [http://www.qnesc.sbg.org.br/online/qnesc33\\_4/199-CCD-7510.pdf](http://www.qnesc.sbg.org.br/online/qnesc33_4/199-CCD-7510.pdf)

- López, F. F., Cabrera, C., Lorenzo, M. L., & López, M. C. (2000). Aluminum content in foods and beverages consumed in the Spanish diet. *Journal of Food Science*, 65(2), 206-210. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb15980.x>
- Mansour, S. A., & Sidky, M. M. (2002). Ecotoxicological studies. 3. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt. *Food Chemistry*, 78(1), 15-22. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00197-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00197-2)
- Makedonski, L., Peycheva, K., & Stancheva, M. (2017). Determination of heavy metals in selected black sea fish species. *Food Control*, 72, 313-318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.08.024>
- Mozaffarian, D., & Rimm, E. B. (2006). Fish intake, contaminants, and human health: evaluating the risks and the benefit. *Journal of the American Medical Association*, 296(15), 1885-1891. PMID:17047219. <http://dx.doi.org/10.1001/jama.296.15.1885>
- Olmedo, P., Hernández, A. F., Pla, A., Femia, P., Navas-Acien, A., & Gil, F. (2013). Determination of essential elements (copper, manganese, selenium and zinc) in fish and shellfish samples. Risk and nutritional assessment and mercury-selenium balance. *Food and Chemical Toxicology*, 62, 299-307. PMID:24007738. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.08.076>
- Oreste, E. Q., Jesus, A., Oliveira, R. M., Silva, M. M., Vieira, M. A., & Ribeiro, A. S. (2013). New design of cold finger for sample preparation in open system: determination of Hg in biological samples by CV-AAS. *Microchemical Journal*, 109, 5-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.034>
- Paiva, M. V. C., Silva, J. B., & Fernandes, J. G. (2009). Estuário do rio Timbó - PE: territorialidade da pesca e impactos ambientais. *Revista de Geografia*, 26(2), 185-199.
- Pinto, A. M. T. P., Hirdes, I. M., & Sanches Filho, P. J. (2013). Determinação de metais pesados nos camarões (*Farfantepenaeus paulensis*) consumidos na cidade de Pelotas-RS. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 8(1), 129-134. <https://doi.org/10.5132/eec.2013.01.019>.
- Sanches Filho, P. J., Fonseca, V. K., & Holbig, L. (2013). Avaliação de metais em pescado da região do Pontal da Barra, Laguna dos Patos, Pelotas-RS. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 8(1), 105-111. <https://doi.org/10.5132/eec.2013.01.015>.
- Vasconcellos, M., & Haimovici, M. (2006). Status of white croaker *Micropogonias furnieri* exploited in southern Brazil according to alternative hypotheses of stock discreteness. *Fisheries Research*, 80(2-3), 196-202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fishres.2006.04.016>
- World Health Organization – WHO. (1996). *Trace elements in human nutrition and health* (343 p.). Geneva: WHO.

---

Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS). Programa Pesquisador Gaúcho – PqG (2027-2551/13-3SIAFEM).

---

Received: Feb. 23, 2018; Accepted: Aug. 06, 2018