



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



EDEVALDO DA SILVA

AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS, SELÊNIO E HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM TECIDOS DO CAMARÃO *Litopenaeus*  
*vannamei* (Boone, 1931) CULTIVADOS NO ESTADO DA BAHIA.

Salvador

2007



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS, SELÊNIO E HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM TECIDOS DO CAMARÃO *Litopenaeus*  
*vannamei* (Boone, 1931) CULTIVADOS NO ESTADO DA BAHIA.

**EDEVALDO DA SILVA**

Dissertação apresentada ao colegiado dos Cursos de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> PhD Vera Lúcia Câncio Souza Santos

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria das Graças Andrade Korn

Salvador

2007

## COMISSÃO EXAMINADORA

---

Profº. PhD Madson de Godoi Pereira  
Universidade Estadual da Bahia - UNEB  
Departamento de Ciências Exatas e da Terra

---

Prfª Drª Janice Izabel Druzian  
Universidade Federal da Bahia – UFBA  
Faculdade de Farmácia

---

Profª PhD Vera Lúcia Câncio Souza Santos  
Universidade Federal da Bahia - UFBA  
Instituto de Química

---

Profª Drª Maria das Graças Korn  
Universidade Federal da Bahia - UFBA  
Instituto de Química

Homologado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ .

## **Dedico**

Aos meus afilhados Arielli Diovana Silva de Oliveira e Vinícius Silva Sampaio.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo fortalecimento espiritual

A minha família pelo amor e ajuda incondicional

A amiga Heli Teles por todo o carinho e presença de espírito.

A Prof<sup>a</sup>. Vera Lúcia Câncio Souza Santos pela ótima orientação, apoio e serenidade durante todo o meu curso.

A Prof<sup>a</sup>. Maria das Graças Korn pela co-orientação e auxílio sempre que necessitados.

A Prof<sup>a</sup>. Maria Helena Melo pela ajuda sempre que necessitada.

Aos colegas Cassiam Onofre, Zenira, Carlos e Suzana pelo apoio nas práticas laboratoriais.

Ao Prof. Antônio Fernando de Souza Queiroz pelo apoio na realização das análises dos compostos orgânicos.

A Karina Garcia e Irenilda Barros pela atenção, ajuda e cordialidade no NEA – Geociências.

Ao Prof. Jailson Bittencourt de Andrade e Fred pelo apoio nas análises dos compostos orgânicos.

À Wilson, pelo apoio técnico, ajuda e presença sempre prestativa e cordial.

A Anselmo e Elecy pela presteza e auxílio em praticas laboratoriais.

Aos meus amigos que me acompanharam durante todo o curso; Anselmo, Cristiane, Elecy, Irinéia e Lindomar.

Ao BAHIA PESCA pelo apoio nas coletas das amostras.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*“Não andeis ansiosos por coisa alguma; antes em tudo sejam os vossos pedidos conhecidos diante de Deus pela oração e súplica com ações de graças; e a paz de Deus, que excede todo o entendimento, guardará os vossos corações e os vossos pensamentos em Cristo Jesus (Fp. 4 6-7).”*

*“Nascestes no lar que precisava,  
Vestistes o corpo físico que merecias,  
Mora onde melhor Deus te proporcionou,  
De acordo com teu adiantamento.”  
Chico Xavier.*

## ABSTRACT

The consumption of crustaceans has been growing rapidly, thanks to expansion of carciniculture. The farms of shrimps are generally localized near of coast and their water is use in the culture of shrimps, these waters can be contaminated with many kinds of chemical pollutants. In this work was investigated the concentration and distribution of metals, selenium and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in differents tissues, and in both sex, of specie *Litopenaeus vannamei*. The samples were collected between November/2005 and January/2006 at carcinicultura around of Baía of Todos os Santos (BTS), in Salvador and at carciniculture of São Francisco River water's in the city of Paulo Afonso, Bahia. The metals and selenium were quantified by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) and the PAHs quantified by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC MS). The results of major of metals and selenium indicated significatives variations between the tissues – muscle, viscera and exoskeleton – of samples, as well as the variations in the level of concentrations between samples of different localities. There weren't significatives variations between the males and females, except for selenium. The metals with maximum values determined by ANVISA shown reduced of acceptable limits for consumption. The PAHs shown levels below of concentration, the higher values were found in Salinas da Margarida. PAHs of below molecular weight were majority in the samples, indicating probable petrogênic origin, except for the sample of Salinas da Margarida that be probably of pirolitic sources.

Key words: shrimp, contamination, metal, selenium, PAHs, carciniculture.

## RESUMO

O consumo de crustáceos vem crescendo rapidamente, graças à expansão da cultura de camarão. As fazendas de camarão são geralmente localizadas próximas da costa e utilizam a água na criação de camarões, a qual pode estar contaminada por vários tipos de poluentes químicos. Nesse trabalho, foi investigada a concentração e distribuição de metais, selênio e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em diferentes tecidos, e em ambos os sexos, da espécie de camarão *Litopenaeus vannamei*. As amostras foram coletadas entre outubro de 2005 e janeiro de 2006 em carciniculturas ao redor da Baía de Todos os Santos (BTS), em Salvador, e em carcinicultura de águas do Rio São Francisco na cidade de Paulo Afonso, Bahia. Os metais e selênio foram quantificados por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma indutivamente Acoplado (ICP OES) e os HPAs quantificados por Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa (CG MS). Os resultados da maioria dos metais e do selênio indicaram variações significativas entre os tecidos - músculos, vísceras e exoesqueleto – das amostras, assim como variações entre níveis de concentrações entre camarões de localidades diferentes. Não foi verificada variação entre os sexos, com exceção do selênio. Os metais com valores limítrofes estabelecidos pela ANVISA apresentaram níveis abaixo dos limites máximos aceitáveis para consumo. Os HPAs apresentaram níveis baixos de concentração, sendo mais altas em Salinas da Margarida. HPAs de baixa massa molecular se apresentaram em predominância nas amostras analisadas, indicando provável origem petrogênica, com exceção das amostras de Salinas da Margarida, cuja origem provável seja pirolítica.

Palavras-chave: camarão, contaminação, metais, selênio, HPAs, carcinicultura.



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns HPAS (NETTO <i>et al.</i> , 2000).....	12
Tabela 2 - Relação das regiões e respectivas localidades das carcinoculturas .....	27
Tabela 3 - Concentrações (em mg L <sup>-1</sup> ) dos Micro e Macros elementos nas soluções da curva padrão .....	37
Tabela 4 - Condições de Operação do ICP OES .....	38
Tabela 5 - Linhas de Emissão dos elementos determinados no ICP OES.....	38
Tabela 6 - Valores encontrados nas análises do material de referência .....	44
Tabela 7 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método (ng.g <sup>-1</sup> )	45
Tabela 8 - Limite de Detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ) dos HPAs .....	46
Tabela 9 - Tamanho do corpo total e abdômen (cm) dos camarões das amostras analisadas .....	50
Tabela 10 - Percentual de Umidade e Lipídios nos músculos de <i>L. vannamei</i> .....	51
Tabela 11 - Teores lipídios encontrados na literatura para diversas espécies.....	52
Tabela 12 - Concentrações de Zinco em µg g <sup>-1</sup> de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural(selvagem) .....	55
Tabela 13 - Concentrações em µg g <sup>-1</sup> (peso seco) de zinco em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados.....	59
Tabela 14 - Concentrações de cobre em µg g <sup>-1</sup> de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural(selvagem) .....	62
Tabela 15 - Concentrações em µg.g <sup>-1</sup> (peso seco) de cobre em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados.....	65
Tabela 16 - Concentrações de selênio em µg g <sup>-1</sup> de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem) .....	70
Tabela 17 - Concentrações em µg g <sup>-1</sup> (peso seco) de Selênio em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados.....	71
Tabela 18 - Classificação de risco toxicológico do Selênio para biota aquática, 1995 .....	74

Tabela 19 - Concentrações de alumínio em $\mu\text{g g}^{-1}$ de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural(selvagem) .....	77
Tabela 20 - Concentrações de Ferro em $\mu\text{g g}^{-1}$ de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem) .....	84
Tabela 21 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) de ferro em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados.....	88
Tabela 22 - Concentrações de manganês em $\mu\text{g g}^{-1}$ de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural(selvagem) .....	91
Tabela 23 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) de Manganês em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados.....	93
Tabela 24 - Concentrações de magnésio em $\text{mg g}^{-1}$ de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem) .....	96
Tabela 25 - Concentrações de Cálcio em $\text{mg g}^{-1}$ de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem) .....	100
Tabela 26 - Concentrações de estrôncio em $\mu\text{g g}^{-1}$ de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de <i>Litopenaeus vannamei</i> coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem) .....	104
Tabela 27 - Concentrações de cádmio em $\mu\text{g g}^{-1}$ nas vísceras de <i>Litopenaeus vannamei</i> .....	105
Tabela 28 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) de cádmio em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados.....	107
Tabela 29 - Ordem de concentração dos metais nos tecidos analisados de <i>L. Vannamei</i> .....	108
Tabela 30 - Ordem de Concentração dos elementos em tecidos de diversas espécies pesquisadas .....	112
Tabela 31 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os metais localizados nos músculos ( $p < 0,05$ ).....	113
Tabela 32 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os metais localizados no exoesqueleto ( $p < 0,05$ ).....	113

Tabela 33 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os metais localizados nas vísceras ( $p < 0,05$ ).....	113
Tabela 34 - Concentração de HPA ( $\text{ng.g}^{-1}$ peso seco) em amostras de diferentes tecidos de <i>L. vannamei</i> determinado por CG-MS.....	118
Tabela 35 - Frequência percentual dos HPAs nas amostras analisadas .....	128
Tabela 36 - Relação de Trabalhos reportando concentrações( $\text{ng.g}^{-1}$ ) de HPAs pesquisados em espécies de moluscos e camarões. ....	130

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - As estruturas químicas dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA	16
Figura 2 - Metabolismo de HPAs.....	16
Figura 3 - Mapa das áreas de estudo.....	24
Figura 4 - Camarões <i>Litopenaeus vannamei</i> .....	25
Figura 5 – Amostragem de camarões em Salinas das Margaridas. A ) O autor desse trabalho, Edevaldo, fazendo a coleta; B) Camarões coletados no local.....	28
Figura 6 - Metodologia Amostragem e estratégia de análises de amostragem das amostras coletadas .....	29
Figura 7 - Biometria do camarão .....	34
Figura 8 - Digestor de teflon dentro de reatores.....	36
Figura 9 - Fluxograma da metodologia de digestão dos tecidos de camarão .....	39
Figura 10 - Fluxograma da metodologia para determinação de HPAs.....	42
Figura 11 - Cromatogramas de solução padrão de HPA no modo <i>SIM</i> .....	47
Figura 11 – Cromatograma com os picos dos HPAs determinados .....	47
Figura 12 - Cromatogramas de solução padrão de HPA no modo <i>SIM</i> com o TR e íon dos HPAs .....	48
Figura 13 - Cromatogramas de solução padrão de HPA no modo <i>SIM</i> com o TR e íon dos HPAs .....	49
Figura 14 - Concentração de Zinco em Músculo de camarão .....	56
Figura 15 - Concentração de Zinco em Exoesqueleto de camarão.....	56
Figura 16 - Concentração de Zinco em Vísceras de camarão .....	56
Figura 17 - Concentração de Zinco em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados .....	57
Figura 18 - Concentração de Cobre em Músculo de camarão .....	63
Figura 19 - Concentração de cobre em Exoesqueleto de camarão .....	63
Figura 20 - Concentração de Cobre em Vísceras de camarão .....	63
Figura 21 - Concentração de cobre em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados .....	67
Figura 22 - Concentração de Selênio em Músculo de camarão.....	72
Figura 23 - Concentração de Selênio em Exoesqueleto de camarão .....	72

Figura 24 - Concentração de selênio em Vísceras de camarão.....	72
Figura 25 - Concentração de Selênio em músculo de diversas espécies bentônicas em vários trabalhos publicados .....	73
Figura 26 - Concentração de Alumínio em Músculo de camarão.....	80
Figura 27 - Concentração de Alumínio em Exoesqueleto de camarão .....	80
Figura 28 - Concentração de Alumínio em Vísceras de camarão .....	80
Figura 29 - Mapas de Influências de Massas de águas (linha em azul) terrestres nas regiões pesquisadas .....	81
Figura 30 - Concentração de ferro em Músculo de camarão .....	85
Figura 31 - Concentração de ferro em Exoesqueleto de camarão .....	85
Figura 32 - Concentração de ferro em Vísceras de camarão.....	85
Figura 33 - Concentração de ferro em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados .....	87
Figura 34 - Concentração de manganês em Músculo de camarão .....	92
Figura 35 - Concentração de manganês em Exoesqueleto de camarão.....	92
Figura 36 - Concentração de manganês em Vísceras de camarão .....	92
Figura 37 - Concentração de manganês em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados .....	94
Figura 38 - Concentração de magnésio em Músculo de camarão .....	97
Figura 39 - Concentração de magnésio em Exoesqueleto de camarão .....	97
Figura 40 - Concentração de magnésio em Vísceras de camarão.....	97
Figura 41 - Concentração de cálcio em Músculo de camarão .....	101
Figura 42 - Concentração de cálcio em Exoesqueleto de camarão .....	101
Figura 43 - Concentração de cálcio em Vísceras de camarão .....	101
Figura 44 - Concentração de estrôncio em Músculo de camarão .....	103
Figura 45 - Concentração de estrôncio em Vísceras de camarão.....	103
Figura 46 - Gráficos de regressão linear entre alguns pares de elementos nas vísceras.....	114
Figura 47 - Gráficos de regressão linear entre alguns pares de elementos no exoesqueleto.....	115
Figura 48 - Gráficos de regressão linear entre pares de elementos nos músculos e exoesqueleto.....	116
Figura 49 - Concentrações do $\Sigma$ HPAs totais de <i>L. vannamei</i> das localidades analisada.....	117

Figura 50 - Concentração de HPA individual, em $\text{ng g}^{-1}$ , nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Guaibim .....	120
Figura 51 - Concentração de HPA individual, em $\text{ng g}^{-1}$ , nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Paulo Afonso .....	121
Figura 52 - Concentração de HPA individual, em $\text{ng g}^{-1}$ , nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Santo Amaro.....	122
Figura 53 - Concentração de HPA individual, em $\text{ng g}^{-1}$ , nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Mar Grande I.....	123
Figura 54 - Concentração de HPA individual, em $\text{ng g}^{-1}$ , nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Mar Grande II.....	124
Figura 55 - Concentração de HPA individual, em $\text{ng g}^{-1}$ , nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Salinas da Margarida.....	125
Figura 56 - Relação entre Alta massa molecular (AMM) e a Baixa massa molecular (BMM) .....	127

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCC – Associação Brasileira de Criadores de Camarão

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BTS – Baía de Todos os Santos

CG MS – Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa

CHESF – Companhia Hidroelétrica do São Francisco

EPA – Environmental Protection Agency, USA

FAO – Food Agriculture Administration

FDA – Food and Drug Administration, USA

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

ICP OES – Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

NOAA – National Oceanic Atmospheric Administration, USA

OMS – Organização Mundial de Saúde

REVIZEE - Programa de Avaliação do Potencial Sustentável dos Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva

SOD – Superóxido dismutase mitocondrial

## SUMÁRIO

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>xvi</b>
<b>1.0 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Metais em ambientes aquáticos .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 Zinco .....	4
1.2.2 Cobre .....	5
1.2.3 Selênio.....	5
1.2.4 Alumínio.....	6
1.2.5 Ferro.....	6
1.2.6 Manganês .....	7
1.2.7 Magnésio.....	8
1.2.8 Cálcio .....	8
1.2.9 Estrôncio .....	9
1.2.10 Chumbo.....	10
1.2.11 Molibdênio.....	10
1.2.12 Cádmio .....	11
<b>1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....</b>	<b>11</b>
1.3.1 Origem e Distribuição de HPAs no Ambiente .....	12
1.3.2 Toxicologia dos HPAs em humanos.....	14
1.3.3 Toxicologia dos HPAs para organismos aquáticos.....	17
<b>1.4 Qualidade ambiental e Cultivo de Camarões .....</b>	<b>18</b>
<b>2.0 OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>21</b>
<b>3.0 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Baía de Todos os Santos (BTS) - Salvador .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Características do camarão <i>Litopenaeus vannamei</i>.....</b>	<b>25</b>
<b>4.0 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Amostragem.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Coletas das Amostras .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3 Pré-tratamento do Material .....</b>	<b>30</b>



4.3.1 Descontaminação do Material .....	30
<b>4.4 Reagentes.....</b>	<b>31</b>
4.4.1 Determinação de íons metálicos e Lipídeos .....	31
4.4.2 Determinação de HPAs .....	31
<b>4.5. Equipamento e Acessórios.....</b>	<b>32</b>
4.5.2 Determinação de HPAs .....	33
<b>5.0 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>34</b>
<b>5.1 Pré-tratamento das Amostras.....</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Determinação de Umidade.....</b>	<b>35</b>
<b>5.3 Determinação do Teor de Lipídeos Totais.....</b>	<b>35</b>
<b>5.4 Determinação de Metais.....</b>	<b>36</b>
5.4.1 Preparo da Amostra .....	36
5.4.2 Soluções Padrões.....	37
5.4.3 Condições operacionais do ICP OES.....	37
5.4.4 Material de Referência, LOD e LOQ.....	38
<b>5.5 Determinação de HPAs .....</b>	<b>40</b>
5.5.1 Extração e Fracionamento .....	40
5.5.2 Condições Cromatográficas de análises .....	41
5.5.3. Soluções Padrões, LOD e LOQ .....	41
<b>5.6 Tratamento Estatístico .....</b>	<b>43</b>
<b>6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
6.1 Controle de Qualidade .....	44
6.1.1 Material de Referência, LOD e LOQ – Metais e Selênio.....	44
6.1.1 Soluções Padrões, LOD e LOQ – HPAs .....	45
<b>6.2 Avaliação Biométrica.....</b>	<b>50</b>
<b>6.3 Lipídeos Totais e Umidade .....</b>	<b>51</b>
<b>6.4 Concentração e Distribuição de Metais e Selênio nos Tecidos .....</b>	<b>53</b>
6.4.1 Zinco .....	53
6.4.2 Cobre .....	58
6.4.3 Selênio.....	68
6.3.4 Alumínio.....	75
6.4.5 Ferro.....	82
6.4.6 Manganês .....	90
6.4.7 Magnésio e Cálcio .....	95
6.4.8 Estrôncio .....	102
6.4.9 Molibdênio e Chumbo .....	105
6.4.10 Cádmiio .....	105
<b>6.5 Ordem de Distribuição dos Metais nos tecidos .....</b>	<b>108</b>
6.5.1 – Correlação entre os elementos .....	109
<b>6.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos individuais e totais .....</b>	<b>117</b>

<b>7.0 CONCLUSÕES.....</b>	<b>133</b>
<b>8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>136</b>

## 1.0 INTRODUÇÃO

Segundo a FAO, Food Agriculture Administration (2004), a produção pesqueira mundial chegou a 148 milhões de toneladas/ano. Dentre os principais grupos está primeiramente o peixe, com 76,4 milhões de toneladas; os moluscos, com 7,1 milhões de toneladas e os crustáceos, com 6 milhões de toneladas.

O consumo de crustáceos vem crescendo rapidamente, graças à expansão da cultura de camarão. Nos últimos 20 anos o crescimento da carcinicultura<sup>1</sup> tem crescido, principalmente, no sudeste e oeste da Ásia e América Latina e outras regiões tropicais (GRÄSLUND & BENGTON, 2001). A indústria de fazenda de camarões é um setor produtor de grande importância para vários países da Ásia (GRÄSLUND, 2003). Estima-se que o consumo mundial de crustáceo é em torno de 1,5kg/habitante/ano (FAO, 2004).

O incremento a aqüicultura deve-se, principalmente, ao volume de capturas naturais que está chegando ao seu limite. O Serviço de Recursos Marinhos da FAO estima como sendo de 100 milhões de toneladas o limite máximo de captura natural de pescado. A produção mundial quase superou esse volume nas últimas décadas (91,5 milhões de toneladas em 2003) e um incremento na captura além do limite estimado provocaria a redução da captura ao longo do tempo.

A produção global de aqüicultura em 2003 foi estimada pela FAO como sendo de 54,8 milhões de toneladas, o que equivale a 37% de toda a produção pesqueira do mesmo ano. A produção cresceu 20% entre 2000 e 2003, enquanto que a pesca natural decresceu 5% (FAO, 2004).

---

<sup>1</sup> Carcinicultura – cultivo de camarão em cativeiro.

Segundo a Associação Brasileira de Criadores de Camarão - ABCC (2004), a produção de camarão nas carciniculturas de 50 países emergentes (principalmente do Sudoeste da Ásia) chegou a 1,63 milhões de toneladas em 2003 do total de 4,63 milhões de toneladas produzido nesse mesmo ano. O Brasil contribuiu com a produção de 90.000 toneladas o que o tornou o líder de produtividade do hemisfério.

As fazendas de camarão são geralmente localizadas próximas da costa e utilizam a água do mar diretamente da área costeira para usar na criação de camarões (WU & CHEN, 2004). Contudo, a água marinha costeira é geralmente contaminada por vários tipos de poluentes químicos principalmente por ações antrópicas. Dentre esses contaminantes químicos, metais pesados e compostos derivados de petróleo tal como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), são contaminantes ubíquos que estão sendo de grande preocupação ambiental por apresentar risco ao equilíbrio e vida dos organismos que compõe os ecossistemas aquáticos.

Esses contaminantes em potencial, apesar de suas origens serem, também, de fontes naturais, a sua maior parte é resultante de atividades humanas. Seu acúmulo no ambiente aquático pode favorecer uma provável bioacumulação e biomagnificação nos organismos ao longo da cadeia trófica do ecossistema aquático, magnificando seu poder tóxico nos consumidores do topo da cadeia como, baleias, pássaros e o homem.

## 1.1 Metais em ambientes aquáticos

De um modo geral, os metais de origem natural ocorrem, principalmente, como componentes traços de minerais detríticos, enquanto que os de origem antrópica, uma vez descarregados em águas superficiais, são associados ao material particulado ou transportados na forma dissolvida e, eventualmente, coloidal.

Os oceanos recebem toda a carga transportada pelas correntes originadas do intemperismo dos continentes. Esses resíduos acumulam-se no soalho dos oceanos sob a forma de sedimentos (TUREKAIN, 1969). O sedimento marinho tem sido considerado um dos melhores meios incorporadores de metais (LUOMA & BRYAN, 1981).

Alguns metais são fisiologicamente essenciais para plantas e animais e assim possuem relação direta com a sobrevivência desses organismos e sua cadeia alimentar, outros são usados em indústrias como matéria prima ou tomando parte no processo para obtenção do produto final que devido a sua grande utilização pode se tornar poluente significativo do ambiente marinho.

Dentre as fontes antrópicas principais estão: processos industriais de minérios e metais; lixiviação de metais do lixo, resíduos sólidos e escoamento continental, e a excreção animal e humana (MESTRINHO, 1998). A disposição de resíduos industriais é conduzida, quase sempre, sem um controle efetivo com respeito ao impacto ambiental no corpo d'água.

Os metais, semi-metais e ametais, nas formas iônicas, livres ou associados a outras espécies químicas, possuem funções importantes nos sistemas biológicos dos organismos. Alguns deles são considerados essenciais devido a sua carência

causar patologias ao organismo, sendo a patologia minimizada ou extinguida com a suplementação alimentar do elemento.

Segundo a literatura, 25 elementos são considerados como essenciais para a vida humana sendo que 11 deles (Co, Cu, Cr, I, Mn, Mo, Ni, Se, Si, V, e Zn) encontram-se em baixas concentrações (< 7g de um indivíduo de 70 kg) e, por isso, são denominados elementos traços (CORREIA, 2001). A maioria desses elementos são cofatores enzimáticos e participam de atividades metabólicas importantes no organismo, tais como: transporte de oxigênio, combate aos radicais livres e a organização estrutural de macromoléculas.

## **1.2 Características de alguns metais e do Selênio**

### **1.2.1 Zinco**

O zinco é um metal azul esbranquiçado, não tóxico. Sua principal ocorrência se dá na forma de óxidos, sulfatos, nitratos e carbonatos (BRITO, 1988). Em sua forma elementar é um elemento essencial em muitas metaloenzimas, sendo um cofator constituinte de mais de 100 enzimas nos mamíferos. Participa nos processos de divisão celular, crescimento, cicatrização, regulação do metabolismo e do sistema imunológico. Sua deficiência pode causar aumento da susceptibilidade a infecções por diminuir a ação das células T do sistema imunológico, as quais são responsáveis pela resposta biológica do organismo contra células infectadas (SANDSTEAD, 1995; CORREIA, 2001). Elevadas concentrações podem causar hiperglicemia e afetar o intestino e o fígado.

### 1.2.2 Cobre

O cobre também é um importante componente de várias enzimas que participam de importantes reações metabólicas. A deficiência de cobre pode provocar neutropenia e um tipo específico de anemia que não responde ao suplemento de ferro. Em crianças, há o aparecimento de anormalidades durante a formação do esqueleto e retardamento no crescimento ósseo (WALRAVENS, 1980). A sua concentração em níveis elevados pode causar redução da vitamina A na corrente sanguínea e problemas renais, que em casos agudos, podem levar a doença de Wilson<sup>2</sup> (CORREIA, 2001).

### 1.2.3 Selênio

O selênio é um componente da glutathione peroxidase. A glutathione é uma enzima que atua como agente oxidante que ataca radicais livres na célula (GOYER, 1995). Esta enzima possui quatro átomos de selênio, tendo, também funções bioquímicas na redução de hidroperóxidos nas células, plasma e trato gastrointestinal. O selênio proveniente de fontes orgânicas é absorvido por meio de aminoácidos e pode ser incorporado diretamente às proteínas corporais, onde ficam estocadas, diminuindo assim, sua excreção e a contaminação do meio ambiente (PAIVA, 2006). A sua ação antioxidante pode desempenhar um relevante papel na prevenção do câncer. Essa ação preventiva ocorre devido ao seu papel desempenhado no fígado, locais onde compostos carcinogênicos são metabolizados por meio de um conjunto

---

<sup>2</sup> Doença de Wilson - doença genética onde existe um defeito no metabolismo do cobre. As manifestações acometem o fígado e o Sistema Nervoso Central.

de oxidases (CORREIA, 2001). Sua deficiência está relacionada, principalmente a doença de Keshan<sup>3</sup>, patologia encontrada na China.

#### 1.2.4 Alumínio

O Alumínio, ao contrário de outros elementos, não ocorre naturalmente na forma metálica, existindo sempre em combinação com outros elementos, principalmente, o oxigênio, com o qual forma óxidos extremamente duros, conhecidos como alumina. Ele é o terceiro elemento mais abundante encontrado na composição da crosta terrestre. Pesquisas recentes têm apontado a elevada concentração de alumínio ao aparecimento da Doença de Alzheimer<sup>4</sup> (ROGERS *et al*, 1999; SUAY e BALLESTER, 2002), mas não existem conclusões satisfatórias sobre sua real influência no acometimento da doença. Há evidências de que ele provoca eventos inflamatórios e danos no tecido cerebral.

#### 1.2.5 Ferro

A presença do ferro é indispensável ao desenvolvimento correto de numerosas funções fisiológicas. É um constituinte da hemoglobina (pigmento dos glóbulos vermelhos do sangue transportador do oxigênio). Ele ocupa o centro de um núcleo pirrolidínico, chamado heme. É o mesmo núcleo que se encontra ocupado pelo magnésio na molécula de clorofila, pelo cobalto na vitamina B12 e pelo cromo no fator de tolerância à glucose.

---

<sup>3</sup> Doença de Keshan – cardiopatia infantil que causa aumento do miocárdio e seu mau funcionamento.

<sup>4</sup> Doença de Alzheimer - doença degenerativa do cérebro caracterizadas por uma perda das faculdades cognitivas superiores, manifestando-se inicialmente por alterações da memória episódica.



O déficit de ferro pode causar anemia, a qual constitui um dos principais problemas de saúde pública no país (BENICIO & MONTEIRO, 1997). Além disso, seu déficit ocasiona uma diminuição das defesas imunitárias e, portanto, de um lado, uma menor resistência às infecções, e de outro, um risco adicional de câncer por esta menor resistência, além de alteração das estruturas epiteliais.

A sobrecarga do ferro no organismo ocorre mais freqüentemente devido à hemocromatose hereditária, que é conseqüência da absorção de ferro da alimentação diária. As conseqüências desse acúmulo ocorre, em geral, entre os 30 e os 40 anos, sendo uma patologia genética manifestada pelo excesso de ingestão desse elemento (CARNEIRO, 2001).

#### 1.2.6 Manganês

O manganês é um constituinte das enzimas superóxido dismutase mitocondrial (SOD) que é responsável pela correta metabolização dos radicais livres nas mitocôndrias. A deficiência da SOD causa um aumento dos teores de radicais livres. O manganês é importante na síntese da dopamina que é um importante neurotransmissor, e na síntese do colesterol (CORREIA, 2001). Sua carência está relacionada com distúrbios no crescimento, devido a problemas na formação dos ossos e no sistema nervoso, podendo, em carência aguda,, causar osteoporose, acromegalia (deficiência na produção de hormônios de crescimento) e esclerose múltipla (PATRIARCA *et al*, 1998). Sua concentração em níveis elevados reduz a absorção de ferro causando anemia, além de prejudicar os sistemas nervoso central, reprodutivo e respiratório.

### 1.2.7 Magnésio

Existem mais de 300 enzimas diferentes distribuídas pelo organismo que são ativadas pelo magnésio. Isto evidencia a importância desse elemento no metabolismo humano. O magnésio é essencial ao metabolismo da glicose, à produção de energia celular, à síntese de proteínas e do DNA, à manutenção do potencial elétrico dos nervos e das membranas das células musculares, e para a transmissão do impulso elétrico através da junção neuro muscular.

Segundo a ABCC (2004), a carência de magnésio no organismo pode acarretar uma série de patologias relacionadas com a personalidade, tais como: ansiedade, irritabilidade, emotividade excessiva, quadros depressivos, agitação e, na infância, pode ser a causa da hiperatividade, perda de apetite, azia, náusea, vômito, cansaço matinal, fadiga, fraqueza muscular, câibras, tremores, e alteração do sistema nervoso central.

A deficiência de magnésio pode ocorrer devido a dietas pobres neste mineral ou devido a outros fatores como alterações da absorção, quadros de stress, exposição a tóxicos (no caso alumínio, chumbo e níquel), deficiência de vitamina B6 ou de boro, ingestão alcoólica, tabagismo e a diversas alterações endócrinas (diabetes, alterações da tireóide e das paratireóides).

### 1.2.8 Cálcio

O cálcio, assim como o magnésio, é um macro elemento. É o constituinte metálico mais abundante do organismo. Apresenta-se ligado às proteínas, como também na forma ionizada indispensável às numerosas funções das células.

Encontra-se em maior concentração nos osso, mas também, entre os tecidos e plasma sanguíneo. Nos crustáceos, é um constituinte fundamental na composição estrutural da carapaça. É um elemento primordial da membrana celular na medida em que ele controla sua permeabilidade e suas propriedades eletrônicas. Está ligado às contrações das fibras musculares lisas, à transmissão do fluxo nervoso, à liberação de numerosos hormônios e mediadores do sistema nervoso, assim como à atividade plaquetária (coagulação do sangue).

As carências profundas em cálcio (hipocalcemias) são bastante raras. Ao contrário, as carências moderadas são freqüentes. Elas provocam os sintomas de hiper-excitabilidade neuromuscular: formigamentos, agulhadas, entorpecimento dos membros e contrações musculares. Ao nível dos ossos, a redução da taxa de cálcio no organismo pode traduzir-se por sinais de descalcificação: raquitismo, retardamento do crescimento e osteoporose. Um excesso de cálcio também é prejudicial, pois pode provocar calcificações excessivas nos ossos ou nos rins (pedras nos rins).

#### 1.2.9 Estrôncio

O estrôncio é um elemento natural que se encontra em rochas, solos e petróleo. O estrôncio natural é não radioativo, existindo os isótopos  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  e  $^{88}\text{Sr}$ . Os compostos de estrôncios são utilizados pela indústria na fabricação de cerâmicas e produtos de vidro, fogos artificiais, pigmentos para pinturas, luzes fluorescentes e medicamentos.

O estrôncio é absorvido, pelo organismo, da mesma forma que o cálcio. A distribuição e incorporação de estrôncio dentro dos ossos tem sido estudadas em

ratos e humanos depois de sua administração oral (DAHL *et al*, 2001). Depois de repetidas doses, observa-se a sua incorporação no tecido ósseo. As formas estáveis (não radioativas) de estrôncio não provocam efeitos adversos significativos na saúde, porém o <sup>90</sup>Sr radioativo se acumula no corpo. A exposição prolongada à radiação provoca diversas desordens incluindo o câncer de ossos.

#### 1.2.10 Chumbo

A maior parte do chumbo no ambiente marinho provém de fontes antrópicas. O chumbo de origem poluente pode ser transportado por longas distâncias e misturar-se com o chumbo de origem natural. Esta contribuição é introduzida na coluna d'água e depositada ao longo do tempo, no sedimento de fundo. Ele é utilizado em indústrias, em mineração, carvão e plumbagem. A sua presença no organismo provoca anemia, doenças nos rins e atinge o sistema nervoso. A absorção oral de sais de chumbo pode provocar envenenamento agudo ou crônico a depender da dose (ROCHA, 1973).

#### 1.2.11 Molibdênio

Ele é um elemento essencial e liga-se, muito fortemente, a um substrato formando, os molibdo-enzimas, tais como: as nitrogenases; a xantina desidrogenase; as oxidases (aldeido-oxidase e piridoxal-oxidase); as hidroxidases (ácido nicotínico e purinas hidroxilases); nitratos redutases nos vegetais e certos microorganismos. Ele age principalmente como ativador de certas enzimas hepáticas. A deficiência de molibdênio pode desencadear uma hipersensibilidade a

alimentos que contenham sulfitos (conservante de alimentos) e ao álcool. O molibdênio é importante para a síntese do ácido úrico. A deficiência de molibdênio é rara, mas pode ocorrer nos casos de excesso de cobre na dieta (ABCC, 2004).

Os indivíduos que consomem grandes quantidades de molibdênio podem apresentar sintomas semelhantes aos da gota: incluindo uma concentração alta de ácido úrico no sangue e dores articulares.

#### 1.2.12 Cádmio

O cádmio é proveniente, principalmente, de descargas industriais, efluentes de mineração, indústrias em geral e cosméticos, galvanoplastia e fumaça de cigarro. Ele contribui com a poluição do ar através da exaustão de veículos a motor e é usado na fabricação de chapas de ferro, aço, cobre, ligas, pigmentos para tintas, reatores nucleares para absorção de nêutrons e em inseticidas (BELILES, 1975). Em caso de contaminação, pode substituir o zinco bioquimicamente, causando alta pressão sanguínea e danos aos rins e, quando ingerido, destrói o tecido testicular e as células vermelhas do sangue.

### **1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**

Os HPAs constituem um grupo de compostos caracterizados por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados (NETTO *et al.*, 2000). São compostos orgânicos que possuem baixa solubilidade em água, a qual é acentuada à medida que há o aumento do número de anéis aromáticos (Tabela 1). Esse potencial

hidrofóbico é representado pelo coeficiente de partição de octanol na água ( $K_{ow}$ ), onde compostos com maior  $K_{ow}$  tem menor solubilidade em água e maior lipofilicidade (BAUMARD *et al.*, 1998a,b). Dessa forma seu caráter lipofílico aumenta com o aumento do seu peso molecular. Dessa forma seu caráter lipofílico aumenta com o aumento do seu peso molecular.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns HPAS (NETTO *et al.*, 2000)

<b>Substâncias</b>	<b>Peso molecular (g/mol)</b>	<b>Log (<math>K_{ow}</math>)</b>	<b>Solubilidade em água (mg/L)</b>
Naftaleno	128	3,37	31
Acenaftaleno	152	4,00	16,1
Fluoreno	166	4,18	1,9
Fenantreno	178	4,57	1,1
Antraceno	178	4,54	0,045
Pireno	202	5,18	0,132
Benzo [a] pireno	252	6,04	0,0038
Benzo [g,h,i] perileno	276	6,5	0,00026

De modo inverso, a volatilidade diminui com o aumento do número de anéis. Com isso, os HPAs de peso molecular mais baixo se volatilizam e são encontrados na atmosfera ou, no caso dos HPAs de alto peso molecular, se depositam no solo, nas superfícies das plantas e na água, onde são adsorvidos pelas partículas sedimentares.

### 1.3.1 Origem e Distribuição de HPAs no Ambiente

Os HPAs são compostos ubíquos no meio ambiente, devido a processos naturais de incêndios florestais e atividades vulcânicas (BAUMARD *et al.*, 1999). Atividades antrópicas no setor produtivo associadas à contaminação ambiental por HPAs incluem: derramamento de óleo de navios-tanque, refinarias e locais de

perfuração de petróleo próximos à praia, a queima do carvão, fumaça de cigarro, efluentes líquidos, industriais e sanitários e incineração de lixo.

Alguns deles são produzidos industrialmente, tais como: o fenantreno, para produção de intermediários de pesticidas; fluoranteno, na produção de corantes fluorescentes; pireno, na produção de corantes; antraceno, no seu uso direto como cintilante e como intermediário de corantes e naftaleno, como intermediário para plásticos de cloreto de polivinila (COSTA, 1997).

A contribuição natural de HPAs é, atualmente, considerada muito pequena em relação ao total produzido pela ação de atividades humanas. Reações que ocorrem em altas temperaturas como em motores de carros, refinarias e indústrias, geram HPAs não alquilados denominados “HPAs pirolíticos”, enquanto que, sob condições de baixa temperatura, originam-se, por meio da degradação lenta da matéria orgânica, HPAs alquilados que diminuem o aumento do número de carbonos. Os HPAs existentes no petróleo possuem uma grande variedade de derivados alquilados, como resultado de um longo processo de maturação, ocorrido a baixas temperaturas (50°C) durante a diagênese.

Os HPAs quando emitidos para atmosfera sob a forma de vapores, devido a sua baixa pressão, se condensam sobre o material particulado e se disseminam rapidamente (TANIGUCHI, 2001). Dessa forma, seu transporte e sua dispersão no meio ambiente se potencializam pelo depósito dessas partículas contaminadas sendo depositadas em todos os ambientes do planeta – ar, água e solo.

### 1.3.2 Toxicologia dos HPAs em humanos

Os HPAS estão relacionados com o aumento do índice de diversos cânceres no homem (NETTO *et al.*, 2000). Porém, não são mutagênicos diretos, necessitando de uma ativação metabólica inicial no organismo, a qual provavelmente ocorre por meio de uma oxidação enzimática seguida de hidrólise com a formação de diolepóxido. Um sistema proposto para mostrar como a carcinogênese é obtida através dos HPAs é constituído pelas seguintes etapas: exposição ambiental em local contaminado, ativação de genes críticos (como P53 que é um supressor de tumor) e sucessão de mutações em outros genes (WHITE, 1986 *Apud* NETTO *et al.*,2000).

A exposição humana e conseqüente absorção dos HPAs pode ser por via dérmica, oral ou inalação. Todas essas rotas afetam aos humanos já que estas substâncias contaminam os alimentos, o ar, água e solos. Por serem altamente lipofílicos, podem ser bioacumulados por tempo indeterminado. São absorvidos pelos pulmões e transportados até os brônquios, podendo causar bronquite crônica, principalmente na exposição ocupacional, onde os trabalhadores se expõem diariamente a inalação de HPAs. Em geral, os HPAs podem atravessar os pulmões por difusão passiva e por partição em células lipídicas e água. A taxa de absorção varia de acordo com o coeficiente de partição octanol/água de cada HPA. Efeitos tóxicos, tais como dermatites e fotosensibilização, são relatados, mas, seu efeito mais deletério está na sua carcinogenicidade.

Alguns dos HPAs possuem alto potencial carcinogênico. A EPA (Environmental Protection Agency) relacionou 16 desses compostos como poluentes prioritários por serem considerados prováveis carcinógenos para humanos (Figura



1), sendo oito deles normalmente considerados de maior potencial, são eles: criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3,c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e benzo[a]pireno.

Esses HPAs são biotransformados em intermediários altamente tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos para o hospedeiro, através do metabolismo oxidativo, catalisado pelas enzimas do fígado, produzindo intermediários, como os di-hidrodiol epóxidos. Esses epóxidos, ao se ligarem covalentemente a macromoléculas como DNA, RNA e proteínas, formam adutos (Figura 2) que podem inativar a atividade biológica da macromolécula e iniciar a formação de tumores (EISLER 1987; NETTO, 2000).

As principais rotas de eliminação dos HPAs são através do sistema hepatobiliar e do trato gastrointestinal. Nos animais, o sistema enzimático citocromo-P450 é responsável pela iniciação do metabolismo de substâncias orgânicas lipofílicas como os HPAs e seus metabólitos. Essa enzima tem a função principal de aumentar a solubilidade de compostos lipofílicos à água, tornando-os disponíveis para a excreção.

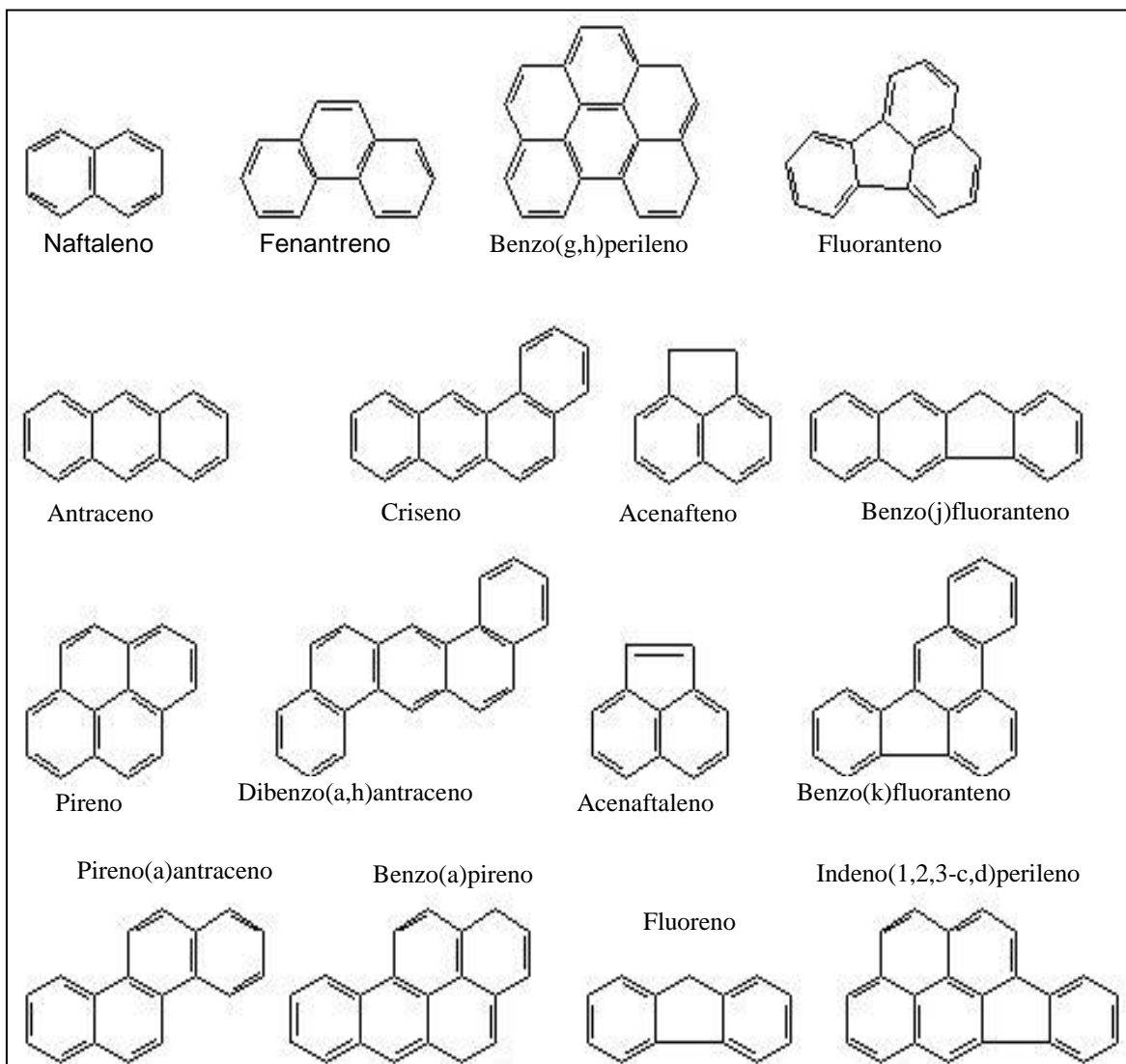


Figura 1 - As estruturas químicas dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA.

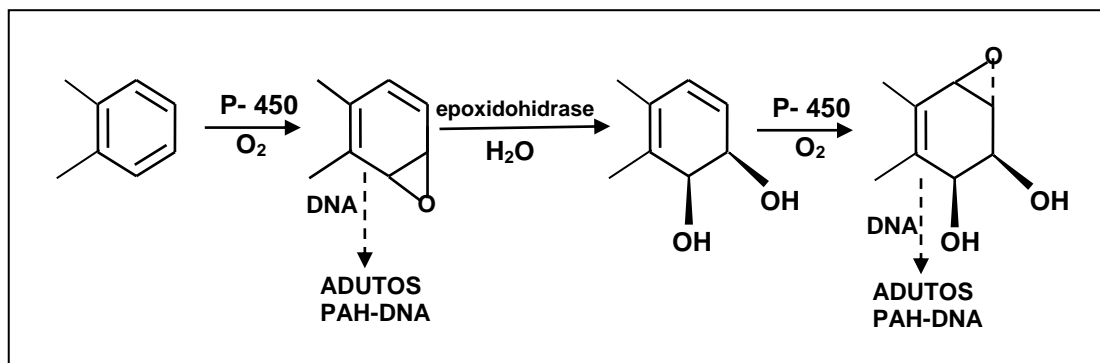


Figura 2 - Metabolismo de HPAs

### 1.3.3 Toxicologia dos HPAs para organismos aquáticos

A presença de HPAs em peixes está relacionado com formação de tumores e incidência de neoplasmas nos fígados. Estudos realizados na Inglaterra estimaram que cerca de 54.000 toneladas de HPAs contaminam atualmente o ambiente no território do Reino Unido (NETTO, *et al.*, 2000). Devido a sua volatilidade diminuir com o aumento de sua massa molecular, os compostos com estrutura molecular mais complexa ficam adsorvidos no material particulado nas camadas superiores do sedimento marinho e, por possuírem uma lenta degradação ambiental e alta lipofilicidade, podem se acumular no tecido adiposo de alguns animais marinhos. A presença desses compostos em concentrações significativas em peixes parece está relacionada com o aparecimento de tumores e lesões hepáticos.

Watanabe *et al.* (2004) reportou um modelo de cadeia alimentar usando a medida de concentrações específicas de naftaleno, fenantreno e benzo antraceno para determinar uma taxa cinética constante do fluxo de HPAs da água, da dieta alimentar e da eliminação total pela sua depuração no organismo do animal. Nesse modelo, foram determinadas e quantificadas as preferências alimentar de três espécies de peixes por meio da extração do alimento contido em seus estômagos. Em uma das espécies carnívoras, observou-se que havia preferência para espécies de nível trófico mais baixo e, dentre elas, os crustáceos corresponderam a cerca de 0,19% da preferência alimentar por esse peixe, sendo que 0,16% correspondia a camarões. Dessa forma, a contaminação de camarões por HPAs são significantes para a bioacumulação, desses compostos, em determinadas espécies de organismos marinhos de níveis tróficos superiores.

Baumard *et al.* (1998a) sugeriram que a diferença na distribuição de HPAs entre duas espécies poderia ser resultado de diferenças nos níveis tróficos e, portanto, na dieta e capacidade de biotransformação dos organismos em adição a diferentes disponibilidades. Tal conclusão foi observada em seu estudo feito para determinar concentrações de HPAs em tecidos de dois organismos semelhantes aos camarões (*Mysidaces* sp. E *Euphausaces* sp.) e em caranguejos e sedimentos. Foi verificado que as concentrações de HPAs em misídeos e eufausídeos, organismos detritivos que vivem próximos ao sedimento, são diretamente relacionados com variações das concentrações de HPAs no sedimento de ambas as estações analisadas. Enquanto que as concentrações de HPAs no caranguejo não se observou essa relação, provavelmente por serem organismos carnívoros e não estarem expostos a grande quantidade de partículas do sedimento.

#### **1.4 Qualidade ambiental e Cultivo de Camarões**

A alimentação saudável tem sido um desafio para o homem moderno e uma preocupação, a mais, de grande parte da população brasileira e do mundo. O pescado pode ser uma excelente fonte, fisiologicamente importantes, de nutrientes tais como: Ca, Fe, Mg, Mn, Zn, Cu, etc., com conteúdos relativamente elevados, principalmente em alguns moluscos e crustáceos. Dentre as espécies de pescado, o consumo de camarão tem aumentado muito nos últimos anos e, conseqüentemente, tem se observado uma grande expansão da cultura de camarão principalmente no sudoeste da Ásia e América Latina. A indústria de fazenda de camarões é um setor produtor de grande importância para vários países e, são

geralmente localizadas próximas da costa e utilizam a água do mar diretamente da costa para usar na criação de camarão (WU & CHEN, 2004). Contudo, atualmente, a água costeira, em geral, vem sendo submetida a impactos ambientais de diversa natureza, podendo estar contaminada por vários tipos de poluentes químicos, tais como íons metálicos e compostos orgânicos derivados de petróleo.

Devido ao reconhecimento da importância do ecossistema marinho para a vida e para o futuro do planeta, os países desenvolvidos têm se empenhado em pesquisas de caráter nutricional e ambiental relacionados com os recursos vivos desse ambiente. No Brasil, a preocupação com a reserva pesqueira levou o Governo Federal, através do Programa REVIZEE (Avaliação do Potencial Sustentável de Recursos Vivos nas regiões oceânicas da costa brasileira), a promover o estudo de alguns parâmetros na Zona Econômica Exclusiva.

O Estado da Bahia, além da maior extensão litorânea, possui uma das maiores baías navegável do litoral brasileiro, a Baía de Todos os Santos (BTS). Ela banha 15 municípios, conta com 35 ilhas e ilhotas e recebe água de 21 rios. E, ao lado de tudo isso, possui uma valiosíssima fauna com grande variedade de espécies (entre elas, mariscos e crustáceos) de alto valor econômico e nutricional.

Em contrapartida, a expansão desordenada da urbanização costeira, tem gerado uma proporcional falta de infra-estrutura em saneamento básico e disposição de resíduos, ao lado do maior Complexo Petroquímico do hemisfério Sul e de um expressivo parque industrial (FALCÓN, 1997; SANTOS *et al*, 2000). Diante disso, a área costeira da BTS pode estar sofrendo possíveis contaminações pelo despejo de compostos orgânicos poluentes, tais como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA's, dos quais muitos são considerados carcinogênicos e/ou mutagênico para o homem.

Em virtude dos aspectos toxicológicos e nutricionais anteriormente discutidos, da amplitude de possíveis fontes poluidoras de ecossistemas aquáticos e da escassez de informações sobre a qualidade da reserva pesqueira estadual, torna-se relevante investigar a presença de espécies inorgânicas e orgânicas em camarões, um produto extremamente consumido na Bahia.

## 2.0 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar a concentração e distribuição de metais, selênio e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em tecidos de camarão (*Litopenaeus vannamei*) cultivados em duas regiões do Estado da Bahia

### 2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a biometria e avaliar o teor de Lipídios Totais e a umidade nos diversos tecidos do *L. vannamei*.
- Determinar as concentrações de espécies essenciais e/ou potencialmente tóxicos (Zn, Cu, Se, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Pb, Mo, Cd) nos diversos tecidos (exoesqueleto, músculo e vísceras) de camarões, *L. vannamei*, machos e fêmeas .
- Interpretar e comparar os teores de metais encontrados nos diversos tecidos e de *L. vannamei*, caracterizando a distribuição de metais e Selênio encontrados nos diversos tecidos, entre os gêneros e localidades.
- Avaliação estatística de possível correlação entre os elementos nos tecidos analisados.
- Avaliar o impacto das concentrações dos metais encontrados em relação à saúde humana, pela legislação vigente.
- Avaliar a concentração e distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nos diversos tecidos (exoesqueleto, músculo e vísceras) de *L. vannamei*.

### 3.0 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1 Baía de Todos os Santos (BTS) - Salvador

A baía de todos os santos possui cerca de 1100km<sup>2</sup>, situa-se entre as coordenadas geográficas 38° de latitude (S) e 38° de longitude (O; Figura 3). Seu perímetro costeiro é de 462 km, sendo: cerca de 55km de área urbana, 268km de praias arenosas ou rochosas e 139km de manguezais (OLIVEIRA, 2003).

Possui uma riqueza ambiental de grande importância tais como: manguezais, praias arenosas e formações insulares. Vários rios deságuam na BTS, tais como: o Jaguaripe, o Subaé e o Paraguaçu, originando zonas estuarinas de grande importância biológica.

Atualmente, a BTS abrange uma região com cerca de 3 milhões de habitantes e sua produtividade marinha proporciona sustento econômico para uma grande parte da população do Recôncavo, cuja região é constituída pelas cidades: Cachoeira, Candeias, Itaparica, Jaguaripe, Madre de Deus, Maragogipe, Muritiba, Salinas da Margarida, Santo Amaro da Purificação, São Félix, São Francisco do Conde, Saubara, Simões Filho e Vera Cruz (IBGE *apud* OLIVEIRA, 2003).

Apesar da sua importância econômica e geográfica, a BTS tem sofrido impactos ambientais constantes como resultado do crescente desenvolvimento da região urbana e industrial de seu entorno e, conseqüentemente, o aumento do aporte de contaminantes via esgotamento sanitário, efluentes industriais, drenagem de águas pluviais e vazamentos acidentais de óleo.

Em decorrência da industrialização da área, a BTS pode estar sendo submetida a impactos ambientais por petróleo e seus derivados e outros



contaminantes. Isto porque, desde a década de 50, após a inauguração do terminal marítimo em Madre de Deus destinado à carga e descarga de petróleo e seus derivados; tem havido intensificação da atividade portuária, contando com dois portos marítimos. Além disso, houve a criação do Centro industrial de Simões Filho; a criação do Pólo Petroquímico de Camaçari na parte norte e nordeste da Baía, que conta com mais de 300 indústrias (TAVARES *et al*, 1988), entre outras atividades poluentes.

### 3.2 Sub-Médio São Francisco – Paulo Afonso

O trecho do Submédio da bacia do Rio São Francisco começa na cidade de Remanso (BA) até Paulo Afonso (BA), com 110.446 km<sup>2</sup>, ou 17% da área da Bacia, e 440 km de extensão.

A cidade de Paulo Afonso é localizada a 480 km de Salvador (Figura 3). Tem localização geográfica: 9° 24' 22" latitude (S) e 38° 12' 53" longitude (O), com uma população de cerca de 103 mil habitantes. É caracterizada, principalmente, pela presença das Usinas Hidrelétricas da CHESF (Companhia Hidroelétrica do São Francisco). O desnível geológico de Paulo Afonso favoreceu a construção de barragens que hoje abastecem a população, geram energia e são utilizadas para recreação.

Nas suas margens, predominam o desenvolvimento de agriculturas familiares, onde os controles inadequados da terra e de pesticidas podem carrear contaminantes por lixiviação para o rio. Além disso, há contaminação de efluentes descarregados diretamente, incluindo o efluente doméstico, de atividades industriais (fábrica de laticínios e plástico) e pastoris (matadores de animais).

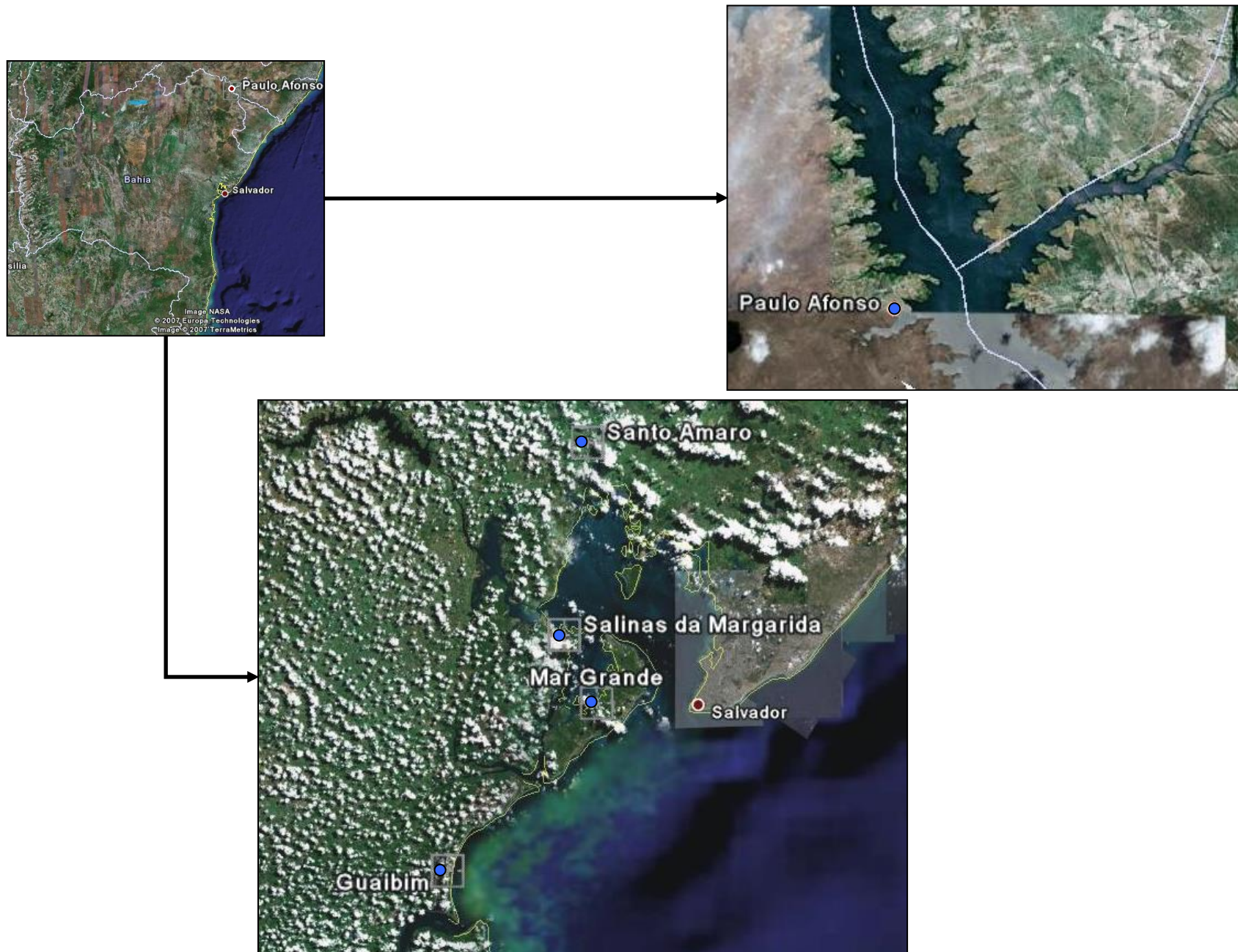


Figura 3 - Mapa das áreas de estudo

### 3.3 Características do camarão *Litopenaeus vannamei*

O *L. vannamei*, também conhecido como camarão branco do Pacífico, é um decápode<sup>5</sup> peneídeo exótico do litoral brasileiro (Figura 4). Este peneídeo está entre as 5 espécies de camarão marinho mais cultivadas no mundo e em função de sua típica coloração esbranquiçada, apresenta uma alta aceitação no mercado americano.

Nas suas fases iniciais de desenvolvimento, o camarão branco habita regiões com águas de característica oceânica (30 - 40 ppt), mas se refugia em ambientes próximos ao litoral na medida em que cresce. Estuários, baías ou outros habitats costeiros servem de berçários naturais para pós-larvas e camarões juvenis desta espécie. Estes ecossistemas são freqüentemente expostos a repentinas mudanças na salinidade da água, como resultado da influência de marés e rios, da evaporação ou de chuvas. Ainda no estágio juvenil, o *L. vannamei* migra para o alto mar a procura de águas com profundidade de até 70 m.

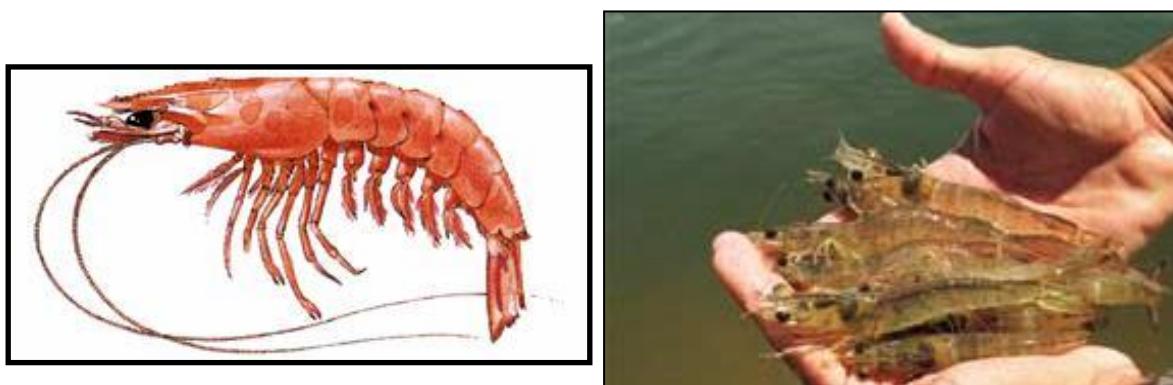


Figura 4 - Camarões *Litopenaeus vannamei*

<sup>5</sup> Decápode – espécies pertencentes à Ordem Decápoda na classificação biológica, tais como: o caranguejo, o sirí e os camarões.

O *L. vannamei* já nasce com uma tolerância à salinidade da água. Esta espécie é reconhecida como potente osmoreguladora. Ele necessita de uma concentração mínima de sais na água para manter o equilíbrio osmótico no meio em que vivem. Em água salgada, durante o processo de osmoregulação, os camarões marinhos retêm água do meio e excretam sais. Isto visa evitar o acúmulo excessivo de íons em seus fluidos corporais e conseqüentemente a desidratação celular. Em ambiente completamente doce, o animal tenderia a perder quantidades excessivas de água, retendo muitos íons durante a osmoregulação. Dependendo do tempo de exposição, esta condição levaria eventualmente o animal à morte. Em águas interiores, os camarões de água doce conseguem manter o equilíbrio osmótico, pois por serem hipertônicos em relação ao meio, minimizam ao máximo o ganho de água, priorizando a retenção de íons.

## 4.0 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Amostragem

As amostragens foram realizadas em cinco carciniculturas da Bahia no período entre outubro de 2005 e janeiro de 2006 . Quatro delas localizadas em municípios no entorno da Baía de Todos os Santos e uma no município de Paulo Afonso, região do Sub Médio do Rio São Francisco (Figura 5 e Tabela 2).

Tabela 2 - Relação das regiões e respectivas localidades das carciniculturas

Região	Localidades das Carciniculturas	Código
Baía de Todos os Santos	Salinas das Margaridas Guaibim Santo Amaro Mar Grande	SAL GUA SAM MAG e MAGP
Rio São Francisco	Paulo Afonso	PAL

Em cada região foram realizadas duas amostragens, com cerca de 1 kg de camarão cada, exceto nas carciniculturas de Guaibim (GUA) e Santo Amaro (SAM). Para cada amostra foram separadas 2 subamostras pela separação de machos e fêmeas, perfazendo um total de 16 subamostras. Em cada uma delas foram ainda separados três tecidos do camarão: músculos, vísceras e exoesqueleto (Figura 6). O músculo compreende todo o tecido mole do interior do exoesqueleto entre a cabeça e o urópodo (rabo). As vísceras compreendem todo o material do interior da cabeça, o que inclui o hepatopâncreas e as guelras, que são os órgãos alimentar e digestivo.

A separação dos tecidos foi realizada manualmente com luvas. Inicialmente foi retirado todo exoesqueleto (casca) do camarão, não sendo utilizado apenas a que recobria a cabeça do camarão (rostró) pela dificuldade em remover resíduos de matéria visceral da cabeça.

#### 4.2 Coletas das Amostras

As amostras foram coletadas dos tanques (em Salinas da Margarida, Guaimbim, Santo Amaro e Paulo Afonso) e *in natura* (apenas na localidade de Mar Grande) com rede de pesca (Figura 5) e colocadas em caixas térmicas previamente descontaminadas e transportadas imediatamente para o laboratório sob refrigeração com gelo. No laboratório foram conservadas em freezer (- 20°C) até tratamento posterior e análise.



Figura 5 – Amostragem de camarões em Salinas das Margaridas. **A)** O autor desse trabalho, Edevaldo, fazendo a coleta; **B)** Camarões coletados no local

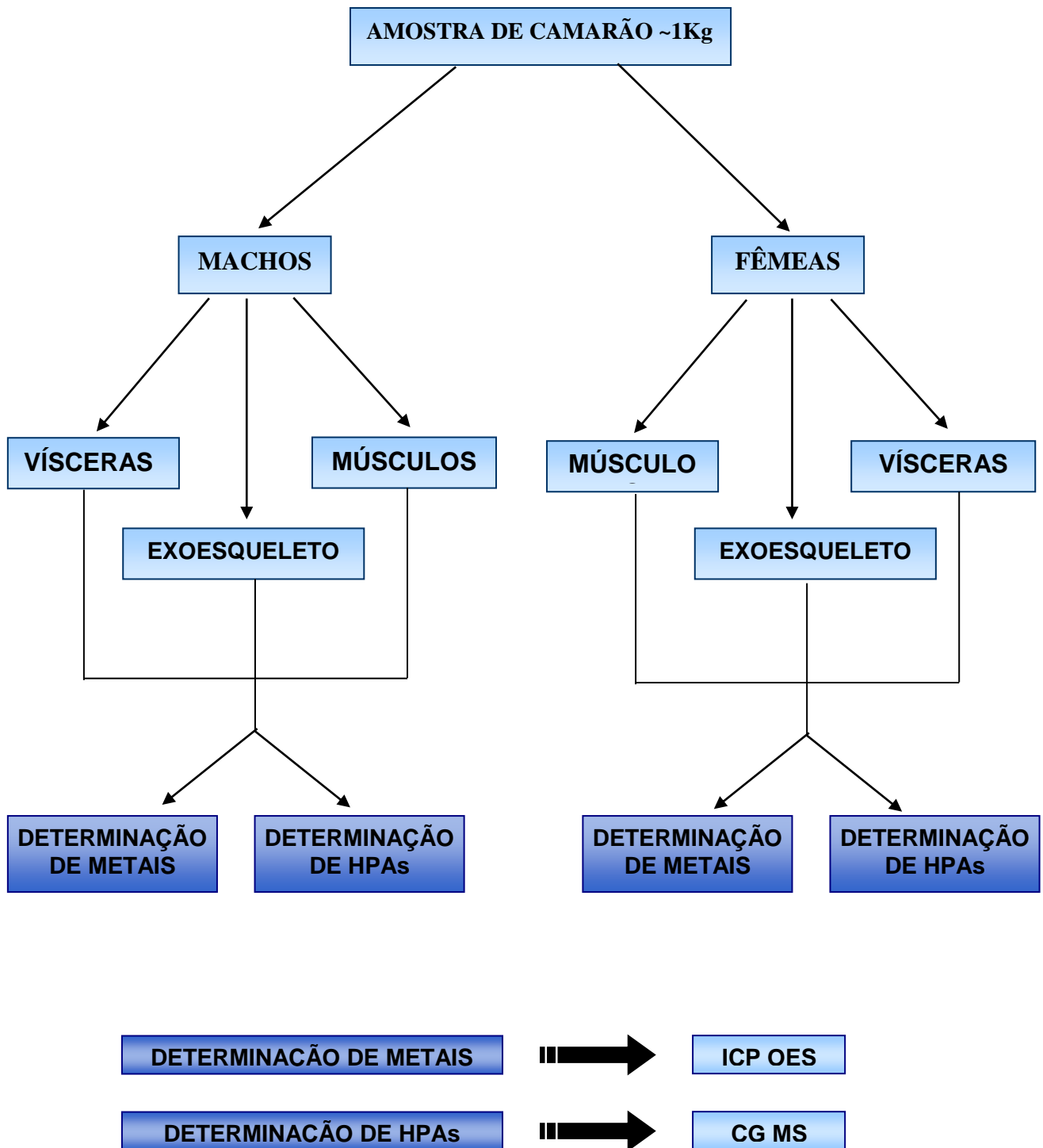


Figura 6 - Metodologia Amostragem e estratégia de análises de amostragem das amostras coletadas

### 4.3 Pré-tratamento do Material

#### 4.3.1 Descontaminação do Material

Todo o material, vidrarias e utensílios utilizados para tratamento e abertura das amostras para determinação de metais e lipídeos foram previamente descontaminado da seguinte forma: Inicialmente houve lavagem com água corrente e água destilada. Em seguida, os materiais foram colocados em solução diluída de detergente neutro (Extran) a 0,2 % (v/v) por 24 h e, após enxágüe com água destilada, foram deixados em solução de ácido nítrico a 10% (v/v) por mais 24 h. Por fim, todos os materiais foram enxaguados com água Milli Q e secos naturalmente em recipientes previamente descontaminados.

Os utensílios (pinças, espátulas, papel alumínio) e vidrarias utilizados para determinação de HPAs foram lavados em água corrente e colocado de molho em detergente alcalino (Extran) a 0,2% (v/v) por 24h, sendo, em seguida, submetidos também a enxágües com água destilada. Posteriormente, utensílios e vidrarias foram descontaminados com enxágüe com metanol e acetona.



## 4.4 Reagentes

### 4.4.1 Determinação de íons metálicos e Lipídeos

- Ácido nítrico Merck p.a. (teor mínimo – 65%; d = 1,40 g/mL; MM = 63,01g/mol);
- Ácido Clorídrico Merck p.a. (teor mínimo – 37%; d = 1,19g/mL; MM = 36,46g/mol);
- Gás Argônio (gás com grau comercial, marca AGA);
- Clorofórmio Merck p.a.
- Metanol Merck p.a.
- Sulfato de Sódio 1,5% (m/v)
- Ácido etilenodiamino tetra-acético - EDTA 0,3% (m/v)
- Extran Neutro

### 4.4.2 Determinação de HPAs

- N-Hexano Merck p.a.
- Diclorometano Merck p.a.
- Iso-octano Merck p.a.
- Acetona Quimex p.a.
- Metanol Quimex p.a.
- Sulfato de sódio p.a. (Reagen)
- Extran alcalino
- Sílica gel neutra Merck (70-230 mesh)

- Alumina Merck (Aluminum Oxide 90 active, 70-230 mesh)
- N<sub>2</sub> analítico 5.0
- He analítico 5.0
- Hidrogênio FID
- Ar sintético FID

#### **4.5. Equipamento e Acessórios**

- Balança Analítica, modelo H35AR, Mettler, sensível ao 0,1 mg.
- Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) Vista Pro (Varian, Mulgrave, Austrália).
- Estufa de Secagem e Esterilização Modelo 315 SE
- Deionizador Milli Q Academic (filtro 0,22µm)
- Destilador QUIMIS
- Reatores de digestão com cadinho de PTFE
- Liofilizador, marca Edwards, modelo L4KR, equipado com bomba de vácuo Edwards modelo E2M2
- Agitador de tubos
- Freezer

#### 4.5.2 Determinação de HPAs

- Cromatógrafo a gás com detector de espectro de massas Shimadzu com coluna DB-5 (30 x 0,25mm x 0,25µm)
- Cartuchos para extração em fase sólida (SPE) de 1000 mg de C18
- Balança Analítica, modelo H35AR, Mettler, sensível ao 0,1 mg.
- Rotavapor (Fisatom) equipado com sistema de refrigeração
- Banho-maria - Fisatom
- Estufa de secagem e esterilização - Quimis
- Ultrason - Bransom
- Centrífuga marca Fanem
- Freezer
- Vials de 2,0 e 5,0 mL

## 5.0 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Pré-tratamento das Amostras

O pré-tratamento das amostras consistiu na separação inicial de camarões machos e fêmeos através da visualização de seus órgãos reprodutores na sua parte posterior. Em seguida, foi realizada a biometria, fazendo a pesagem e medindo o tamanho corporal (medida do corpo estendido do camarão, sem as antenas) e muscular, respectivamente (Figura 7). Foram realizadas as determinações de umidade e lipídeos totais para os músculos. Os tecidos do músculo, exoesqueleto e vísceras foram separados e colocados em sacos de polietileno e em frascos de vidro para determinação de metais e compostos orgânicos, respectivamente.

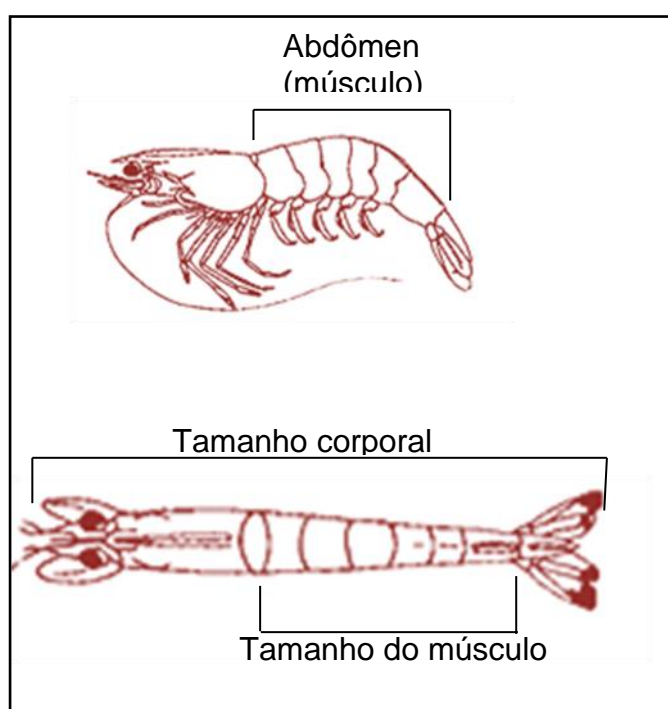


Figura 7 - Biometria do camarão

## 5.2 Determinação de Umidade

A umidade dos músculos foi determinada por diferença entre o peso úmido do músculo, pesado antes da liofilização, e o peso seco, após a liofilização. A amostra foi sempre transportada em dessecador e imediatamente pesada para evitar aquisição de umidade após a liofilização.

## 5.3 Determinação do Teor de Lipídeos Totais

Para a determinação do teor de lipídeos foi utilizado o método Blight & Dyer. Para tanto, foram pesados cerca de 3 g de músculo, liofilizado e pulverizado, em triplicata. Posteriormente, foram adicionados os seguintes solventes: 10 mL de clorofórmio, 20 mL de metanol e 8 mL de água destilada. Após agitação rotativa do tubo por 30 minutos, acrescentou-se mais 10 mL de clorofórmio e 10 mL de solução de Sulfato de Sódio 1,5% (m/v). A camada metanólica formada após decantação por cerca de 2 minutos foi retirada e descartada. Foi retirada uma alíquota de 5 mL da camada inferior formada no tubo e filtrada direto em béquer previamente tarado em balança analítica. O conteúdo do béquer foi evaporado em estufa a 100° C até peso constante. A massa do lipídeo foi determinada pela diferença do peso do béquer tarado.

O percentual de lipídeos totais nos músculos foi calculado pelo cálculo:

$$\% \text{ lipídeo totais} = \frac{\text{massa dos lipídeos (g)} \times 4 \times 100}{\text{massa da amostra (g)}}$$

## 5.4 Determinação de Metais

### 5.4.1 Preparo da Amostra

Os tecidos das diversas amostras foram homogeneizados em processador, separadamente, e distribuídos em frascos de vidro para serem secos por liofilização (24 horas). Depois de liofilizada, cada amostra foi, novamente, levada ao processador, para ser pulverizada a fim de atingir tamanho adequado para a digestão.

No procedimento de decomposição em Bomba Parr (Figura 8), cerca de 200 mg de amostra foram pesadas diretamente no recipiente de PTFE e adicionados 2,0 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol/L e 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura. As bombas foram fechadas e colocadas em estufa por 16 h a  $110 \pm 10^\circ \text{C}$ . Após resfriamento à temperatura ambiente as soluções foram transferidas para balões volumétricos com capacidade de 10 mL e o volume ajustado com água Milli Q (Solução A). O procedimento usado, em triplicata, para a decomposição da amostra está no fluxograma da Figura 9.



Figura 8 - Digestor de teflon dentro de reatores

Para determinação dos macro elementos, Ca, Cu, Fe, Zn, Mg e Sr em todos os tecidos, foi retirada uma alíquota de 1 mL da Solução A para um balão volumétrico de 5,0 mL que foi aferido com água Milli Q.

#### 5.4.2 Soluções Padrões

Foram preparadas duas soluções estoque, uma para determinação de micro e outra para macros elementos, ambas com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. A curva analítica de calibração foi feita pela diluição de ambas as soluções multielementar em um mesmo balão. As concentrações para os micro e macro elementos utilizadas nos pontos da curva estão relacionadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações (em mg L<sup>-1</sup>) dos Micro e Macros elementos nas soluções da curva padrão

Pontos da Curva	Micro elementos*	Macro elementos**
1	0,1	2,5
2	0,2	5,0
3	0,4	7,5
4	0,6	10,0
5	0,8	15,0
6	1,0	20,0

\*: Cd, Cr, Mn, Ni, Se, V, Mo, Pb, Li, Sr

\*\* Ca, Cu, Fé, Zn, Mg, Al

#### 5.4.3 Condições operacionais do ICP OES

As condições de operação do ICP OES e as linhas de emissões dos elementos determinados estão relacionadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 - Condições de Operação do ICP OES

Parâmetros	Valores
Potência RF (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Tempo de integração (s)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (min)	1
Replicatas	3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de Nebulização	Ciclônica

Tabela 5 - Linhas de Emissão dos elementos determinados no ICP OES

Elementos	Linhas de Emissão	Elementos	Linhas de Emissão
Zn	213.857	Ca	422.673
Cu	324.754	Pb	220.353
Al	396.152	Mo	202.032
Fe	238.204	Cd	228.802
Mn	257.610	Se	196.026
Mg	285.213	Sr	407.771

#### 5.4.4 Material de Referência, LOD e LOQ

Foi utilizado o material para verificação da exatidão do método o material de referência SRM NIST 1566b Oyster Tissue e COD muscle CRM-BCR-422 analisado em triplicatas em bateladas aleatórias.



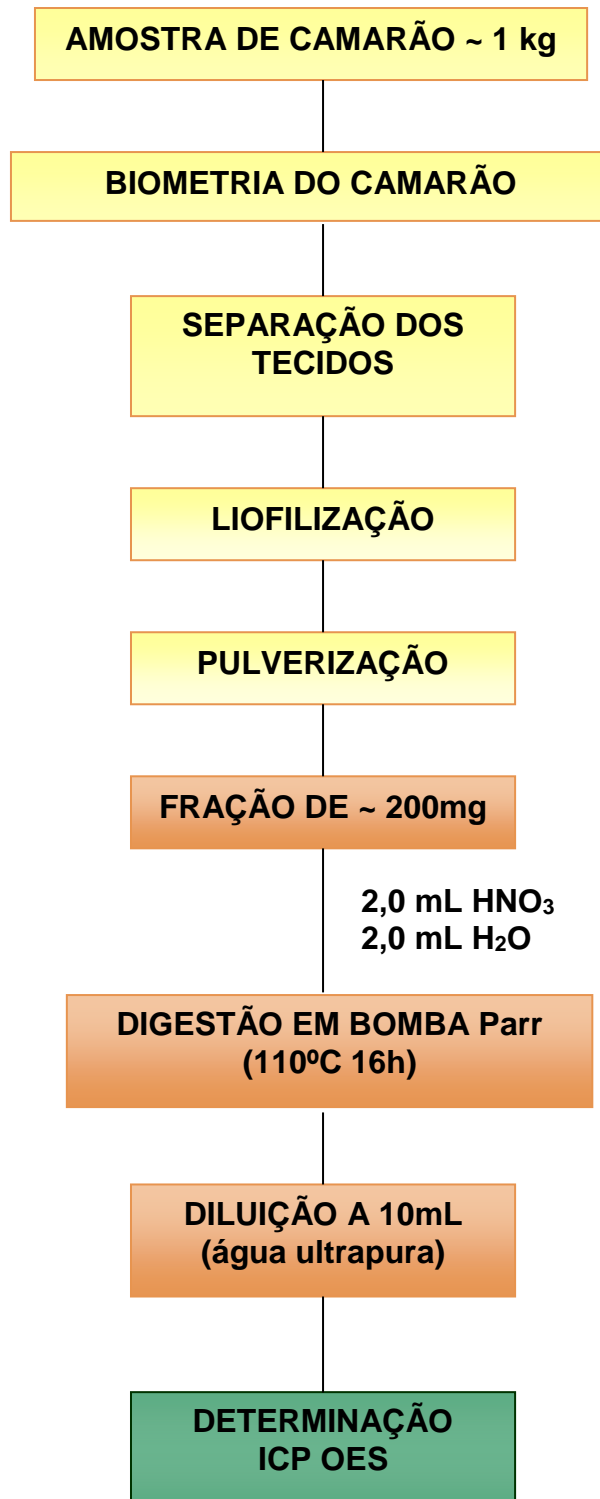


Figura 9 - Fluxograma da metodologia de digestão dos tecidos de camarão

## 5.5 Determinação de HPAs

### 5.5.1 Extração e Fracionamento

A extração da fração lipídica contendo os HPAs nos tecidos do camarão foi realizada por ultra-som. Inicialmente, foram pesadas 2 a 3g do tecido liofilizado em erlenmeyer de 125mL, devidamente, descontaminado e seco. A amostra foi submetida a três sonicações por 5 minutos, utilizando porções iguais de 30mL de diclorometano, alternadas com a centrifugação de 3000rpm por 3 minutos. A cada centrifugação, o volume sobrenadante foi colhido com pipeta pasteur para um único balão (NOAA,1986). O extrato final foi concentrado a um volume de aproximadamente 2mL em sistema de rota vapor com banho maria, cuja temperatura não excedeu 40°C.

O extrato concentrado foi transferido para o cartucho SPE de alumina (1000mg/6mL), previamente condicionada, sendo eluída duas frações: Fração I, com 20mL de n-hexano, contendo os hidrocarbonetos alifáticos incluindo os n-alcanos; Fração II, 40mL com n-hexano e diclorometano na proporção 9:1, contendo os HPAs.

As frações foram recolhidas em balões diferentes e concentradas em sistema de rota vapor para aproximadamente 2mL e, em seguida, concentrada à cerca de 1mL com suave corrente de N<sub>2</sub>. Um fluxograma do procedimento é apresentado na figura 10.

### 5.5.2 Condições Cromatográficas de análises

Para identificação e quantificação dos compostos foi utilizado o Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (CG MS) com coluna DB-5(30 x 0,25mm x 0,25µm). O volume injetado foi de 1µL, tanto para as amostras como para os padrões.

As condições cromatográficas foram otimizadas para as condições de análises, apresentando as seguintes características: Temperatura inicial da coluna: 70°C, por 2 minutos; gradiente de temperatura 5°C/min; Temperatura final: 310°C; modo splitless com taxa de fluxo de 1/40; pressão 76,1 kPa. Temperatura do detector: 300°C. A detecção dos picos dos compostos foi realizada por meio do modo SIM – *Monitoring Selective Ion* (Figura 11A).

### 5.5.3. Soluções Padrões, LOD e LOQ

Foi utilizada a solução padrão dos 16 HPA investigados, o fluoreno-d10 como padrão interno e o Acenafteno-d10 como surrogate. A partir dos padrões concentrados (AccuStandard Inc.), foram preparadas soluções estoques, intermediárias e de trabalho em diclorometano para as análises. Os solventes utilizados foram testados quanto ao seu grau de pureza com a análise do lote de trabalho pelo mesmo tratamento das amostras.

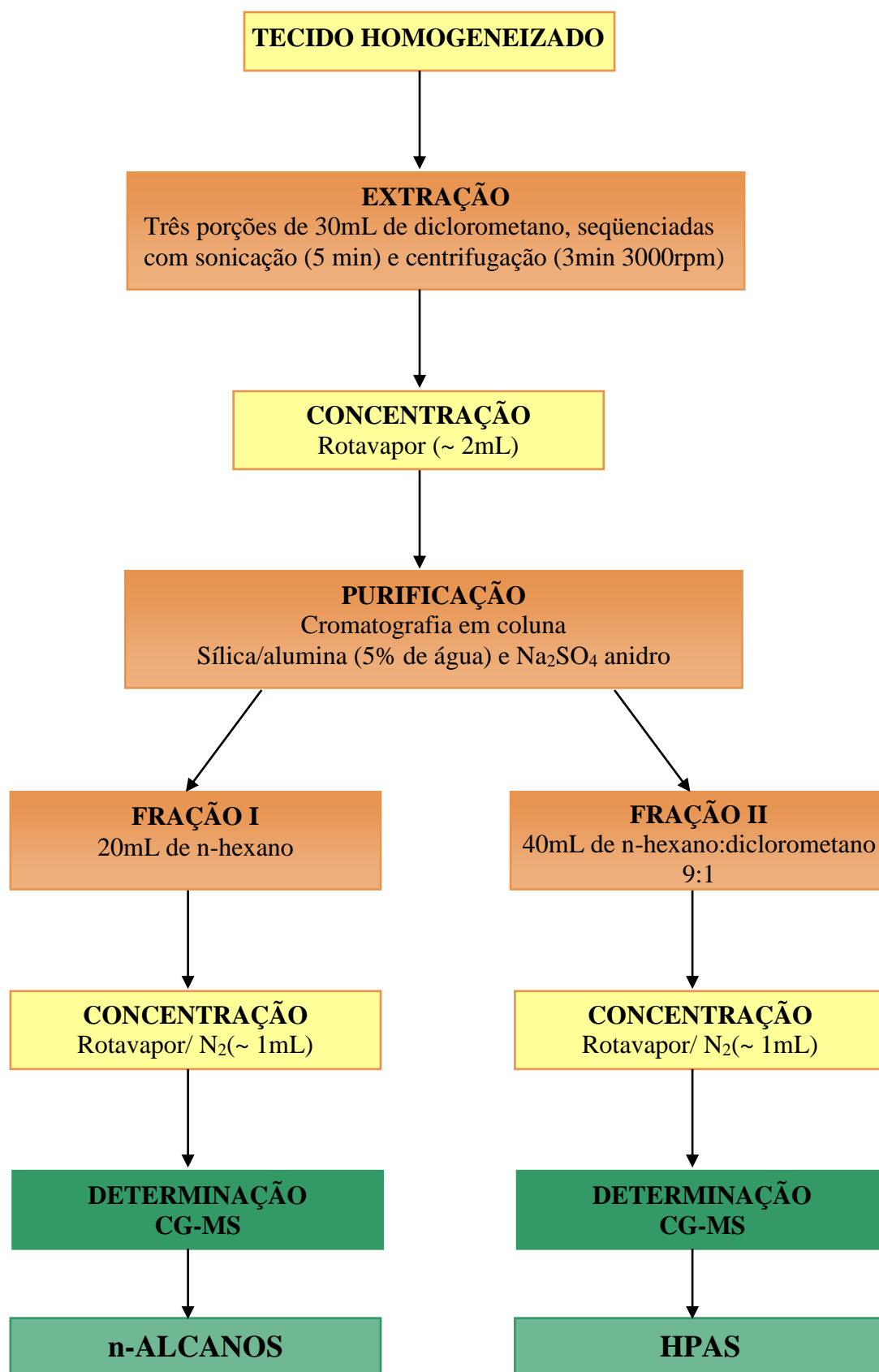


Figura 10 - Fluxograma da metodologia para determinação de HPAs

## 5.6 Tratamento Estatístico

Para avaliação dos resultados utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA) fator duplo (two way) de forma a identificar possíveis variações significativas entre as concentrações de metais nos tecidos de mesma amostra e nos tecidos de localidades diferentes, e o test-t de *Student* para observação de variações entre os sexos e na avaliação biométrica, umidade e lipídios totais. Para análise de correlação entre os metais nos tecidos foi utilizada a Correlação de Pearson e a regressão linear nos pares de elementos com alta correlação positiva de Pearson para melhor comparação da correlação.

## 6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Controle de Qualidade

#### 6.1.1 Material de Referência, LOD e LOQ – Metais e Selênio

O percentual de recuperação dos elementos determinados no material de referência utilizado (SEM NIST 1566b Oyster Tissue e COD) apresentação faixa satisfatória, entre 88,75 a 104,37%. Os resultados encontrados com o seu percentual de recuperação, assim como os limites de detecção e de quantificação encontrados para o método estão relacionados nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 - Valores encontrados nas análises do material de referência

Elementos	Referência	Encontrado	Recuperação(%)
Cd	2,48 ± 0,08	2,29 ± 0,13	92,33
Cu	71,6 ± 1,6	64,55 ± 2,21	90,15
Fe	205,8 ± 6,8	210,61 ± 2,7	102,34
Mn	18,5 ± 0,2	16,42 ± 0,05	88,75
Se	2,06 ± 0,15	2,15 ± 0,14	104,37
Zn**	19,6 ± 0,5	18,79 ± 0,32	95,9

\*\* COD

Tabela 7 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método (ng.g<sup>-1</sup>)

Elementos	LOD	LOQ
Cd	1,2	3,9
Cu	1,3	4,3
Fe	7,0	23
Mg*	1,9	6,4
Ca*	48,4	161
Mn	0,31	1,0
Mo	30,9	103
Pb	2,9	9,7
Se	4,1	14
Al	3,8	13
Sr	0,32	1,1
Zn	3,0	9,9

\* µg g<sup>-1</sup>

#### 6.1.1 Soluções Padrões, LOD e LOQ – HPAs

A detecção dos picos dos compostos foi realizada por meio do modo SIM – *Monitoring Selective Ion* (Figura 11). O tempo de retenção (Tr) e os íons majoritários dos compostos foram com base na leitura de uma solução padrão dos HPAs com concentração de 5mg/L. Os resultados dos tempos de retenções do padrão utilizado foram dentro nos tempos estimados. Os cromatogramas com o tempo de retenção no modo SIM dos 16 HPAs encontrados estão mostrados nas Figura 11, 12 e 13.

Os limites de detecção e de quantificação dos 16HPAs foram determinados para o método e estão relacionados na Tabela 8.

Tabela 8 - Limite de Detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ) dos HPAs

<b>Compostos</b>	<b>LOD*</b>	<b>LOQ*</b>
Naftaleno	1,55	5,10
Acenaftileno	2,63	8,67
Acenafteno	2,28	7,52
Fluoreno	3,36	11,09
Fenantreno	2,85	9,41
Antraceno	3,72	12,29
Fluoranteno	3,65	12,05
Pireno	2,28	7,53
Benzo(a)antraceno	2,56	8,46
Criseno	5,80	19,15
Benzo(b)fenantreno	14,07	46,44
Benzo(k)fluoranteno	12,63	41,67
Benzo(a)pireno	4,41	14,54
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	10,82	32,46
Dibenzo(a,h)antraceno	13,64	40,92
Benzo(g,h,i)perileno	30,95	92,85

\* ng g<sup>-1</sup>



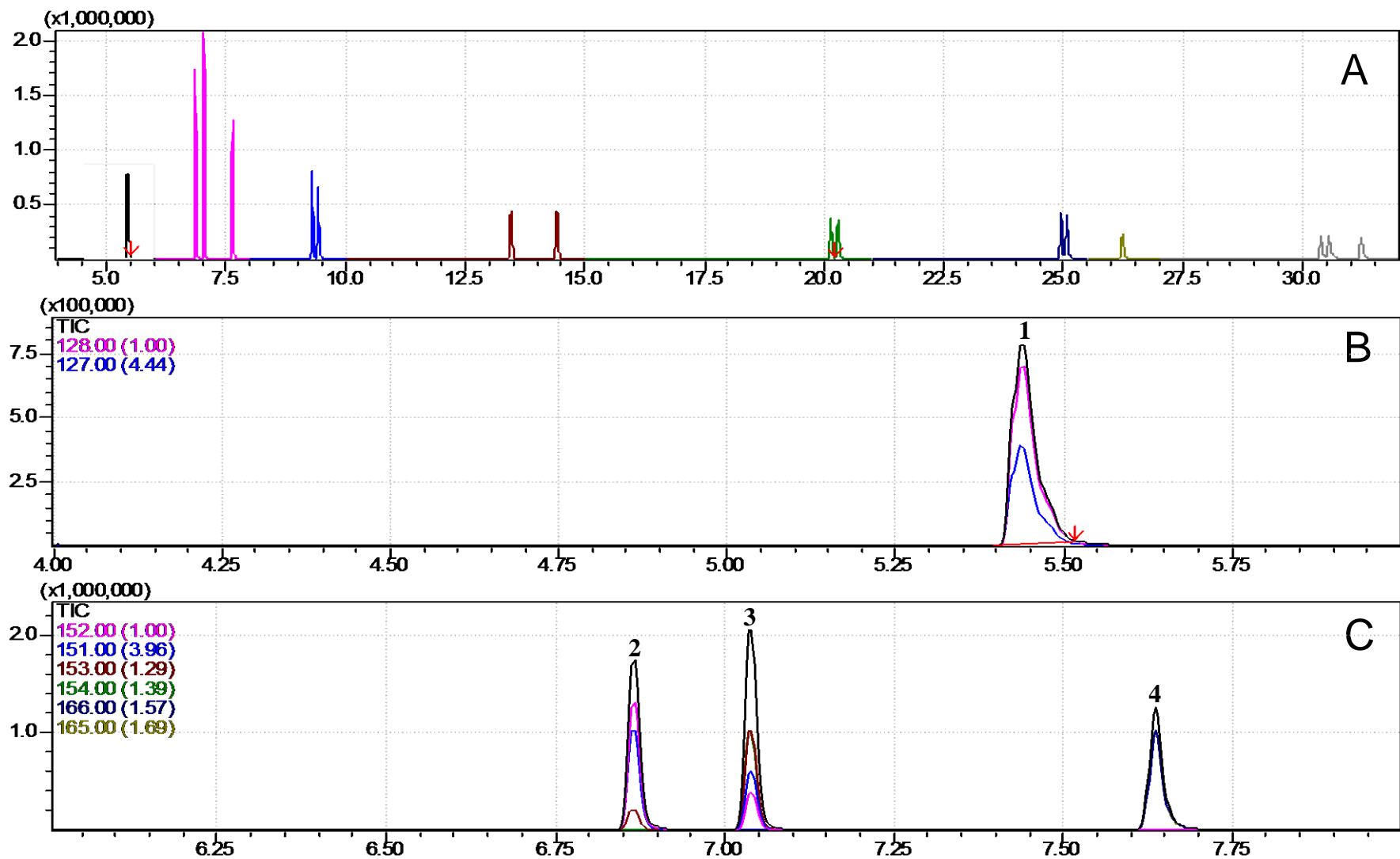


Figura 11 - Cromatogramas de solução padrão de HPA no modo *SIM*: A – Cromatograma completo com os picos dos 16HPAs; B – pico do naftaleno (1); C – íons do acenafileno (2), acenafeno (3) e fluoreno (4)

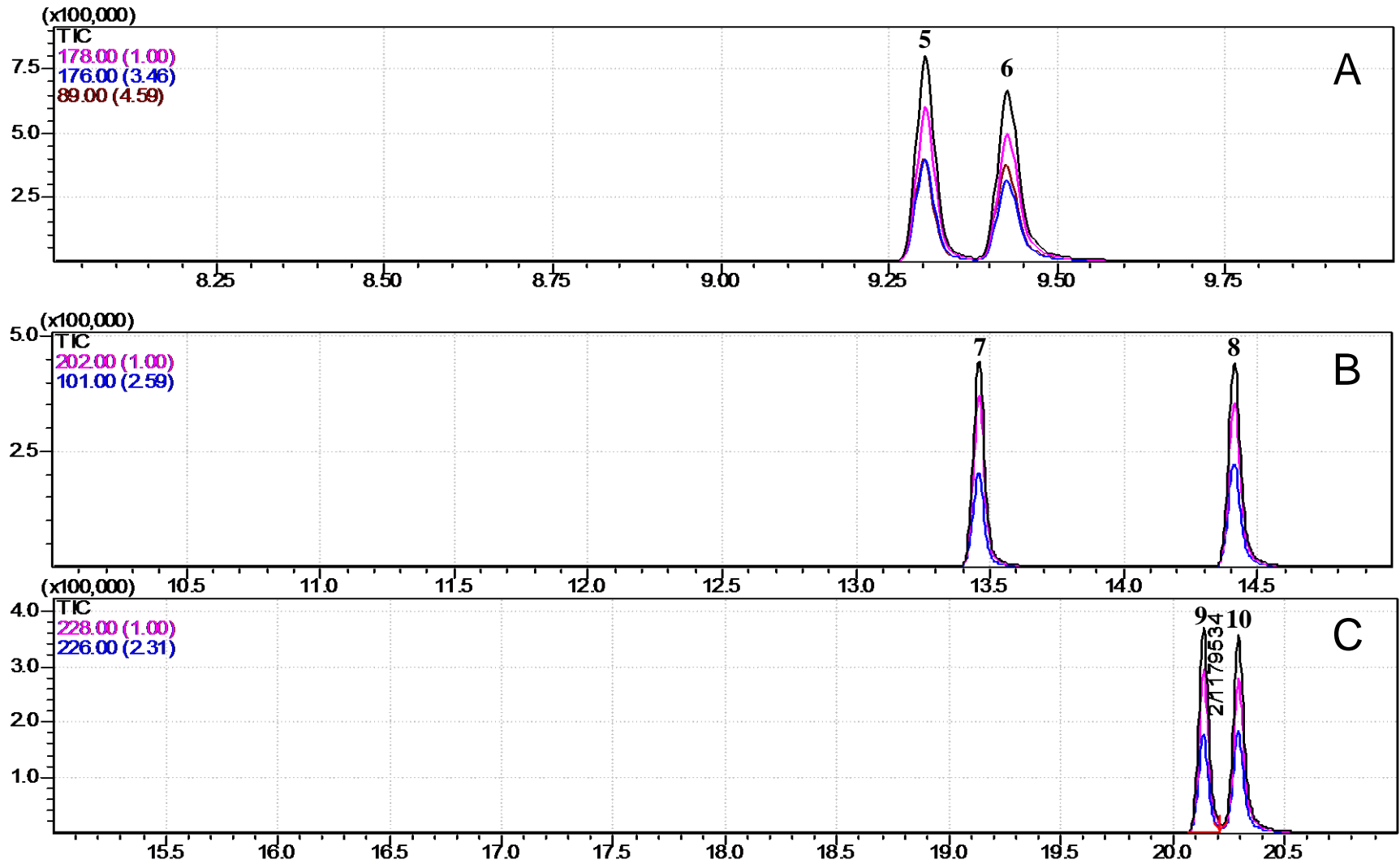


Figura 13 - Cromatogramas de solução padrão de HPA no modo SIM com o TR e íon dos HPAs: A – Fluoranteno (5) e Pireno (6); B – Fenantreno (7) e Antraceno (8); C – Benzo(a)antraceno (9) e Criseno (10)

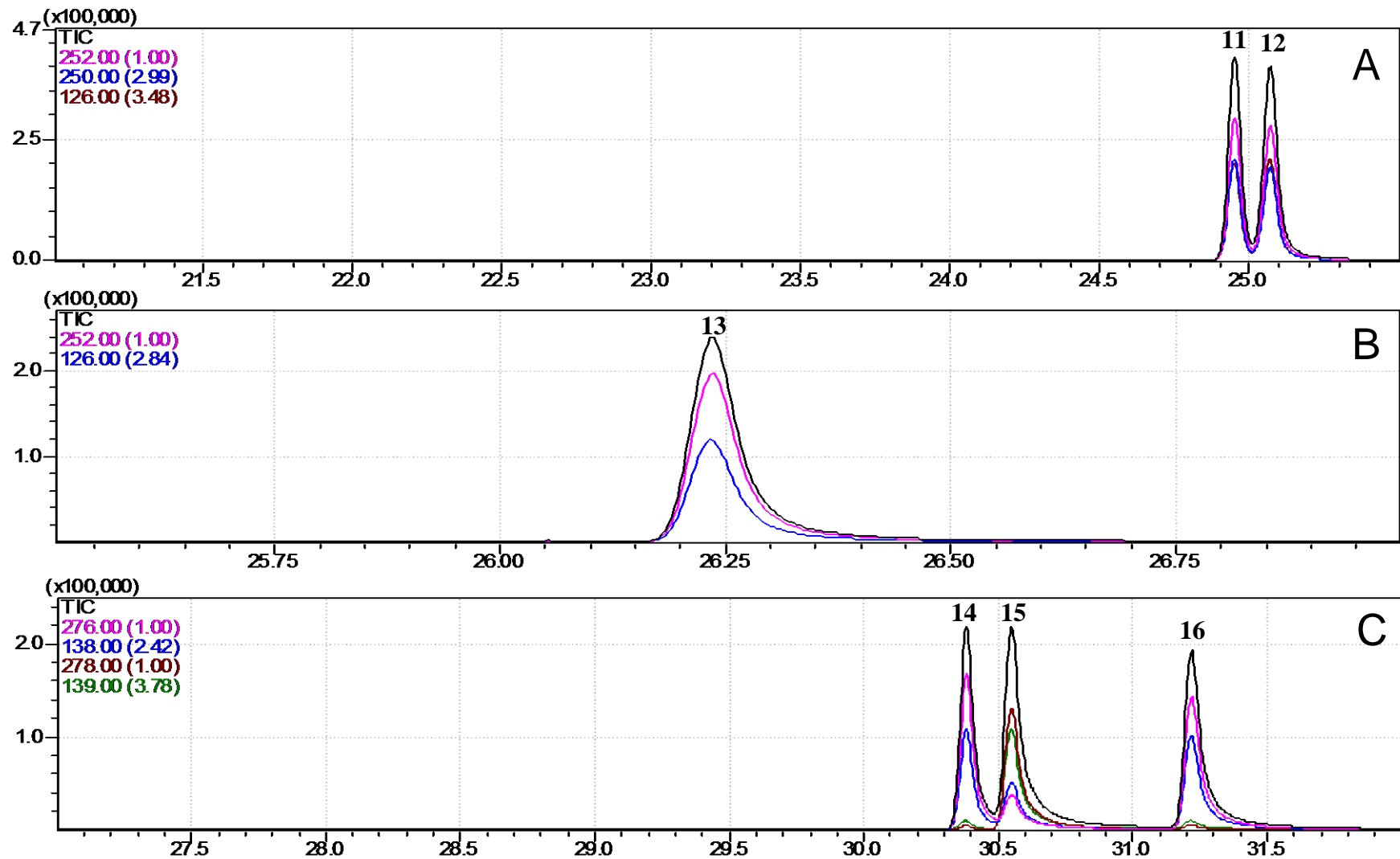


Figura 14 - Cromatogramas de solução padrão de HPA no modo *SIM* com o TR e íon dos HPAs: A – Benzo(b)fenantreno (11) e Benzo(k)fluoranteno (12); B – Benzo(a)pireno (13); C – Indeno (1,2,3-c,d) pireno (14), Dibenzo(a,h)antraceno (15) e Benzo(g,h,i)perileno (16).

## 6.2 Avaliação Biométrica

Os resultados obtidos na biometria estão mostrados na Tabela 9. Não foi observada variação significativa no que diz respeito ao tamanho corporal dos camarões, machos e fêmeas, de mesma amostra. O mesmo foi observado para as medidas do músculo de ambos os sexos de mesma amostra.

Entretanto observou-se que, entre as amostras, houve variação significativa do tamanho corporal da amostra MAGP I em relação às demais, apresentando-se muito menor. Entre os músculos dos camarões de diferentes localidades, a variação consistente, para maior, no tamanho muscular das amostras de MAG II foi também observada.

Tabela 9 - Tamanho do corpo total e abdômen (cm) dos camarões das amostras analisadas

AMOSTRAS	Tamanho total do Corpo		Tamanho Músculo	
	Macho	Fêmea	Macho	Fêmea
SAL I	12,6 ± 0,5	12,4 ± 0,7	5,5 ± 0,3	5,3 ± 0,2
SAL II	12,7 ± 0,6	12,8 ± 0,4	5,7 ± 0,3	5,9 ± 0,4
PAL I	12,0 ± 0,7	12,3 ± 0,8	5,3 ± 0,4	5,6 ± 0,5
PAL II	11,8 ± 0,5	11,7 ± 0,4	5,1 ± 0,1	4,9 ± 0,2
GUA	11,9 ± 0,4	11,5 ± 0,6	4,5 ± 0,2	4,4 ± 0,3
SAM	11,5 ± 0,3	11,2 ± 0,5	4,9 ± 0,1	4,8 ± 0,3
MAGP I	8,4 ± 0,3	8,1 ± 0,2	4,3 ± 0,3	4,5 ± 0,2
MAG II	15,4 ± 0,8	15,9 ± 0,7	7,8 ± 0,5	8,1 ± 0,6

Muitos trabalhos têm reportado a influência do tamanho corporal dos animais aquáticos no seu potencial de bioacumular metais pesados, mas há poucos trabalhos publicados sobre essa influência nos crustáceos (POURANG *et al.* 2004 ; PAEZ-OSUNA 1995 ; RUELAS-INZUNZA & PAEZ-OSUNA, 2004). Paez-Osuna *et al.*, (1995), pesquisando *L. vannamei* relataram uma mudança no habitat e na dieta

alimentar com a idade do camarão, onde os juvenis têm uma dieta alimentar com a incorporação de plantas e, na vida adulta, tem alimentação predominantemente carnívora. Dessa forma, as fontes de metais na ingestão alimentar eram distintas entre camarões de tamanhos e idade diferentes. Essa variação é afirmada também por Dall *et al.* (1990), que verificaram que a variação da dieta alimentar dos camarões com a idade seria o principal fator para se verificar variação de alguns metais em organismos de tamanhos diferentes, mesmo habitando o mesmo ambiente aquático.

### 6.3 Lipídeos Totais e Umidade

As amostras de camarão analisadas nesse trabalho apresentaram umidade média de 73,20 % e um percentual de lipídeos totais de 1,32 % (g/100g; Tabela 10).

Tabela 10 - Percentual de Umidade e Lipídios nos músculos de *L. vannamei*

Amostras	Umidade (%)		Lipídios %(g/100g)	
	Macho	Fêmea	Macho	Fêmea
SAL I	72,40 ± 1,2	72,68 ± 2,3	1,32 ± 0,3	1,45 ± 0,4
SAL II	74,49 ± 1,3	74,44 ± 1,7	1,15 ± 0,4	1,23 ± 0,5
PAL I	73,20 ± 1,0	73,32 ± 0,7	1,36 ± 0,7	1,52 ± 0,2
PAL II	74,32 ± 0,8	74,21 ± 0,8	1,34 ± 0,1	1,42 ± 0,5
GUA	72,46 ± 1,6	72,76 ± 1,3	1,25 ± 0,5	1,48 ± 0,4
SAM	72,20 ± 0,8	72,65 ± 1,2	1,26 ± 0,1	1,32 ± 0,1
MAGP I	72,36 ± 0,5	72,48 ± 1,6	1,18 ± 0,6	1,25 ± 0,2
MAG II	74,36 ± 1,4	74,10 ± 1,5	1,29 ± 0,2	1,38 ± 0,6

Os valores encontrados para lipídeos totais estão semelhantes aos encontrados por Bragagnolo & Rodríguez-Amaya (2001) para diversas espécies de camarão pesquisadas por eles (Tabela 11).

Não foram observadas variações significativas entre machos e fêmeas em ambos os parâmetros observados.

Tabela 11 - Teores lipídios encontrados na literatura para diversas espécies

<b>Espécies</b>	<b>Local</b>	<b>Lipídios %(g/100g)</b>
Camarão Sete Barbas ( <i>Xiphopenaeus kroyeri</i> )	Santa Catarina	1,0
Camarão da Malásia ( <i>Macrobrachium rosenbergii</i> )	São Paulo	1,1
Camarão rosa ( <i>Penaeus brasiliensis</i> )	Santa Catarina	1,0
Camarão rosa ( <i>Penaeus brasiliensis</i> )	Santa Catarina	0,9
Camarão rosa ( <i>Penaeus brasiliensis</i> )	Santa Catarina	1,0
Camarão legítimo ( <i>Penaeus shimitii</i> )	Santa Catarina	0,9
Camarão legítimo ( <i>Penaeus shimitii</i> )	Santa Catarina	1,0
Camarão branco do pacífico ( <i>Litopenaeus vannamei</i> )	Este trabalho	1,3

Bragagnolo & Rodríguez-Amaya (2001)

O pescado é um dos alimentos mais completos graças a sua disponibilidade de nutrientes essenciais, sendo um alimento ideal para dietas que requerem baixo teor de lipídeo e alto teor de proteínas. Em geral, a parte comestível do pescado possui entre 60 a 85 % de umidade e de 0,6 a 36 % de lipídeos (MAIA, 1992). Tais compostos são importantes para o valor nutritivo e características como textura e qualidade organoléptica. A proporção desses nutrientes depende da espécie, do sexo e do ciclo biológico do animal analisado, além de fatores ambientais como: estação do ano, local, abundância de nutriente, temperatura e salinidade da água (MAIA, 1992).

Apesar das localidades apresentarem salinidades de água diferentes, como é o caso da salinidade da água de cultivo dos camarões das amostras de Paulo Afonso (PAL), onde é caracterizada como oligualina e da água de Mar Grande (MAG), onde é ambiente estuarino e possui salinidade menor que as encontradas em Salinas das Margaridas (SAL), o teor de umidade e lipídeos não apresentaram

variações. Isso provavelmente devido ao *Litopenaeus vannamei* possuir grande tolerância a grandes variações de salinidade, o que possibilita um controle homeostático eficiente na manutenção hídrica do camarão.

## **6.4 Concentração e Distribuição de Metais e Selênio nos Tecidos**

### **6.4.1 Zinco**

As concentrações de zinco encontradas nesse trabalho variaram de 34,5 a 45,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  nos músculos, 43,8 a 57,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  no exoesqueleto e 13,6 a 110  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas vísceras (Tabela 12). Os resultados mostraram que as maiores concentrações e variações de zinco foram encontradas nas vísceras das amostras de camarões selvagens <sup>6</sup> MAGP I e MAG II. Entretanto, nas amostras de fazendas de cultivo, as maiores concentrações de Zn foram encontradas no músculo e exoesqueleto (Figuras 14, 15 e 16).

Em todos os tecidos investigados, não foram observadas variações significativas entre os gêneros. Comparando os tecidos de mesma amostra, foi verificado que houve variação significativa apenas entre os tecidos dos camarões selvagens (Tabela 12).

Dentre as localidades, apenas as amostras de tecidos de vísceras dos camarões selvagens mostraram diferenças significativas, chegando a apresentar concentração de cerca de cinco vezes maior do que algumas amostras de selvagens. Provavelmente, a maior concentração visceral de zinco nas amostras de

---

<sup>6</sup> Camarões selvagens são àqueles das amostras da localidade de Mar Grande onde foram coletados direto da zona costeira por pescadores.

cativeiro está relacionado com a dieta alimentar, onde as rações disponíveis no mercado têm a composição mineral, incluindo o zinco, não determinada. Dessa forma, o camarão de cativeiro não dispõe de reposição controlada de zinco, dependendo de concentrações residuais presentes na ração e na água do tanque de criação que é drenada diretamente da zona costeira adjacente ou trecho de água fluvial, no caso das amostras de Paulo Afonso.

A distribuição no zinco nas amostras de camarão selvagem foi a seguinte, em ordem decrescente: vísceras>músculo>exoesqueleto. Esses resultados estão semelhantes à maioria dos trabalhos reportados sobre espécies selvagens de camarão (PAEZ-OSUNA *et al.*, 1996; MÉNDEZ *et al.*, 1997; DARMONO & DENTON, 1990) (Tabela 13). Outros trabalhos reportam as concentrações do exoesqueleto como sendo maiores que as concentrações encontradas nos músculos: hepatopâncreas>exoesqueleto>músculos (RUELAS-INZUNZA & PAEZ-OSUNA, 1995).



Tabela 12 - Concentrações de Zinco em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural(selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	42,1 ± 0,4	40,8 ± 0,7	44,6 ± 0,4	46,6 ± 1,0	42,3 ± 0,2	36,6 ± 0,2	c 44,3 ± 1,6	c 43,8 ± 1,9
Fêmea	41,1 ± 2,0	44,0 ± 0,9	44,8 ± 0,1	45,7 ± 0,9	40,4 ± 2,0	34,5 ± 1,2	c 44,3 ± 0,3	c 44,8 ± 1,8
Exoesqueleto								
Macho	52,1 ± 1,1	53,7 ± 0,9	57,6 ± 1,3	44,7 ± 1,5	53,0 ± 1,5	53,2 ± 0,6	c 51,0 ± 5,8	c 38,0 ± 1,3
Fêmea	54,0 ± 1,9	57,8 ± 2,6	55,0 ± 0,9	43,8 ± 1,6	54,0 ± 1,7	44,0 ± 1,1	c 55,6 ± 0,3	c 38,3 ± 1,5
Vísceras								
Macho	34,2 ± 0,2	28,0 ± 0,7	19,8 ± 0,9	39,0 ± 1,1	16,8 ± 1,5	20,3 ± 0,3	a 91,6 ± 1,3	ac 109,4 ± 4,7
Fêmea	32,9 ± 0,5	25,8 ± 4,1	23,5 ± 4,3	38,9 ± 0,5	13,6 ± 0,6	25,5 ± 1,2	a 88,8 ± 1,9	ac 110,2 ± 3,2

Média ± Desvio Padrão

a -variação significativa entre as amostras MAGP e MAG II ( $p < 0,05$ )

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra

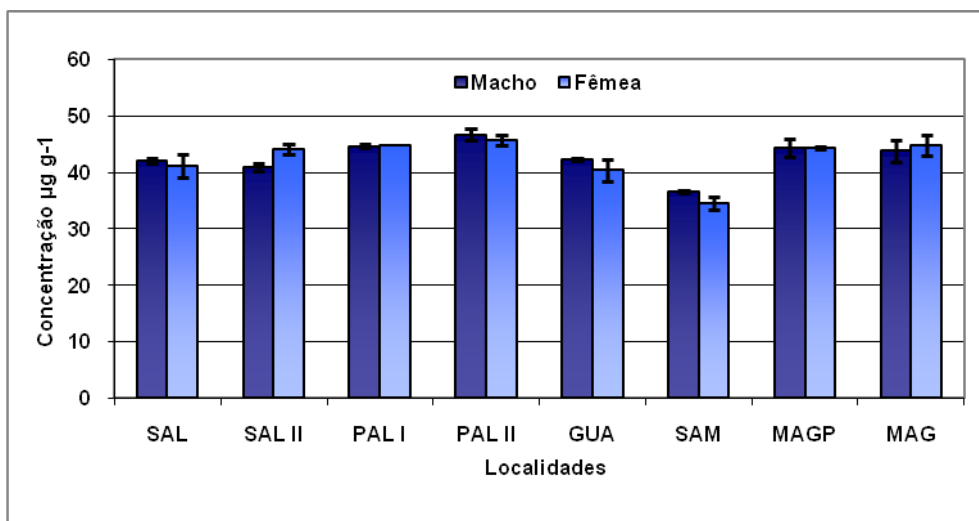


Figura 17 - Concentração de Zinco em Músculo de camarão

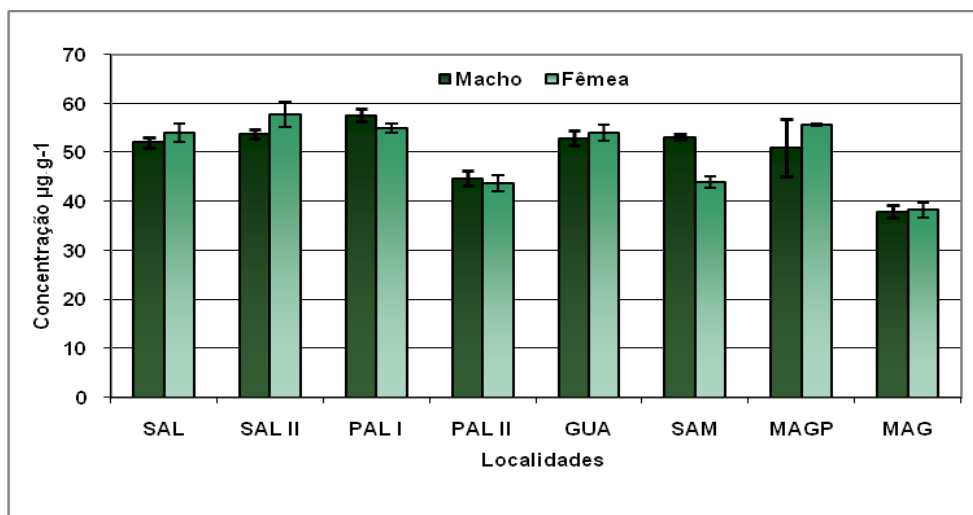


Figura 17 - Concentração de Zinco em Exoesqueleto de camarão

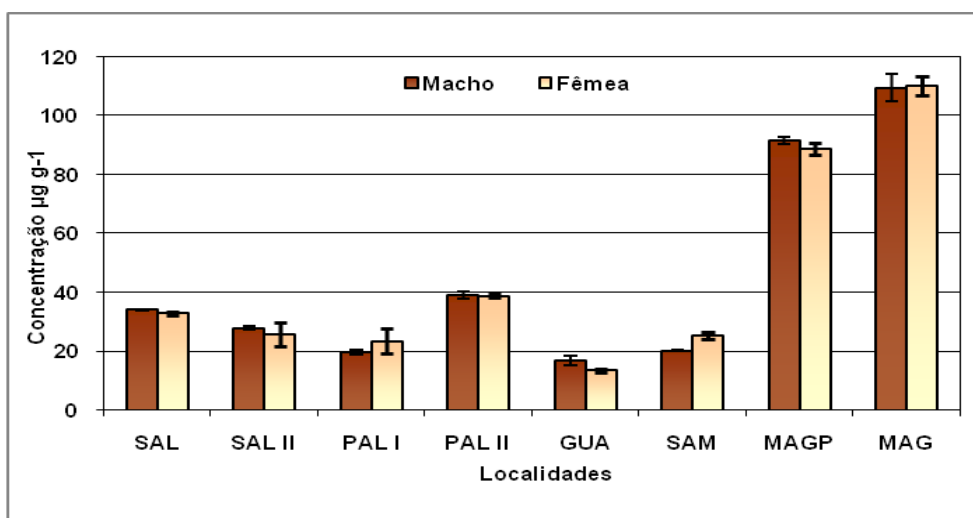
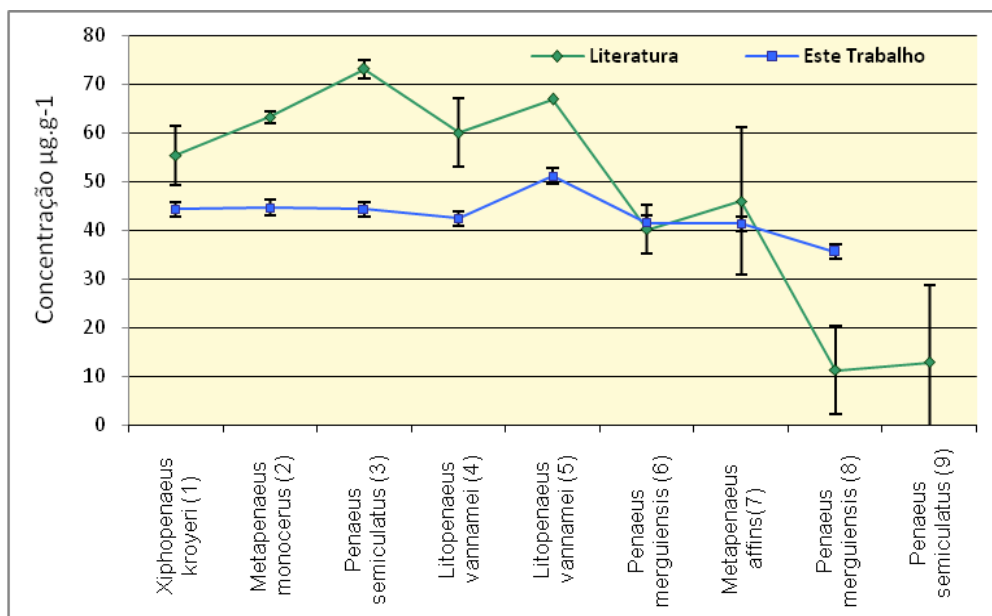


Figura 17 - Concentração de Zinco em Visceras de camarão

Quando camarão é exposto a excesso de zinco em ambiente poluído, a taxa de concentração, desse elemento, aumenta em seu organismo, mas, ele possui regulação orgânica para que o excesso seja eliminado por excreção. Comumente, a concentração de zinco no organismo desse crustáceo é de cerca de 50-120  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Valores acima de 200  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  levaria a sua morte (RAINBOW & MOORE, 1986).

Paez-Osuna *et al.* (2005) reportaram seqüências de distribuição e concentrações similares pesquisando camarões selvagens do Golfo Pérsia nas espécies *Penaeus semisulcatus* e *Penaeus merguensis*. Mantelatto *et al.* (1999) pesquisando a variação de concentração de Zn nos músculos de ambos os gêneros da espécie de camarão *Xiphopenaeus kroyeri* da Baía de Ubatuba, São Paulo, observaram concentrações semelhantes às encontradas nos músculos evidenciados nesse trabalho, assim como a de outros trabalhos publicados (Figura 17).



(1) Mantelatto et al, 1999; (2,3) Kargin et al, 2001; (4) Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996; (5) Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez,1996; (6) Pourang & Amini, 2000; (8) Pourang & Dennis, 2005

Figura 18 - Concentração de Zinco em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados

A presença de zinco em maior concentração nas vísceras está relacionada, provavelmente, com o seu papel de regulador enzimático de diversas enzimas do hepatopâncreas e em glândulas localizadas na cabeça do animal (BRYAN & LANGSTON, 1992). Sua ação enzimática regula o metabolismo de ácidos nucléicos, carboidratos e proteínas. Dessa forma as suas concentrações são altas em todos os tecidos quando comparadas com outros oligoelementos.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, que estabelece o valor máximo de 50 mg/L para o zinco em alimentos, as concentrações de zinco encontradas na maioria das amostras analisadas estão adequadas para consumo humano.

#### 6.4.2 Cobre

A concentração de cobre nas amostras investigadas apresentou a seguinte faixa: de 20,2 a 32,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  no músculo; 44,9 a 88,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  no exoesqueleto e de 81,9 a 192,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas vísceras (Tabela 14).

Através da análise estatística, não foi observada variação significativa entre os sexos em todos os tecidos. Foi evidenciada variação entre os tecidos de mesma amostra, onde as maiores concentrações foram encontradas nas vísceras, seguida pelos exoesqueletos (Figuras 18, 19 e 20). Houve variações significativas, nas amostras de vísceras, entre a maioria das diferentes localidades.

Tabela 13 - Concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (peso seco) de zinco em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados

<b>Espécie</b>	<b>Local</b>	<b>Sexo</b>	<b>Tecidos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Autor/Ano</b>
<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	Baia de Ubatuba, Brasil	M	Músculo	55,41 ± 6,02	Mantelatto <i>et al</i> , 1999
		F		67,60 ± 31,36	
<i>Metapenaeus monocerus</i>	Golfo Iskenderum, Turquia	A	Músculo	63,2 ± 1,25	Kargin <i>et al</i> , 2001
		A	Hepatopâncreas	266,9 ± 3,97	
<i>Penaeus semiculatus</i>	Golfo Iskenderum, Turquia	A	Guelras	169,2 ± 2,96	Kargin <i>et al</i> , 2001
		A	Músculo	73,1 ± 1,85	
		A	Hepatopâncreas	307,4 ± 3,38	
		A	Guelras	244,2 ± 2,54	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Nordeste do México	M	Músculo	60 ± 7	Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996
		F		40 ± 5	
		M	Hepatopâncreas	110 ± 3	
		F		104 ± 8	
		M	Exoesqueleto	21 ± 5	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Pacífica do México	M	Músculo	66,9	Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1995b
		F		73,9	
<i>Penaeus merguensis</i>	Norte da Ilha Qeshm	A	Músculo	40,20 ± 15,21	Pourang & Amini, 2000
		A	Exoesqueleto	31,25 ± 8,25	

M - Macho    F – Fêmea    A - Ambos os sexos

Continuação da Tabela 13

<b>Espécie</b>	<b>Local</b>	<b>Sexo</b>	<b>Tecidos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Autor/Ano</b>
<i>Metapenaeus affinis</i>		A	Músculo	36,75 ± 23,43	Pourang & Amini, 2000
		A	Exoesqueleto	46,05 ± 15,22	
<i>Penaeus merguensis</i>	Mar do Golfo Pérsico	A	Músculo	11,35 ± 9,06	Pourang & Dennis, 2005
		A	Hepatopâncreas	11,23 ± 6,9	
		A	Exoesqueleto	9,09 ± 5,7	
<i>Penaeus semiculatus</i>		A	Músculo	12,97 ± 15,7	Pourang <i>et al</i> , 2004
		A	Hepatopâncreas	44,16 ± 33,49	

M - Macho; F - Fêmea ; A - Ambos os sexos

Em estudos realizados por Soegianto *et al.*, (1999) com a espécie de camarão *Penaeus japonicus*, foi observado que os tecidos respiratórios e osmorregulatórios estavam localizados no interior de uma câmara branquial que realiza sua função fisiológica quando a água externa a contrai (WU & CHEN, 2004). Em comparação com outros órgãos do organismo do camarão que são protegidos pela carapaça presente no corpo, as guelras estão mais expostas aos poluentes em maiores concentrações presentes em seu habitat.

Dessa forma, uma elevada concentração de cobre nas vísceras, como as encontradas nas amostras de camarões selvagens (MAGP e MAG), pode ser devido à adsorção de material aderido sobre as guelras ao invés de passar para a via metabólica do metal (SZEFER *et al.* 1990; BAMBANG *et al.*, 1995). Segundo Paez-Osuna e Ruiz-Fernandés (1995a) a sua grande quantidade presente nas guelras está relacionada à capacidade da hemocianina ligá-lo a pigmentos respiratórios presentes em grande quantidade nas guelras.

Tabela 14 - Concentrações de cobre em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	c 28,3 ± 0,4	c 32,7 ± 0,4	c 22,8 ± 0,6	c 29,7 ± 0,4	c 33,9 ± 0,1	c 27,8 ± 0,2	c 23,1 ± 0,3	c 24,8 ± 0,5
Fêmea	c 28,5 ± 0,1	c 30,1 ± 0,1	c 23,1 ± 0,1	c 31,5 ± 0,2	c 32,3 ± 0,6	c 28,7 ± 0,4	c 20,2 ± 0,1	c 25,2 ± 0,5
Exoesqueleto								
Macho	c 76,0 ± 2,3	c 77,6 ± 1,1	c 56,2 ± 0,5	c 57,5 ± 0,2	c 55,9 ± 3,0	c 70,2 ± 0,6	c 55,8 ± 0,7	c 75,3 ± 3,3
Fêmea	c 74,0 ± 2,2	c 88,2 ± 8,9	c 55,9 ± 1,1	c 52,4 ± 0,4	c 48,7 ± 0,4	c 65,2 ± 1,1	c 44,9 ± 0,9	c 76,0 ± 4,2
Vísceras								
Macho	a 82,6 ± 1,1	c 117,7 ± 1,2	c 132,1 ± 1,17	c 182,8 ± 0,4	a,c 81,9 ± 4,6	c 103,7 ± 1,2	bc 152,0 ± 0,4	bc 132,6 ± 12,5
Fêmea	a 82,7 ± 1,8	c 111,3 ± 3,5	c 128,0 ± 6,0	c 192,2 ± 0,2	a,c 82,7 ± 1,3	c 120,0 ± 4,0	bc 156,6 ± 0,2	bc 137,9 ± 9,9

Média ± Desvio Padrão

a - variação significativa entre as localidades (SAL I e GUA das demais) ( $p < 0,05$ )

b - variação entre as amostras de mesma localidade MAGP I e MAG II.

c - variação entre os tecidos de mesma amostra.



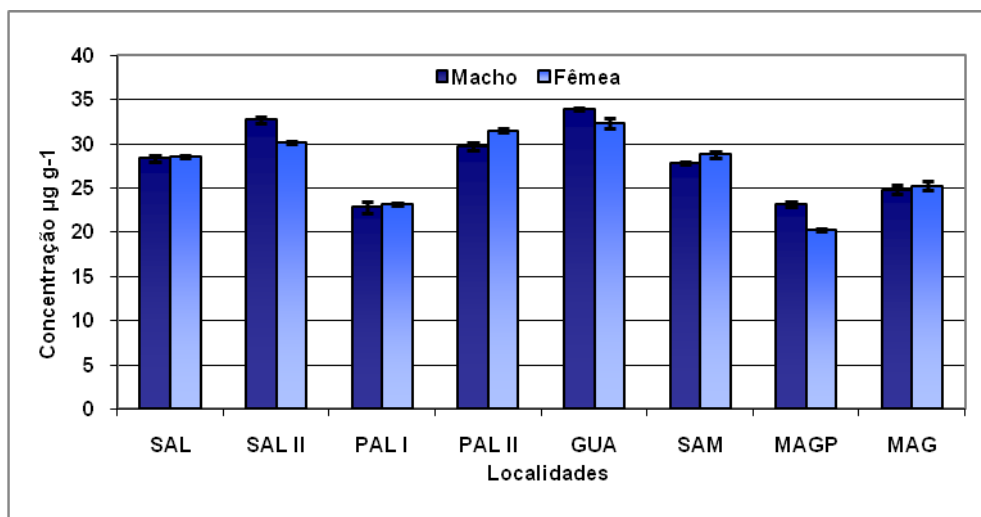


Figura 21 - Concentração de Cobre em Músculo de camarão

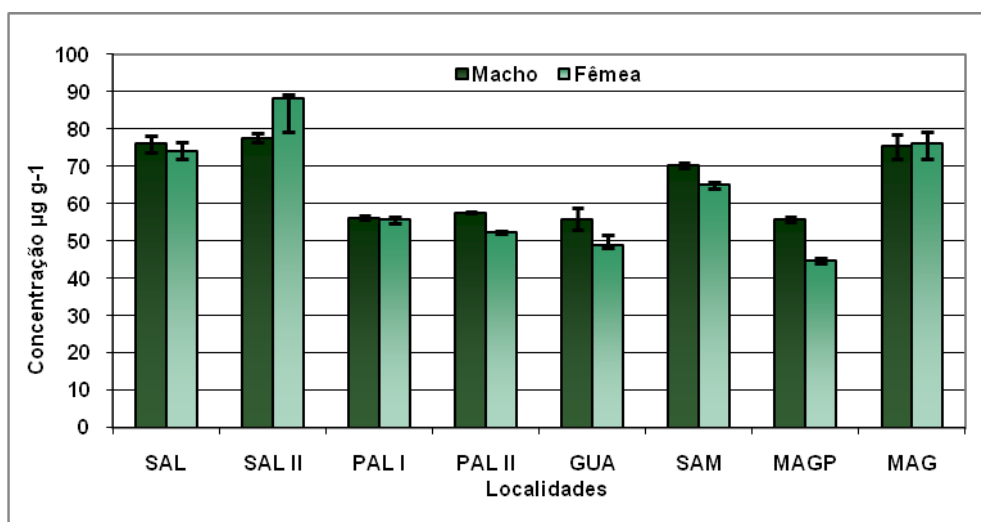


Figura 21 - Concentração de cobre em Exoesqueleto de camarão

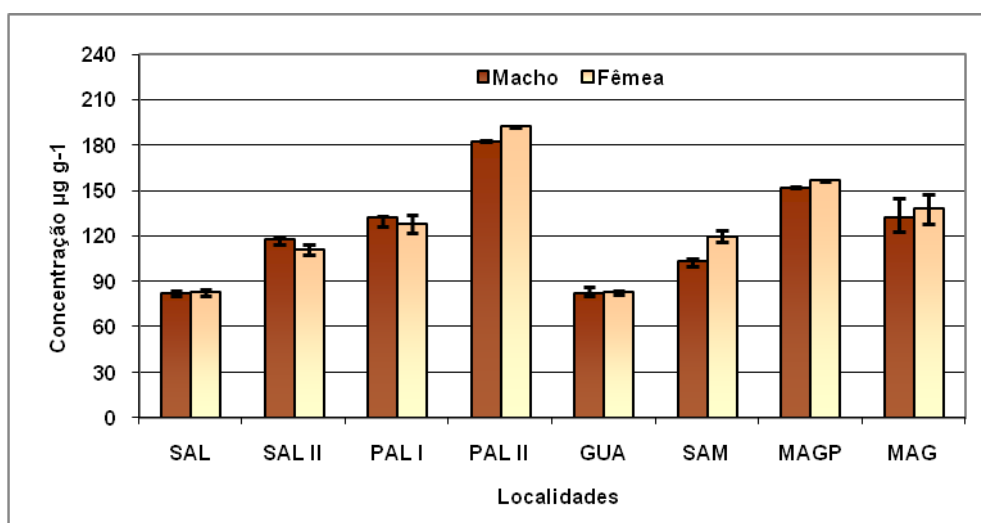


Figura 21 - Concentração de Cobre em Vísceras de camarão

Observou-se também, que houve variação significativa nas concentrações entre os tecidos, sendo que a maior concentração de cobre foi encontrada nas vísceras. E, em todas as amostras, obteve-se a ordem decrescente: vísceras>exoesqueleto>músculo. Essa ordem de distribuição está em concordância com vários trabalhos publicados anteriormente em diferentes espécies de camarão (MÉNDEZ *et al.*, 1998; PAEZ-OSUNA & TRON-MAYER, 1996; DARMON & DENTON, 1990).

Alliot (1990), Depledge *et al.*, (1993) e Paez-Osuna e Tron-Mayer (1996) encontraram altas concentrações de Cu nos guelras de *Palaemonetes varians* e *Dorippe granulata* e valores bem mais baixos no exoesqueleto. Adicionalmente, em outros crustáceos Szefer *et al.* (1990) and Canli & Furness (1993) encontraram níveis mais altos de Cu no hepatopâncreas.

A concentração de cobre nos tecidos de músculo do *L. vannamei* obtida nesse trabalho está próximo dos valores encontrados por Mantelatto *et al.*, (1999) no mesmo período (cerca de 48  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco) em camarões *Xiphopenaeus kroyeri* da Praia de Ubatuba, São Paulo (Tabela 15 e Figura 21). Paez-Osuna e Ruiz-Fernandéz (1995b), também reportaram valores de cobre em músculo de *L. vannamei* (70,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dentro da faixa encontrada.

Tabela 15 - Concentrações em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (peso seco) de cobre em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados

<b>Espécie</b>	<b>Local</b>	<b>Sexo</b>	<b>Tecidos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Autor/Ano</b>
<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	Baia de Ubatuba, Brasil	M	Músculo	48,7 ± 16,6	Mantelatto <i>et al</i> , 1999
		F		47,7 ± 23,5	
<i>Metapenaeus monocerus</i>	Golfo Iskenderun, Turkia	A	Músculo	22,5 ± 1,0	Kargin <i>et al</i> , 2001
		A	Hepatopâncreas	627 ± 3,9	
		A	Guelras	202 ± 2,5	
<i>Penaeus semiculatus</i>	Golfo Iskenderun, Turkia	A	Músculo	32,3 ± 1,4	Kargin <i>et al</i> , 2001
		A	Hepatopâncreas	863 ± 4,3	
		A	Guelras	260 ± 2,3	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Nordeste do México	M	Músculo	18,7 ± 0,4	Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996
		F		19,6 ± 1,0	
		M	Hepatopâncreas	38,0 ± 4,8	
		F		62,5 ± 2,7	
		M	Exoesqueleto	45,9 ± 1,8	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Pacífica do México	M	Músculo	29,2	Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1995b
		F		25,8	
<i>Penaeus merguensis</i>	Norte da Ilha Qeshm	M	Músculo	17,9 ± 11,5	Pourang & Amini, 2000
		F	Exoesqueleto	19,4 ± 7,6	
		A	Hepatopâncreas	20,3 ± 10,6	
		A	Exoesqueleto	11,2 ± 2,9	

M - Macho F – Fêmea A - Ambos os sexos

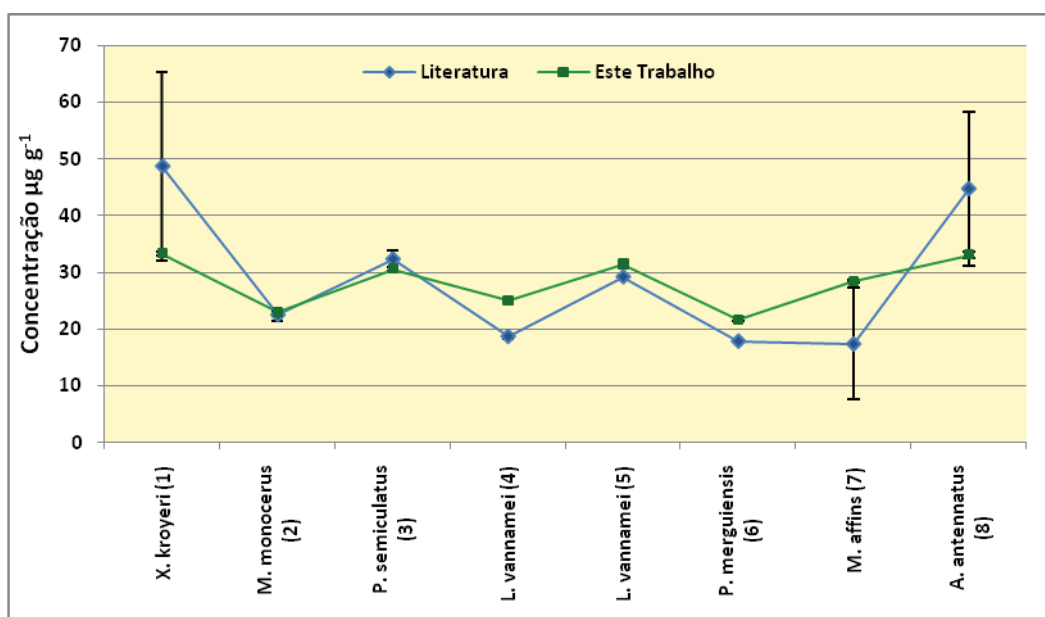
Continuação da Tabela 15.

<b>Espécie</b>	<b>Local</b>	<b>Sexo</b>	<b>Tecidos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Autor/Ano</b>
<i>Metapenaeus affinis</i>		M	Músculo	17,4 ± 9,9	Pourang & Amini, 2000
		F	Exoesqueleto	28,2 ± 48,8	
<i>Aristeus antennatus</i>	Nordeste do Mediterrâneo	M	Músculo	44,7 ± 13,6	Drava <i>et al</i> , 2004
		F		26,7 ± 64,6	
<i>Penaeus merguensis</i>	Mar do Golfo Pérsico	A	Músculo	4,87 ± 3,7	Pourang & Dennis, 2004
		A	Hepatopâncreas	22,2 ± 13,2	
		A	Exoesqueleto	13,3 ± 5,1	
<i>Penaeus semiculatus</i>		A	Músculo	3,38 ± 0,9	Pourang & Dennis, 2004
		A	Hepatopâncreas	20,3 ± 10,6	
		A	Exoesqueleto	11,2 ± 2,9	

M - Macho    F – Fêmea    A - Ambos os sexos

Nas amostras de camarões selvagens além da variação em relação as amostras de SAL, GUA, SAM e PAL, observou-se, também, variação consistente entre as localidades – MAGP I e MAGP II(Tabela 14). Essa diferença nos níveis de metal pode estar relacionada com o tamanho corporal e alimentação do camarão. As diferenças em tamanho das duas amostras foram significativas (Tabela 9), o que reitera a possibilidade da influência do tamanho na concentração do cobre no organismo.

Alguns trabalhos têm reportado sobre a influência do tamanho corporal na concentração dos metais em crustáceos (PAEZ-OSUNA & RUIZ-FERNÁNDEZ, 1995b; POURANG & DENNIS, 2004; RUELAS-INZUNZA & PAEZ-OSUNA, 2004), mas as informações ainda são limitadas.



(1) Mantelatto et al, 1999; (2,3) Kargin et al, 2001; (4) Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996; (5) Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1995b; (6,7) Pourang & Amini, 2000; (8) Drava et al, 2004

Figura 22 - Concentração de cobre em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados

### 6.4.3 Selênio

O Selênio nas amostras investigadas apresentou variações de 0,82 a 3,97  $\mu\text{g g}^{-1}$  no músculo, 0,094 a 7,23  $\mu\text{g g}^{-1}$  e no exoesqueleto 2,84 a 9,81  $\mu\text{g g}^{-1}$  e nas vísceras (Tabela 16). De modo geral, as concentrações encontradas nos músculos foram menores do que as encontradas nos exoesqueletos e vísceras (Figuras 22, 23 e 24).

Foram observadas variações significativas em machos e fêmeas apenas nas vísceras dos camarões selvagens, onde as fêmeas apresentaram concentrações menores que os machos (Figura 24). Isso provavelmente está relacionado com a concentração nas gônadas pelas fêmeas e, conseqüentemente, eliminação de parte do selênio acumulado nas gemas de seus ovos. A mesma diferença não ocorreu nas fêmeas dos camarões de cativeiro por que o período de cultivo é relativamente curto para que haja procria das fêmeas e possíveis verificações de diminuição do selênio bioacumulado.

Estudos realizados em laboratório com espécies de peixes demonstraram que o excesso de selênio nos tecidos de organismos aquáticos resulta numa variedade de efeitos tóxicos tais como: redução do crescimento, danos no tecido, efeitos na reprodução e aumento da mortalidade (HODSON & HILTON 1983, LEMLY, 1993). A marca característica da toxicidade do selênio é a aparição de deformações teratogênicas na progênie das fêmeas expostas a essa toxicidade, que resultam da deposição de selênio em seus ovos. A teratogenese é restrita do desenvolvimento da fase larval do ovo quando as larvas utilizam gemas contaminadas com selênio (LEMLY, 1997). O tipo mais comum de deformação teratogênica inclui a curvatura

espinhal (lordose, escoliose) e ausência ou deformidades nas guelras, no opérculo e olhos (LEMLY, 1993).

A distribuição da concentração de Selênio entre os tecidos apresentou muitas variações entre as localidades. Nas amostras de camarões selvagens (MAGP e MAG), a ordem decrescente de concentração nos tecidos foi: vísceras > exoesqueleto > músculos. Entretanto, essa seqüência de distribuição nos tecidos dos camarões coletados nas carciniculturas no entorno da Baía de Todos os Santos (BTS) não foi o observado em algumas das estações (GUA, SAM e SAL), as quais apresentaram a ordem: exoesqueleto > músculo > vísceras, enquanto que as amostras de Paulo Afonso mostraram a seqüência: exoesqueleto > vísceras > músculo. Distribuição semelhante a dos camarões de Paulo Afonso foi observada na espécie de bivalve *Márcia pingüins*, pesquisada por Saha *et al.*, 2006 (Tabela 17).

Tabela 16 - Concentrações de selênio em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	c 0,82 ± 0,06	c 1,09 ± 0,05	c 1,62 ± 0,48	c 1,12 ± 0,04	c 1,47 ± 0,38	c 2,33 ± 0,47	d 3,97 ± 0,02	d 3,68 ± 0,41
Fêmea	c 1,02 ± 0,03	c 1,07 ± 0,17	c 1,55 ± 0,09	c 1,39 ± 0,37	c 1,46 ± 0,01	c 2,10 ± 0,25	d 4,0 ± 0,03	d 3,84 ± 0,62
Exoesqueleto								
Macho	f,c 0,16 ± 0,02	a,c 3,97 ± 0,03	a,c 3,45 ± 0,17	a,c 4,51 ± 0,11	f,c 0,077 ± 0,006	a,c 3,84 ± 0,06	a,c 5,45 ± 0,5	e,c 7,07 ± 0,62
Fêmea	f,c 0,094 ± 0,007	a,c 3,83 ± 0,69	a,c 3,56 ± 0,80	a,c 4,21 ± 0,12	f,c 0,095 ± 0,007	a,c 3,76 ± 0,17	a,c 6,59 ± 0,21	e,c 7,23 ± 0,34
Vísceras								
Macho	<LD	<LD	a 3,41 ± 0,28	a 3,53 ± 0,48	<LD	ND	e,c 9,72 ± 0,34	e,c 9,81 ± 0,34
Fêmea	<LD	<LD	a 3,23 ± 0,32	a 2,84 ± 0,09	<LD	ND	e,c 8,46 ± 0,06	e,c 8,56 ± 0,06

Média ± Desvio Padrão

a, e, f -variação significativa entre mesmo tecidos de localidades diferentes, por exemplo, os tecidos do exoesqueleto das localidades do grupo "a" apresentaram variação em relação às localidades do grupo "e" e "f". ( $p < 0,05$ )

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra

d – variação significativa entre machos e fêmeas de mesma amostra

<LD – Abaixo do limite de detecção ( $< 4,1 \text{ ng g}^{-1}$ )

ND – Não determinado



Tabela 17 - Concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (peso seco) de Selênio em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados

Espécie	Local	Sexo	Tecidos	Concentração	Autor/Ano
<i>Portunus pelagicus</i>	Costa do Kuwait	A	Músculo	$0,25 \pm 0,02$	Al-Mohanna & Subrahmanyam, 2001
		A	Vísceras	$0,46 \pm 0,06$	
<i>Macroinvertebrados bentônicos</i>	Riacho Montezuma, Montcello Utah	A	Inteiro	$6,4 \pm 0,9$	Peterson <i>et al.</i> , 2001
		A		$6,2 \pm 0,2$	
		A		$6,8 \pm 0,1$	
<i>Invertebrados bentônicos</i>		A	Músculo	7,57	May <i>et al.</i> , 2001
<i>Bentos</i>	Rio Boivin, Canadá	A	Inteiro	1,66	Harding <i>et al.</i> , 2005
	Rio Gold, Canadá	A		0,86	
	Rio Lynx, Canadá	A		0,95	
<i>Marcia pinguis</i>	Mangue Suderba, Índia	A	Músculo	1,08	Saha <i>et al.</i> , 2006
		A	Vísceras	1,22	
		A	Manto	2,58	

M - Macho    F – Fêmea    A - Ambos os sexos

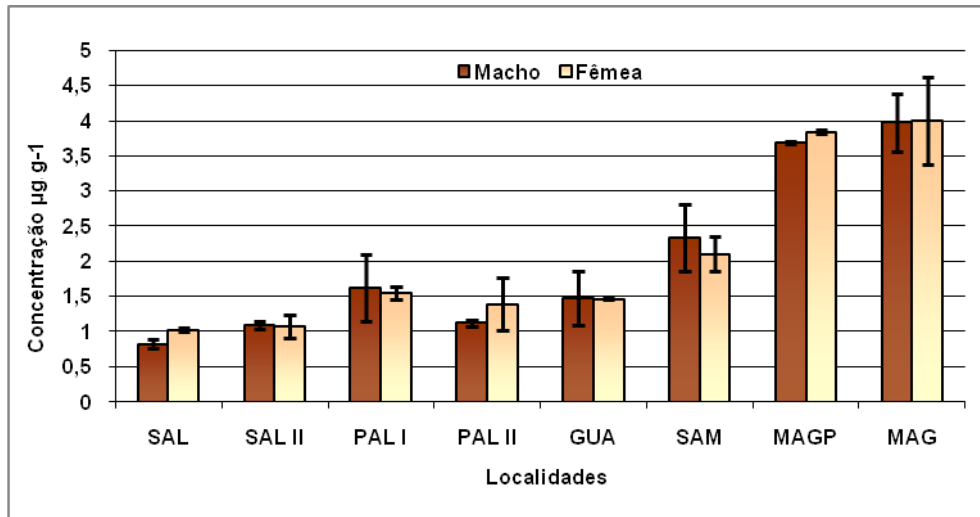


Figura 25 - Concentração de Selênio em Músculo de camarão

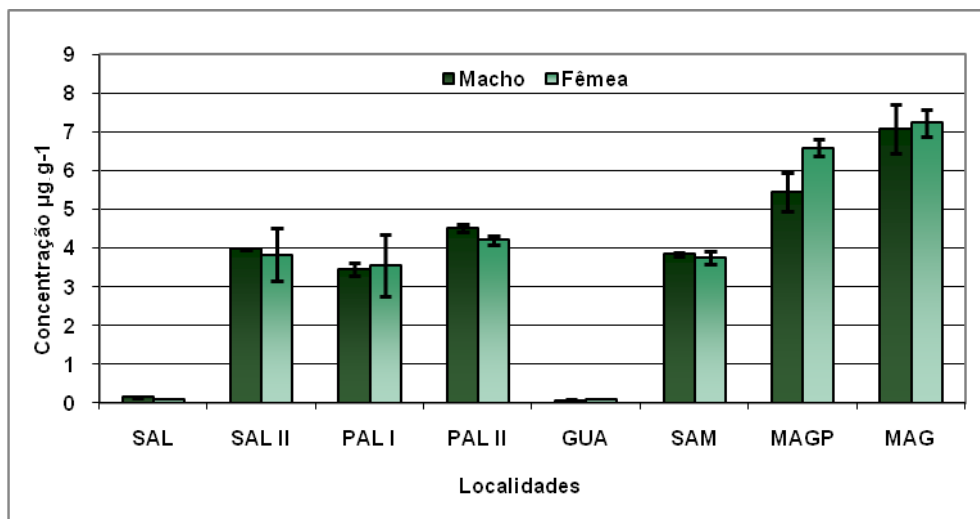


Figura 25 - Concentração de Selênio em Exoesqueleto de camarão

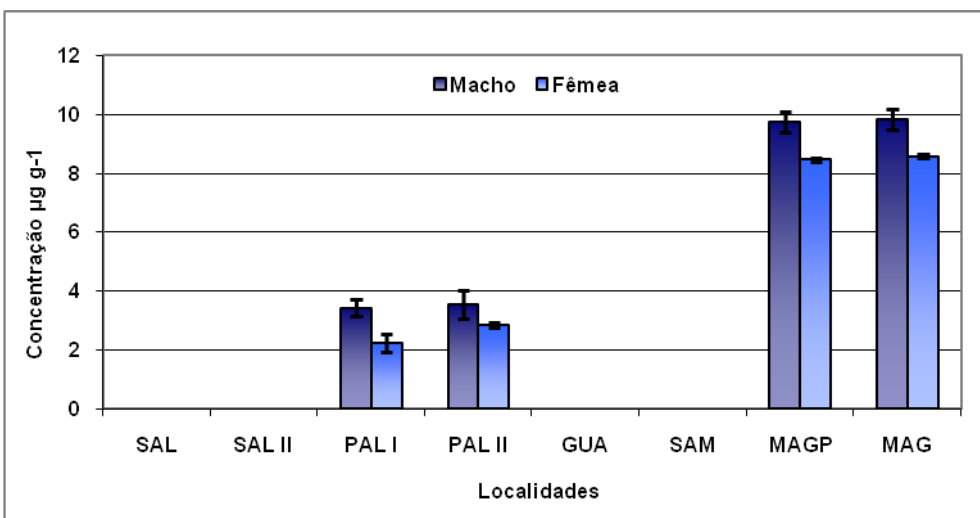
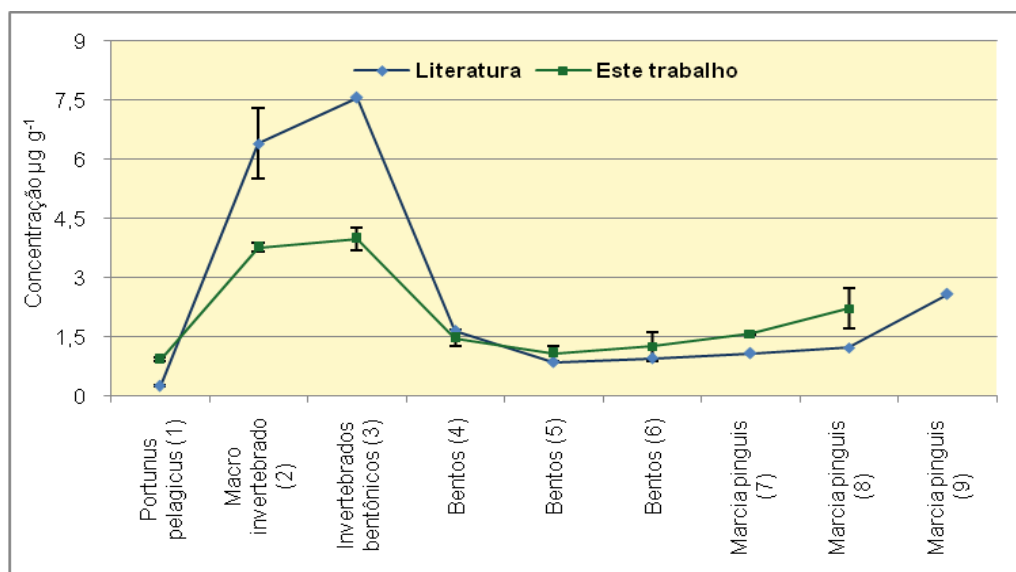


Figura 25 - Concentração de selênio em Vísceras de camarão

Dessa forma, as amostras de camarões selvagens apresentaram maiores concentrações viscerais de selênio, o que provavelmente reflete a maior biodisponibilidade desse metal em seu ambiente aquático. Isso se torna mais evidente quando se observa a maior concentração nos músculos ( $7,15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em relação aos valores encontrados nos músculos de camarão das outras localidades (Figura 29). As concentrações de selênio encontradas nos músculos dos camarões analisados neste trabalho são semelhantes aos valores obtidos em outros trabalhos realizados com espécies de bivalves e bentônicos com hábito de vida semelhante em outras regiões do mundo (Tabela 17 e Figura 25).



(1) Al-Mohanna & Subrahmanyam, 2001; (2) Peterson, 2001; (3) May *et al*, 2001; (4,5,6) Harding *et al*, 2005; (7, 8,9) Saha *et al*, 2006.

Figura 26 - Concentração de Selênio em músculo de diversas espécies bentônicas em vários trabalhos publicados

Em geral, o selênio mostrou maior tendência de se acumular no exoesqueleto, onde foram obtidos maiores valores (Figura 23). Para as amostras da carcinicultura de Salinas da Margarida as concentrações de Se nas vísceras estavam abaixo do limite de detecção do método ( $1,4 \text{ ng g}^{-1}$ ), mostrando que a água do tanque de cultivo provavelmente tinha níveis baixos de selênio no estágio adulto do cultivo. Mas, para as amostras de músculo e exoesqueleto, foi possível determinar Se, o qual pode ter sido acumulado no estágio pré-larval, onde podem ter se alimentado de gemas já contaminadas e/ou terem sido cultivados em tanques berçários com rações diferentes contendo teores maiores de selênio em sua composição.

Para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) valores  $>5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  na água é prejudicial a vida aquática. Lemly (1995) reportou um protocolo de perfil de acumulação de selênio na cadeia alimentar para avaliar a toxicidade da concentração de selênio nos peixes e pássaros aquáticos. Segundo sua classificação, os níveis de riscos de bioacumulação do selênio são os seguintes:

Tabela 18 - Classificação de risco toxicológico do Selênio para biota aquática, 1995

Concentração*	Classificação de toxicidade
>5	Altamente tóxico
3 a 5	Moderado
2 a 3	Baixo
1 a 2	Mínimo
<1	Nenhum

\* $\mu\text{g g}^{-1}$

Segundo o protocolo de Lemly (1995) os camarões das amostras selvagens analisados indicaram forte evidência de bioacumulação na cadeia alimentar do selênio e podem causar efeitos adversos em populações de peixes e pássaros.

O selênio é um nutriente essencial, mas, em altas concentrações podem reduzir populações de peixes aumentando as taxas de deformidades durante o desenvolvimento inicial. Ele é um ametal que ocorre naturalmente e que é tipicamente encontrado em águas não contaminadas em concentrações de 0,1 a 0,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  (LEMLY, 1985, DOBBS *et al.* 1996). Entretanto, várias podem ser as fontes antropogênicas do selênio, tais como: a captação, processamento e queima de combustíveis fósseis (MAY *et al.*, 2001) e irrigação de solos em regiões áridas e semi-áridas ricos em selênio (LEMLY, 1985). Trabalhos recentes têm identificado níveis elevados de selênio em águas de rio tendo como fonte de contaminação atividades de carvão mineral na região nordeste de Alberta (CASEY & SIWIK, 2000 apud HARDING *et al.*, 2005).

Para o consumo humano, os valores encontrados para a concentração de selênio em todos os camarões estão abaixo do limite de tolerância estabelecido pela ANVISA (0,30 mg/L), pelo decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965.

#### 6.3.4 Alumínio

A concentração de alumínio nos tecidos apresentaram variação de 40 a 1890  $\mu\text{g g}^{-1}$  nos músculos, 13,4 a 206,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos exoesqueletos, e de 57,7 a 886,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas vísceras (Tabela 19). Em todos os tecidos analisados, não foram observadas variações significativas entre os sexos.

Entre os tecidos de mesma amostra, foram observadas variações significativas de acúmulo de alumínio. As vísceras foram os tecidos que apresentaram maior acúmulo, chegando a  $886 \mu\text{g g}^{-1}$  nas espécies selvagens (MAGP I) e os músculos apresentando as menores concentrações (Figuras 26, 27 e 28). Dessa forma, em geral, a distribuições de alumínio nos camarões analisados apresentaram a ordem de concentração: vísceras > exoesqueleto > músculos.

Entre as localidades, observou-se que as concentrações variaram enormemente. As amostras das carciniculturas de Salinas da Margarida (SAL) e Guaibim (GUA) tiveram valores muito menores de concentração de alumínio em relação às outras localidades, tais como as amostras das carciniculturas de Paulo Afonso (PAL I e PAL II) e as amostras de camarões selvagens (MAGP I e MAGP). Essa variação está, provavelmente, relacionada com o alumínio não ser um elemento essencial e o camarão não possuir vias específicas para o seu catabolismo. As concentrações maiores encontradas nas vísceras podem estar relacionadas diretamente com a biodisponibilidade desse metal no ambiente para o camarão. O exoesqueleto também pode assimilar, por adsorção, parte desse metal no ambiente (MANSOUR & SIDKY, 2002).

Tabela 19 - Concentrações de alumínio em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural(selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	ND	b,c 138,0 ± 3,5	b,c 189,4 ± 18,6	b 118,0 ± 0,1	ND	a 65,0 ± 1,5	d,c 121,67 ± 6,2	b,c 66,4 ± 0,7
Fêmea	a 40,6 ± 0,5	b,c 152,0 ± 0,3	b,c 186,2 ± 3,5	b 131,5 ± 0,1	a,c 40,0 ± 0,3	a 83,0 ± 0,3	d,c 139,35 ± 0,9	b,c 67,6 ± 0,3
Exoesqueleto								
Macho	a,c 13,4 ± 0,5	b,c 117,8 ± 2,9	b,c 128,3 ± 4,4	b,c 141,8 ± 12,4	a,c 23,2 ± 6,5	a,c 70,0 ± 0,5	d,c 206,7 ± 6,7	b,c 178,5 ± 6,5
Fêmea	a,c 14,9 ± 1,0	b,c 110,7 ± 5,5	b,c 136,9 ± 1,2	b,c 163,4 ± 0,8	a,c 22,5 ± 2,3	c 64,3 ± 5,6	d,c 204,9 ± 5,1	b,c 180,8 ± 15,5
Vísceras								
Macho	a,c 60,7 ± 1,5	b,c 359,9 ± 7,8	b,c 409,9 ± 5,9	b,c 333,3 ± 1,6	a,c 217,2 ± 5,7	a,c 125,3 ± 4,9	d,c 886,5 ± 6,2	b,c 389,1 ± 8,9
Fêmea	a,c 57,7 ± 0,1	b,c 344,9 ± 14,6	b,c 324,9 ± 5,5	b,c 351,0 ± 7,1	a,c 201,2 ± 13,5	a,c 130,4 ± 6,4	d,c 847,4 ± 5,5	b,c 391,7 ± 14,1

Média ± Desvio Padrão

a, b e d – variação significativa entre mesmos tecidos de localidades diferentes, por exemplo, os tecidos de vísceras das localidades do grupo “a” variaram em relação aos tecidos respectivos do grupo “b” e “d” ( $p < 0,05$ )

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra

Poucos trabalhos reportam pesquisas em relação a concentração de alumínio em crustáceos. Mansour & Sidky (2002) encontraram, também, concentração alta ( $186 \mu\text{g g}^{-1}$ ) pesquisando a espécie de camarão *Penacus* sp., em um lago (Lago Qarum) no Egito. Esses mesmos pesquisadores observaram que tecidos de peixes criados em fazendas de cultivos apresentaram teores menores de metais (Fe, Zn, Mn, Cd) do que peixes de águas naturais. O mesmo se observou neste trabalho entre amostras de Mar Grande e as demais.

O alumínio é distribuído em todos os compartimentos terrestres (SONI *et al.*, 2001). A contaminação por alumínio nos ambientes aquáticos está, principalmente, relacionada aos efluentes industriais. Segundo Rodushkin & Magnusson (2005) sua produção anual chegou a 10 milhões de toneladas. O acúmulo de alumínio no sedimento é fonte em potencial e biodisponível para os organismos (LOPEZ *et al.*, 2000).

Dessa forma, a concentração e acumulação do alumínio no sedimento dos compartimentos aquáticos estão relacionadas, além da contribuição geológica, às atividades industriais com o despejo de efluentes. A grande variação de teor de alumínio nos tecidos dos camarões analisados está relacionada com um maior ou menor grau de contaminação de alumínio em seu habitat. O mapa da Figura 29 mostra claramente que os locais onde as carciniculturas da Baía de Todos os Santos estão localizadas possuem influências de massas de águas fluviais diferentes e, conseqüentemente, de efluentes com concentrações e composições de metais variáveis a depender das atividades industriais, pastoris ou de agricultura da região das localidades adjacentes ao trecho fluvial e/ou marinho. Dessa forma, as águas drenadas das águas costeiras ou naturais para os tanques de cultivo, assim como o sedimento onde foram cultivados os camarões, provavelmente, variou de



concentração biodisponível para os camarões em cada localidade, apresentando concentrações de alumínio diferentes entre elas.

Segundo Cozzolino, 2001, a ingestão de alumínio para um homem de 60 Kg não deve ultrapassar 420 mg. Para a FDA (Food Drug Administration), o consumo diário humano de alumínio através de alimentos varia de acordo com a idade e sexo, chegando ao seu valor máximo de consumo em meninos, de 14 a 16 anos, com a possibilidade de ingestão de 11,5 mg / dia. A OMS (Comitê da Organização Mundial), em 1989, estimou um limite tolerável de ingestão de 1 mg /Kg de peso corporal /dia (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1989). Embora se tenham essas pesquisas a respeito de limítrofes de tolerância, a ANVISA não estabelece limite máximo de tolerância para o alumínio em alimentos.

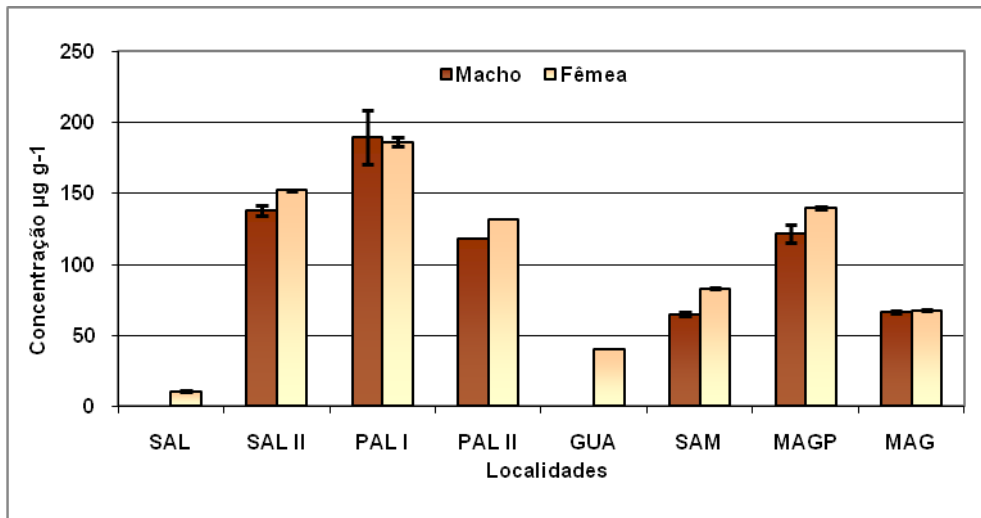


Figura 29 - Concentração de Alumínio em Músculo de camarão

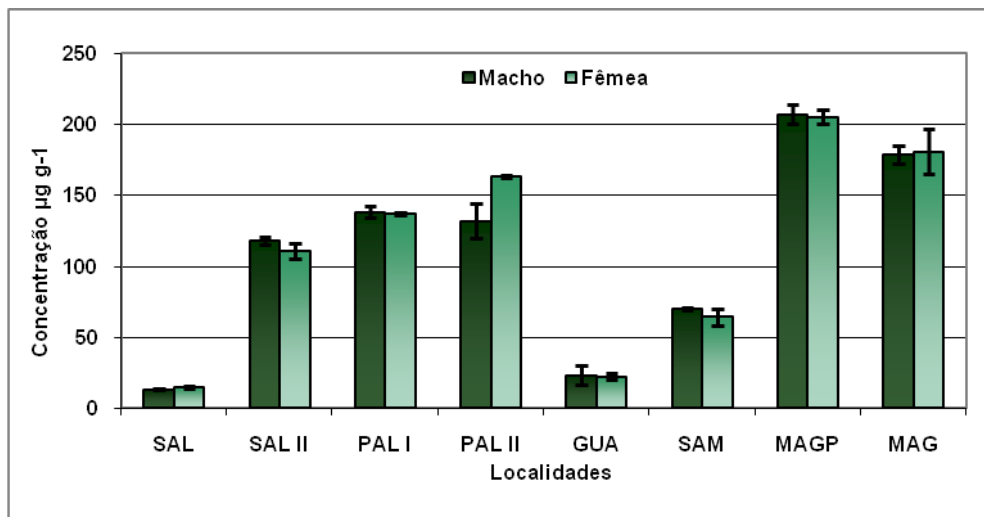


Figura 29 - Concentração de Alumínio em Exoesqueleto de camarão

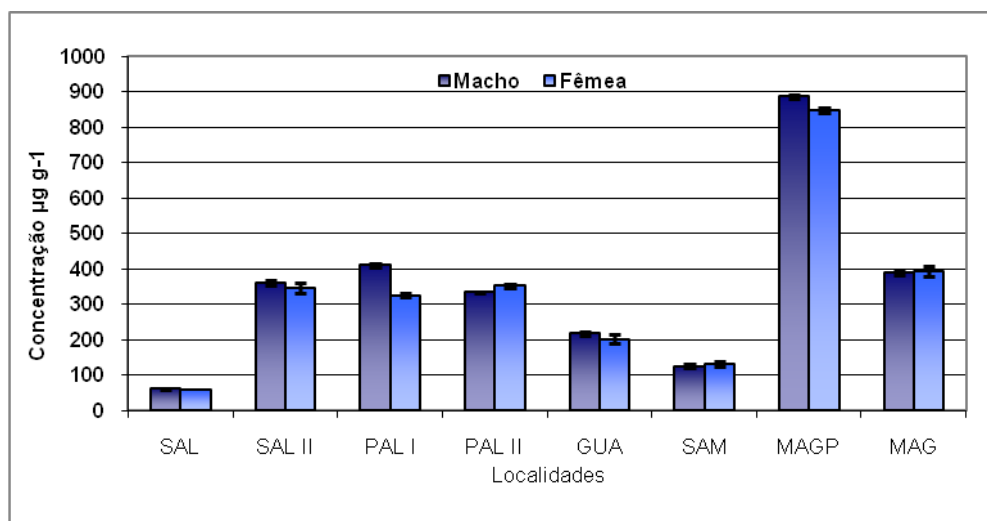


Figura 29 - Concentração de Alumínio em Visceras de camarão

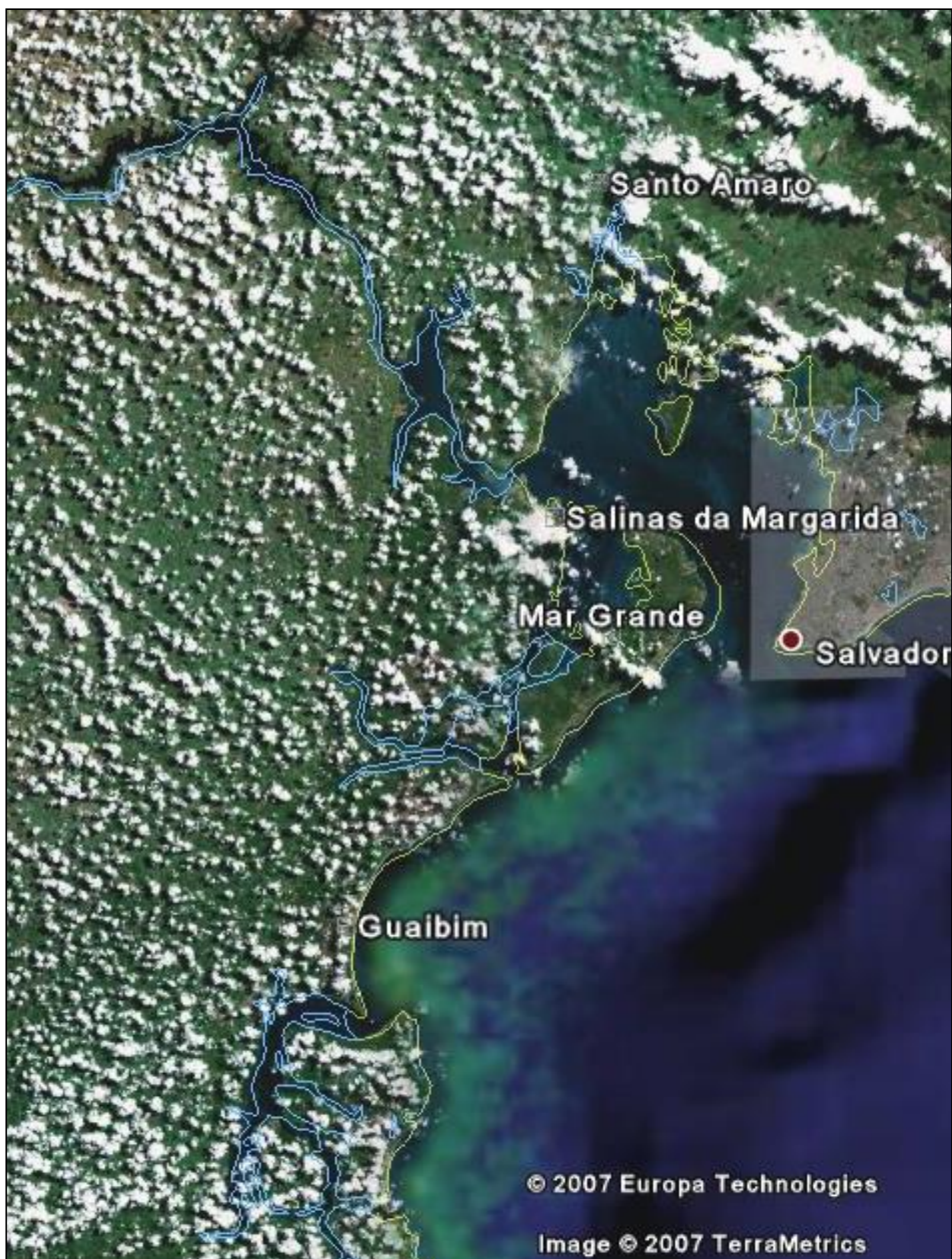


Figura 30 - Mapas de Influências de Massas de águas (linha em azul) terrestres nas regiões pesquisadas

#### 6.4.5 Ferro

Os resultados das concentrações de ferro apresentaram variações de 36,2 a 411  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas vísceras, 3,2 a 214  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos exoesqueletos e de 5,0 a 126  $\mu\text{g g}^{-1}$  nos músculos (Tabela 20).

A variação entre os sexos, assim como na maioria dos metais analisados, não foi evidenciada, provavelmente, devido à diferenciação não significativa dos tamanhos corporais e musculares dos machos e fêmeas de mesma amostra, onde, em todas as amostras, os machos e fêmeas apresentaram tamanhos equivalentes.

A variação entre os sexos, assim como na maioria dos metais analisados, não foi evidenciada, provavelmente, devido à diferenciação não significativa dos tamanhos corporais e musculares dos machos e fêmeas de mesma amostra, onde, em todas as amostras, os machos e fêmeas apresentaram tamanhos equivalentes.

Entre os tecidos investigados - vísceras, exoesqueleto e músculo - de mesma amostra foram evidenciadas variações significativas (Figuras 30, 31 e 32). Em geral, a concentração de ferro foi maior no exoesqueleto que no músculo. Essa tendência foi observada também por Paez-Osuna & Tron-Mayen (1996) pesquisando a mesma espécie de camarão. Eles também evidenciaram diferenças entre o acúmulo de ferro no exoesqueleto, onde os camarões de carciniculturas apresentaram concentrações menores que as encontradas nos animais selvagens. Confirmando os achados de Paez-Osuna & Tron-Mayen (1996), o mesmo foi observado nesse trabalho, onde o exoesqueleto das amostras de camarões selvagens (MAGP I e MAGP) apresentou concentrações muito superiores às encontradas nas amostras de carciniculturas, tal como a de Salinas da Margarida (SAL; Tabela 20).

A grande variação entre as concentrações de localidades diferentes pode ser atribuída também à diferença nas influências da composição química do sedimento e da água intersticial do mar e da variação da salinidade das águas onde os camarões foram cultivados (SADIQ *et al*, 1992).

Tabela 20 - Concentrações de Ferro em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	g,c 5,0 ± 0,6	f,c 86,0 ± 0,2	d,c 125,9 ± 6,4	d,c 82,5 ± 0,1	ND	b,c 63,4 ± 0,4	b,c 60,3 ± 0,6	a,c 34,5 ± 0,4
Fêmea	g,c 5,4 ± 0,5	f,c 94,2 ± 0,6	d,c 123,6 ± 4,7	d,c 95,29 ± 0,5	ND	b,c 69,5 ± 3,2	b,c 62,3 ± 3,0	a,c 35,7 ± 0,6
Exoesqueleto								
Macho	d,c 3,2 ± 0,1	b,c 96,9 ± 2,61	a,c 131,9 ± 12,0	a,c 105,37 ± 2,4	d,c 5,4 ± 3,2	b,c 71,9 ± 2,1	g,c 213,8 ± 15,7	a,c 103,8 ± 1,2
Fêmea	d,c 6,5 ± 0,3	b,c 111,8 ± 2,9	a,c 138,2 ± 2,2	a,c 118,63 ± 2,6	d 9,1 ± 0,26	b,c 66,5 ± 8,4	g,c 201,5 ± 7,1	a,c 102,5 ± 2,8
Vísceras								
Macho	d 41,3 ± 1,2	f 117,7 ± 1,2	a,c 197,5 ± 7,8	a,c 285,7 ± 3,6	b,c 63,5 ± 3,4	b 65,8 ± 5,6	g,c 410,9 ± 0,8	a,c 197,4 ± 4,9
Fêmea	d 36,2 ± 2,6	f 111,3 ± 3,5	a,c 175 ± 13,9	a,c 305,9 ± 2,4	b 64,5 ± 2,6	b 60,7 ± 1,8	g,c 406,1 ± 3,2	a,c 195,5 ± 7,0

Média ± Desvio Padrão

a, b, d, f, g -variação significativa entre mesmo tecido de localidades diferentes ( $p < 0,05$ )

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra.

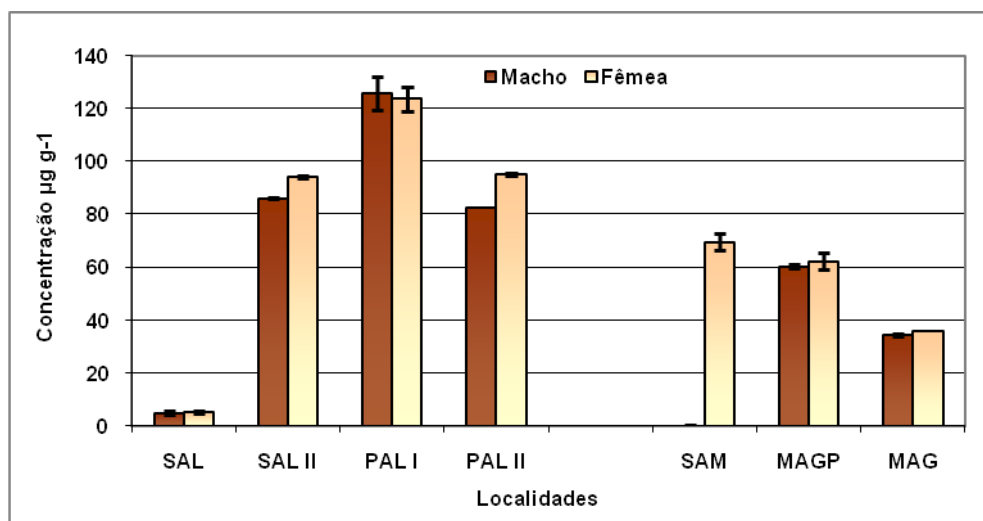


Figura 33 - Concentração de ferro em Músculo de camarão

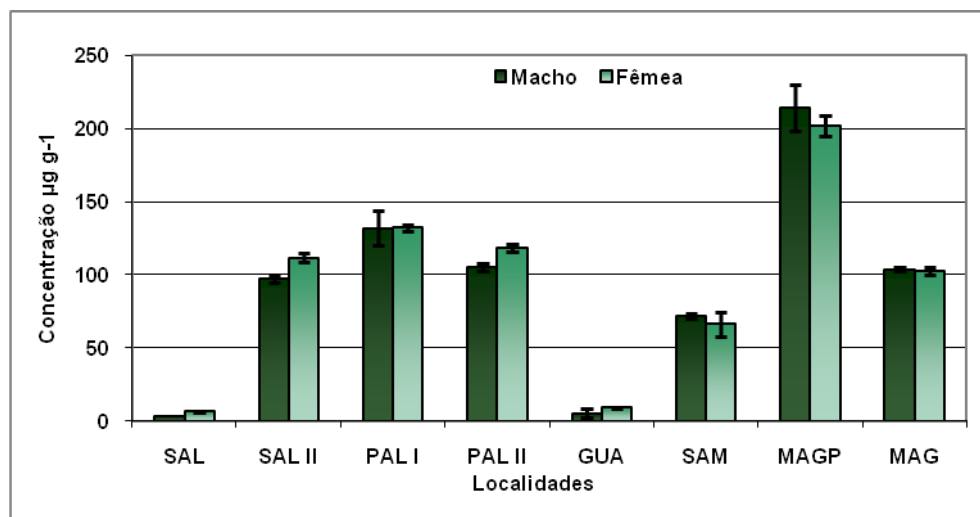


Figura 33 - Concentração de ferro em Exoesqueleto de camarão

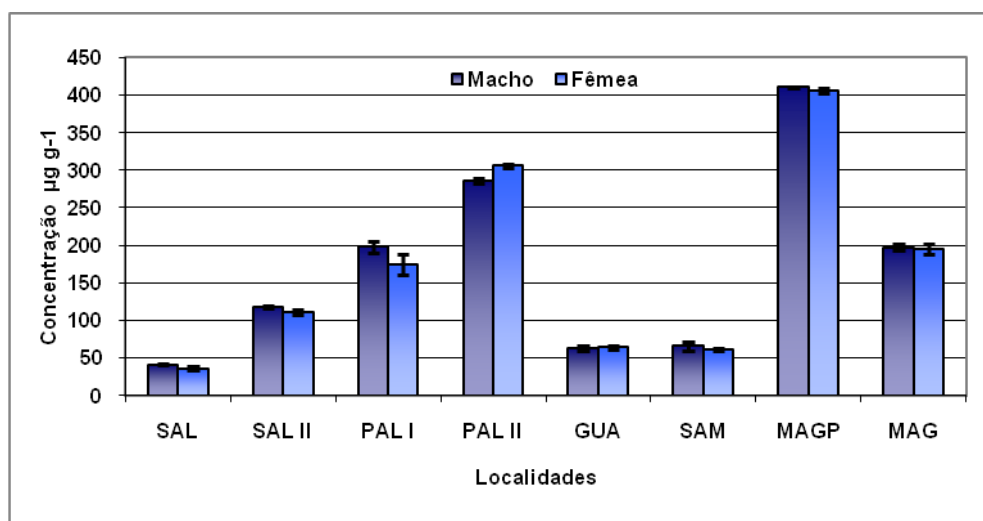


Figura 33 - Concentração de ferro em Visceras de camarão

Páez-osuna & Ruiz-Fernandes (1995a) pesquisando a concentração de metais em *Penaeus styriolostri* em ambientes estuarinos e marinhos, observaram que houve variação significativa de bioacumulação do ferro no tecido muscular do camarão entre os dois ambientes, onde o *P. styriolostri* cultivados no ambiente de menor salinidade apresentaram concentrações bem maiores que àqueles cultivado em ambiente marinho (Tabela 21).

Esse efeito da variação da salinidade também pode ser fator relevante nos resultados de ferro das amostras analisadas. É nitidamente evidente que as amostras cultivadas em águas estuarinas (MAGP I e MAG II) ou oligualina (PAL I e PAL II) apresentaram maior potencial de bioacumulação do ferro nos tecidos que a amostra de águas marinha (SAL e GUA).

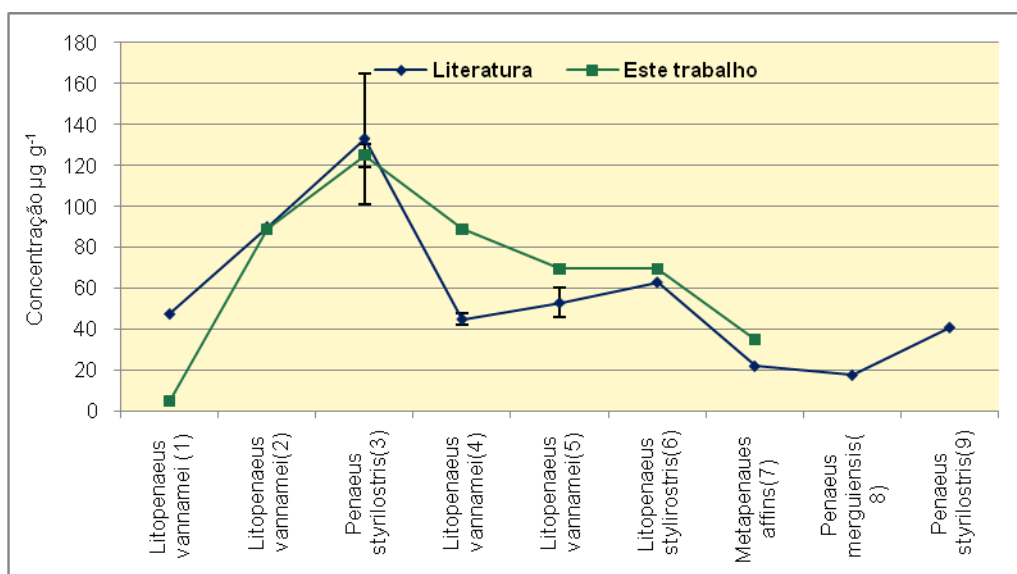
As vísceras foram os tecidos onde se observou maior concentração de ferro (Figura 33). Isso provavelmente está relacionado com a grande quantidade de metal que fica adsorvido nas guelras do camarão e não segue a sua via metabólica normal (SZEFER *et al.*, 1990).

Os valores encontrados nos músculos foram muito variáveis, possivelmente, por causa de fatores discutidos anteriormente, tais como: a composição química da água intersticial da região da qual a água de cultivo foi dragada e a salinidade. Mas, na literatura, esses valores também apresentam bastantes flutuações elevadas, estando os valores aqui encontrados dentro dos valores encontrados em outras regiões do mundo (Tabela 21 e Figura 33).



A distribuição do ferro nos tecidos estudados apresentou, em geral, a seguinte ordem decrescente de concentração: vísceras > exoesqueleto > músculo, sendo essa diferença mais visivelmente perceptível nas amostras MAGP I e MAG II.

Para o consumo humano, a Agência de Vigilância Sanitária não estabelece valores limítrofes de ingestão de ferro nos alimentos.



(1,2,6)Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996; (3)Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1995a; (4,5)Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1996; (7,8)Pourang & Amini, 2000; (9)Méndez et al., 1998

Figura 34 - Concentração de ferro em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados

Tabela 21 - Concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (peso seco) de ferro em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados

Espécie	Local	Sexo	Tecidos	Concentração	Autor/Ano
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Nordeste do México	M	Músculo	53 ± 7	Paez-Osuna and Tron-Mayen, 1996
		F		44 ± 9	
		M	Hepatopâncreas	305 ± 35	
		F		110 ± 27	
		M	Exoesqueleto	66 ± 6	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Pacífica do México	M	Músculo	47,6	Paez-Osuna and Ruiz-Fernandez, 1995a
		F		60,3	
<i>Penaeus merguensis</i>	Norte da Ilha Qeshm	A	Músculo	17,8 ± 19,7	Pourang and Amini, 2000
		A	Exoesqueleto	33,5 ± 13,5	
<i>Metapenaeus affinis</i>		A	Músculo	22,1 ± 16,8	Pourang and Amini, 2000
		A	Exoesqueleto	59,8 ± 54,8	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Cultivo Laboratorial	A	Músculo	13,9 ± 2,1	Méndez <i>et al.</i> , 1998
		A	Hepatopâncreas	74,5 ± 14,8	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Nordeste do México	M	Músculo	45 ± 3	
<i>Litopenaeus vannamei</i>		F		37 ± 9	Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996
		M	Hepatopâncreas	234 ± 36	
		F		135 ± 12	
		M	Exoesqueleto	201 ± 20	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Golfo da Califórnia Ambiente Marinho	F		179 ± 14	
		A	Músculo	41 ± 22	

M – Macho    F – Fêmea    A - Ambos os sexos

Continuação da Tabela 21.

<b>Espécie</b>	<b>Local</b>	<b>Sexo</b>	<b>Tecidos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Autor/Ano</b>
<i>Litopenaeus stylirostris</i>	Lagoa Pabelon, Golfo da California	M	Músculo	63	Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996
		M	Hepatopâncreas	65	
		M	Exoesqueleto	140	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Lagoa Pabelon, Golfo da California	M	Músculo	90	Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996
		M	Hepatopâncreas	270	
<i>Penaeus stylirostris</i>	Golfo da California Ambiente Estuarino	A	Músculo	133 ± 32	Paez-Osuna and Ruiz-Fernandez, 1995b
	Golfo da California Ambiente Marinho	A	Músculo	41 ± 22	

M – Macho    F – Fêmea    A - Ambos os sexos

#### 6.4.6 Manganês

As concentrações de manganês nas amostras de camarões analisados variaram de 0,36 a 4,78  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos músculos, 0,3 a 20,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos exoesqueletos e de 0,4 a 24,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas vísceras (Tabela 22).

Entre os sexos de mesma amostra não foi evidenciada variação significativa. Entretanto, variações consistentes foram observadas entre os tecidos de mesma amostra. As vísceras das amostras tiveram, visivelmente, concentrações mais elevadas entre os tecidos analisados (Figuras 34, 35 e 36), o que, provavelmente, está relacionada à sua alta concentração nos hepatopâncreas (incluído no conteúdo visceral analisado), ligadas a metalotioneínas, que são grupos de proteínas que ocorrem em grandes quantidades no organismo animal e atuam no mecanismo de regulação de metais essenciais e desintoxicação de metais não essenciais.

Em geral, as amostras de exoesqueletos apresentaram maiores concentrações de manganês que os músculos (Figuras 34 e 35). Uma tendência similar foi encontrada em *F. californiensis*, *L. stylirostris* e *L. vannamei* (RUELAS-FERNANDES & PÁES-OSUNA, 1996), e em *F. californiensis* e *Panulirus inflatus* pesquisada por Páes-Osuna e Ruiz Fernández (1995b).

Dessa forma, a distribuição do manganês nos tecidos analisados apresentou-se na seguinte ordem decrescente: víscera > exoesqueleto > músculo. Os músculos foram os tecidos que apresentaram menores concentrações, o que foi concernente também, a análise de músculos de diversas espécies em várias regiões do mundo (Tabela 23 e Figura 37).

Tabela 22 - Concentrações de manganês em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural(selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	b 0,85 ± 0,01	e 0,36 ± 0,02	f,c 4,78 ± 0,09	d,c 1,94 ± 0,01	b,c 0,86 ± 0,04	d,c 2,1 ± 0,01	d,c 3,17 ± 0,11	a,c 1,2 ± 0,04
Fêmea	b 0,81 ± 0,01	e 0,4 ± 0,03	f,c 4,64 ± 0,05	d,c 2,36 ± 0,18	b,c 0,82 ± 0,05	d,c 2,3 ± 0,06	d,c 2,92 ± 0,05	a,c 1,31 ± 0,03
Exoesqueleto								
Macho	g,c 0,82 ± 0,04	e,c 0,38 ± 0,01	ND	d,c 8,26 ± 0,04	b,c 0,67 ± 0,16	ND	f,c 20,7 ± 0,13	a,c 16,98 ± 0,32
Fêmea	g,c 0,88 ± 0,09	e,c 0,3 ± 0,01	ND	d,c 9,13 ± 0,40	b,c 0,65 ± 0,02	ND	f,c 19,7 ± 0,21	a,c 17,42 ± 0,55
Vísceras								
Macho	b,c 1,36 ± 0,18	b,c 0,97 ± 0,09	d,c 15,9 ± 0,52	d,c 15,4 ± 0,07	b,c 1,48 ± 0,08	a,c 9,81 ± 0,27	f,c 24,4 ± 0,26	a,c 9,12 ± 0,38
Fêmea	b,c 1,36 ± 0,32	B,c 1,27 ± 0,14	d,c 14,8 ± 0,3	d,c 16,7 ± 0,03	b,c 1,66 ± 0,09	a,c 9,79 ± 0,01	f,c 22,1 ± 0,29	a,c 9,44 ± 0,47

Média ± Desvio Padrão

a, b, d,e, f,g -variação significativa entre mesmo tecido de localidades diferentes ( $p < 0,05$ )

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra.

ND – não determinado

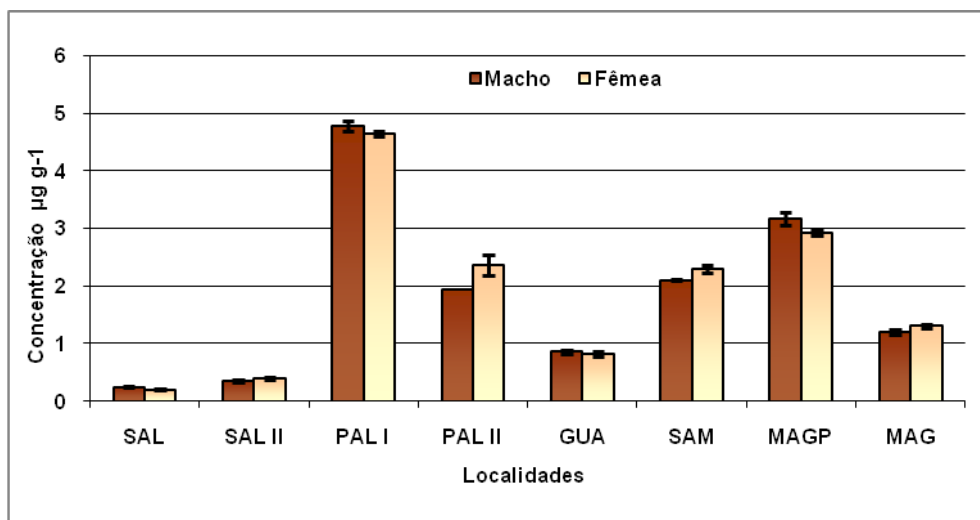


Figura 37 - Concentração de manganês em Músculo de camarão

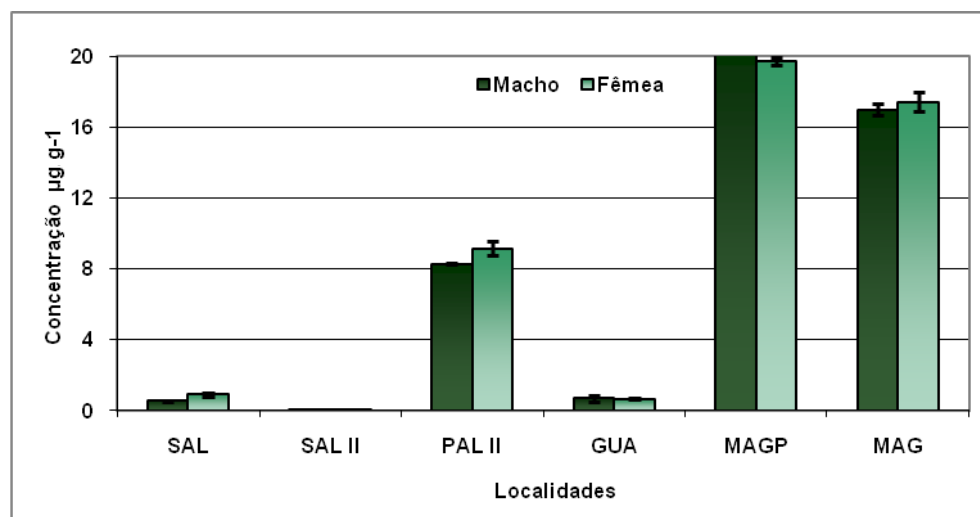


Figura 37 - Concentração de manganês em Exoesqueleto de camarão

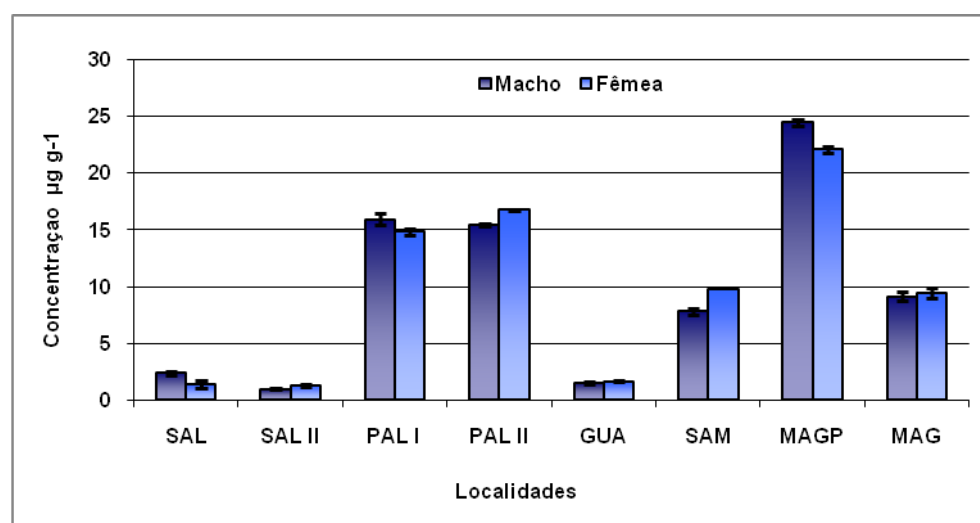
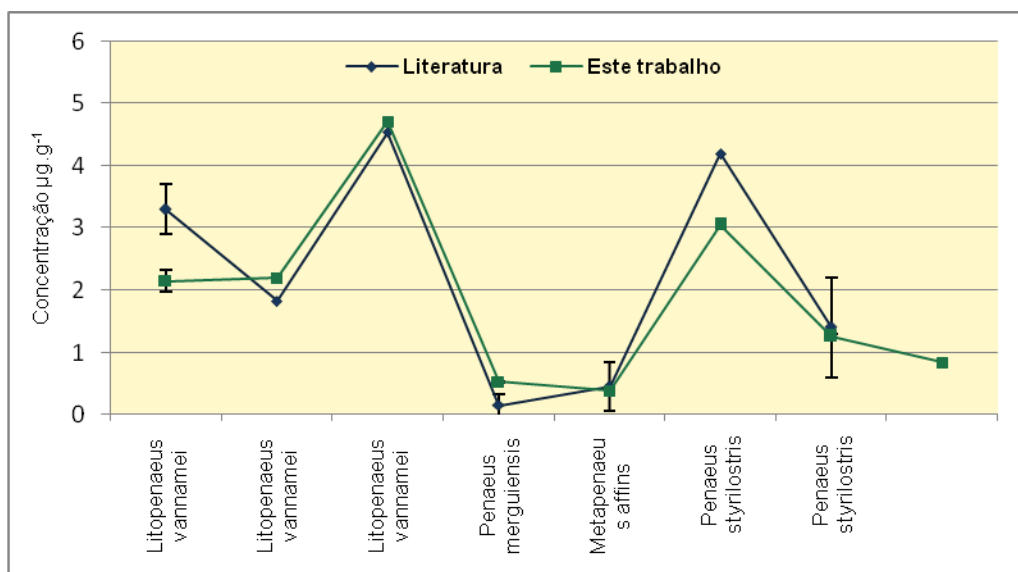


Figura 37 - Concentração de manganês em Visceras de camarão

Tabela 23 - Concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (peso seco) de Manganês em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados

Espécie	Local	Sexo	Tecidos	Concentração	Autor/Ano
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Nordeste do México	M	Músculo	$3,3 \pm 0,4$	Paez-Osuna and Tron-Mayen, 1996
		F		$2,6 \pm 1,6$	
		M	Hepatopâncreas	$21,2 \pm 1,5$	
		F		$15,2 \pm 1,5$	
		M	Exoesqueleto	$33,2 \pm 0,7$	
		F		$29,5 \pm 0,3$	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Pacífica do México	M	Músculo	1,83	Paez-Osuna and Ruiz-Fernandez, 1995b
		F		7,26	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Pacífica do México	A	Músculo	$4,54 \pm 3,8$	Paez-Osuna <i>et al</i> , 1994
		A	Exoesqueleto	$1,76 \pm 0,7$	
<i>Penaeus merguensis</i>	Norte da Ilha Qeshm	A	Músculo	$0,15 \pm 0,2$	Pourang and Amini, 2000
		A	Exoesqueleto	$1,76 \pm 0,7$	
<i>Metapenaeus affinis</i>		A	Músculo	$0,46 \pm 0,4$	Pourang and Amini, 2000
		A	Exoesqueleto	$7,67 \pm 3,5$	
<i>Penaeus styriolstris</i>	Golfo da California Ambiente Estuarino	A	Músculo	$4,2 \pm 2,3$	Paez-Osuna and Ruiz-Fernandez, 1995a
<i>Penaeus styriolstris</i>	Golfo da California Ambiente Marinho	A	Músculo	$1,4 \pm 0,8$	Paez-Osuna and Ruiz-Fernandez, 1995a

M – Macho F – Fêmea A - Ambos os sexos



(1)Paez-Osuna *et al*, 1994;(2,3)Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996; (4,5)Pourang & Amini, 2000; (6,7) Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1995a

Figura 38 - Concentração de manganês em músculo de diversas espécies de camarão em vários trabalhos publicados

A variação da concentração de Manganês entre as localidades de cultivo, assim como as apresentadas pelo alumínio e ferro, foi muito grande, apresentando grupos ou até amostras com variações únicas de significância (Tabela 22). Essa variação parece está relacionada, principalmente, com a variação da salinidade entre as águas de cultivo das localidades analisadas, onde, assim como apresentado pelo ferro, regiões com menor teor salino tendem a acumular maior concentração de manganês nos tecidos (MÉNDEZ *et al*, 1998), principalmente em tecidos calcificados (EISLER,1987).

Outra razão para a grande variação entre as amostras MAGP I e MAG II é a variação do tamanho corporal que ambas possuem (Tabela 24). A relação entre a acumulação de metal nos tecidos e o tamanho corporal tem sido estudado em diversos organismos aquáticos, mas, conhecimentos sobre a influência do tamanho corporal em crustáceos ainda são limitados (RUELAS-INZUNZA & PÁES-OSUNA,



2004). Estudos realizados por Martin (1974) demonstraram haver relação entre aumento do tamanho corporal do caranguejo *Câncer irrotus* com a menor concentração de manganês nos tecidos. O mesmo foi observado por Darmon e Denton (1990) em músculos do camarão *Penaeus monodum* e *Penaeus merguensis*.

#### 6.4.7 Magnésio e Cálcio

A faixa de concentração encontrada para o magnésio foi de 1,3 a 2,8 mg g<sup>-1</sup>, nos músculos, de 1,65 a 9,24 mg g<sup>-1</sup>, nos exoesqueletos e de 1,0 a 5,6 mg g<sup>-1</sup> nas vísceras (Tabela 24). Para o cálcio, observaram-se variações de 1,74 a 5,10 mg g<sup>-1</sup>, nos músculos, de 14,2 a 20,9 mg g<sup>-1</sup>, nos exoesqueletos e de 7,2 a 16,9 mg g<sup>-1</sup> nas vísceras (Tabela 25).

Entre os sexos de mesma amostra, para o magnésio e o cálcio, não houve variações significativas. O contrário ocorreu entre os tecidos de mesma amostra. Para o magnésio, observou-se que houve uma tendência de variação significativa das concentrações nas amostras com teores mais elevados (MAGP I, MAG II e PAL II) havendo, em geral, maior concentração no exoesqueleto (Figuras 38, 39 e 40). Entretanto, essa evidência não foi observada nas amostras de PAL I, SAM e SAL I. Para cálcio, há claramente a variação significativa entre os tecidos de mesma amostra, sendo predominante a maior concentração de cálcio no exoesqueleto, principalmente, das amostras selvagens (MAGP I e MAG II; Figuras 41, 42 e 43).

Tabela 24 - Concentrações de magnésio em mg g<sup>-1</sup> de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	f,c 1,57 ± 0,08	f 1,61 ± 0,01	d 1,46 ± 0,03	b,c 2,45 ± 0,01	d 1,37 ± 0,1	d 1,75 ± 0,02	b,c 2,78 ± 0,06	a,c 2,51 ± 0,05
Fêmea	f,c 1,52 ± 0,05	f 1,65 ± 0,06	d 1,47 ± 0,01	b,c 2,38 ± 0,04	d 1,31 ± 0,05	d 1,74 ± 0,05	b,c 2,65 ± 0,05	a,c 2,55 ± 0,02
Exoesqueleto								
Macho	d 1,79 ± 0,02	d,c 2,03 ± 0,05	d 1,72 ± 0,03	f,c 4,62 ± 0,04	d,c 2,07 ± 0,13	d 1,84 ± 0,07	b,c 9,24 ± 0,44	a,c 7,29 ± 1,2
Fêmea	d 1,98 ± 0,05	d,c 2,02 ± 0,07	d 1,65 ± 0,08	f,c 4,57 ± 0,08	d,c 2,08 ± 0,12	d 1,77 ± 0,06	b,c 9,10 ± 0,18	a,c 7,43 ± 3,82
Vísceras								
Macho	e,c 2,01 ± 0,04	d,c 1,36 ± 0,06	d 1,11 ± 0,09	b,c 5,31 ± 0,17	d,c 1,38 ± 0,09	d 1,49 ± 0,05	b,c 5,64 ± 0,11	a,c 3,76 ± 0,21
Fêmea	e,c 1,9 ± 0,03	d,c 1,41 ± 0,04	d 1,04 ± 0,06	b,c 5,48 ± 0,05	d,c 1,49 ± 0,08	d 1,64 ± 0,14	b,c 5,29 ± 0,03	a,c 3,88 ± 0,13

Média ± Desvio Padrão

a, b e d – variação significativa entre mesmos tecidos de localidades diferentes. (p<0,05)

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra.

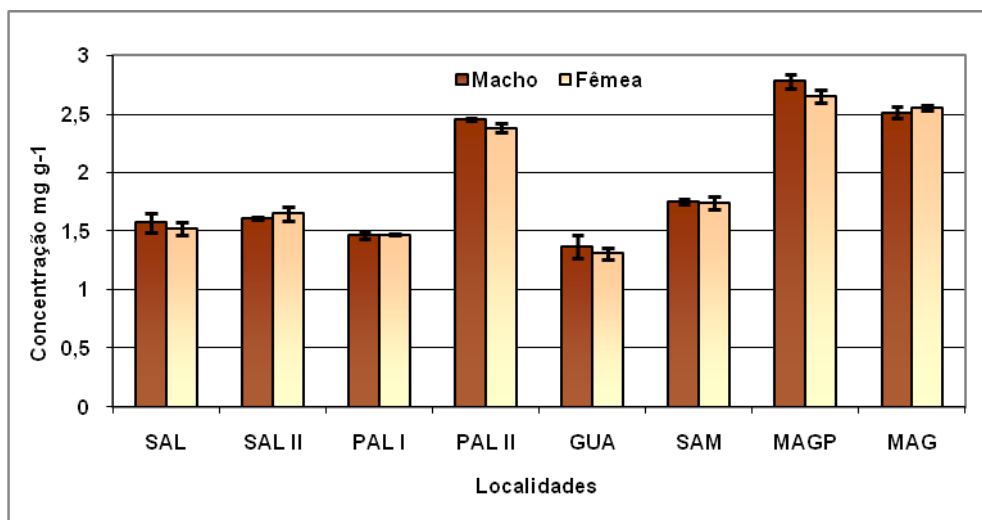


Figura 41 - Concentração de magnésio em Músculo de camarão

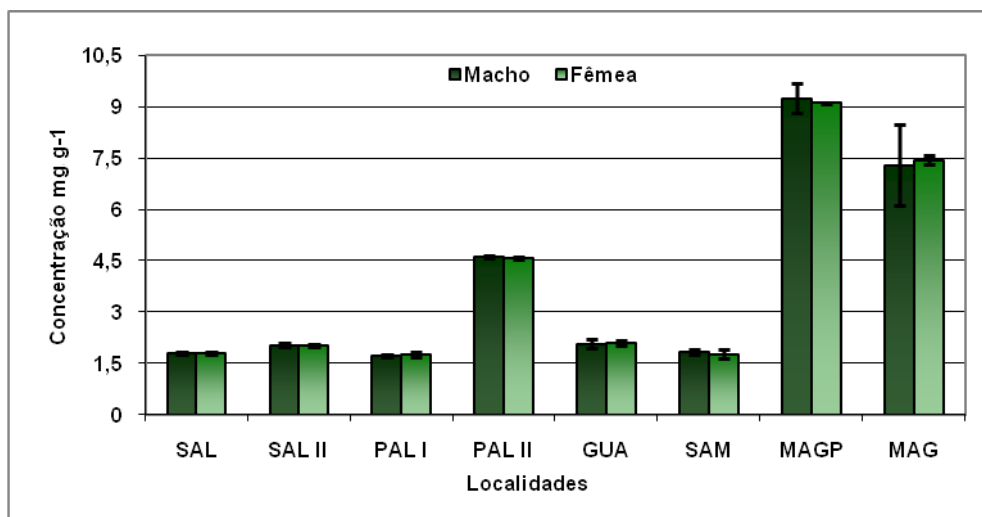


Figura 41 - Concentração de magnésio em Exoesqueleto de camarão

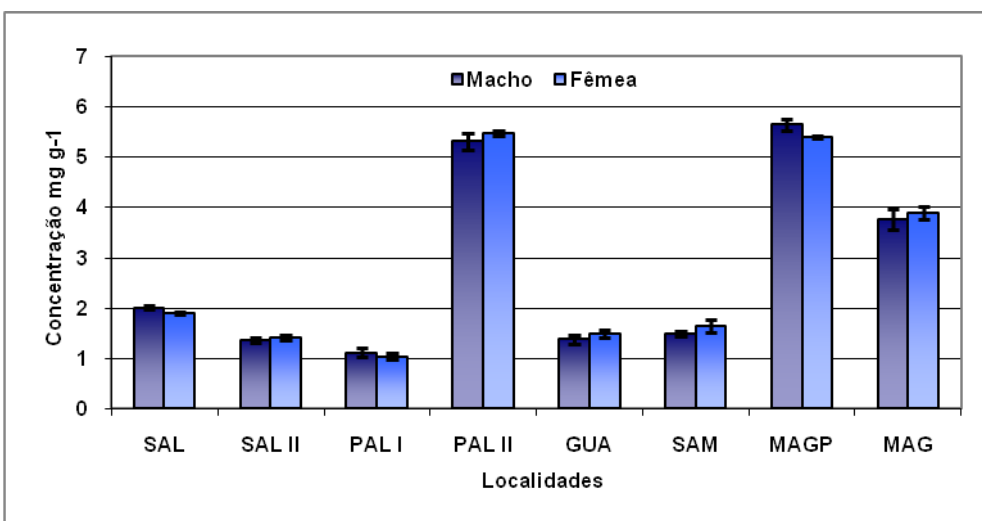


Figura 41 - Concentração de magnésio em Vísceras de camarão

Ambas as distribuições de magnésio e cálcio apresentaram a seguinte seqüência, em ordem decrescente: exoesqueleto > vísceras > músculo. Os músculos foram os tecidos que apresentaram menores concentrações para esses elementos metálicos, havendo a tendência de acumulação nas vísceras e no exoesqueleto. Este último, pelo requerimento na sua formação estrutural do exoesqueleto. As altas concentrações no hepatopâncreas (inclusive nas vísceras das amostras analisadas) têm sido relacionadas com o um sítio de armazenamento para futura mobilização para o exoesqueleto (CIVERA & GUILLAUME, 1989 *apud* MÉNDEZ *et al.*, 1998) e para as gônadas onde têm importância no mecanismo de fertilização.

O magnésio é um elemento essencial e participa de centenas de enzimas relacionadas a atividades vitais para o funcionamento do organismo do animal. Assim como o cálcio atua na osmoregulação e é componente dos tecidos e estruturas dos crustáceos. Em geral, a sua concentração está diretamente relacionada com a disponibilidade no meio ambiente (MENDÉZ *et al.*, 1998). A sua deficiência influencia, fundamentalmente, no desenvolvimento do animal, podendo haver diminuição ou retardamento no crescimento, no cultivo ou na natureza.

Dessa forma, havendo disponibilidade de magnésio e cálcio no ambiente aquático ou nos tanques de cultivo, quanto maior o tempo de crescimento e maturação, maior seria a assimilação nos tecidos do camarão, principalmente, pelo requerimento no seu crescimento. Fato esse que provavelmente pode justificar a grande variação das concentrações desses elementos nos camarões de localidades diferentes. Os camarões de carciniculturas permanecem em cultivo por aproximadamente 120 dias, mas, esse período é prolongado quando não se verifica o crescimento e peso desejado para a comercialização. As amostras de PAL II

tiveram tempo de cultivo mais prolongado (150 dias), devido a mudança climática, onde meses com dias mais frios o camarão tem crescimento mais lento. Isso pode explicar a variação que ocorre entre PAL II e PAL I. As amostras de MAG, que são amostras de camarões selvagens, apresentaram maiores concentrações, também, devido ao maior tempo de contato e absorção dos elementos no ambiente marinho.

Outro fator relevante na variação entre as amostras, observadas em MAGP I e MAG II, é a influência do tamanho corporal. Essas duas amostras foram coletadas em concomitância, mas possuem tamanhos corporais bastantes diferentes e, conseqüentemente, variação no volume de cálcio e magnésio requerido para composição estrutura.

Poucos trabalhos reportam sobre os teores de magnésio e cálcio nos tecidos de crustáceos. Mas os valores encontrados para os músculos de ambos os elementos estão similares com os encontrados por Méndez *et al.* (1998) para *L. vannamei*, onde foi encontrado valores de  $1,46 \pm 0,1$  e  $4,51 \pm 0,62$  para o magnésio e  $0,76 \pm 0,17$  e  $1,6 \pm 0,35$ , para o cálcio.

Tabela 25 - Concentrações de Cálcio em mg g<sup>-1</sup> de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	b,c 2,75 ± 0,12	b,c 1,74 ± 0,04	a,c 3,62 ± 0,07	a,c 3,02 ± 0,04	a,c 3,24 ± 0,27	a,c 2,70 ± 0,15	d,c 5,1 ± 0,10	a,c 3,3 ± 0,03
Fêmea	b,c 2,55 ± 0,14	b,c 1,83 ± 0,06	a,c 3,55 ± 0,02	a,c 3,14 ± 0,05	a,c 3,18 ± 0,60	a,c 3,15 ± 0,18	d,c 4,02 ± 0,08	a,c 3,21 ± 0,07
Exoesqueleto								
Macho	b,c 18,3 ± 0,23	d,c 16,3 ± 0,31	b,c 21,3 ± 0,22	b,c 20,5 ± 0,11	b,c 18,9 ± 0,43	d,c 17,7 ± 0,37	ND	a,c 14,25 ± 0,26
Fêmea	b,c 17,9 ± 0,34	d,c 16,8 ± 0,45	b,c 20,9 ± 0,65	b,c 21,2 ± 0,26	b,c 19,1 ± 0,21	d,c 18,5 ± 0,49	ND	a,c 14,65 ± 0,18
Vísceras								
Macho	d,c 9,3 ± 0,17	d,c 7,8 ± 0,32	a,c 12,4 ± 0,23	a,c 10,52 ± 0,15	a,c 12,9 ± 0,24	a,c 11,9 ± 0,29	b,c 16,23 ± 0,06	a,c 11,98 ± 0,21
Fêmea	d,c 9,1 ± 0,25	d,c 7,2 ± 0,35	a,c 13,1 ± 0,34	a,c 10,21 ± 0,12	a,c 13,3 ± 0,31	a,c 12,6 ± 0,74	b,c 16,89 ± 0,21	a,c 12,25 ± 0,37

Média ± Desvio Padrão

a, b e d – variação significativa entre mesmos tecidos de localidades diferentes. (p<0,05)

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra.

ND – Não determinado

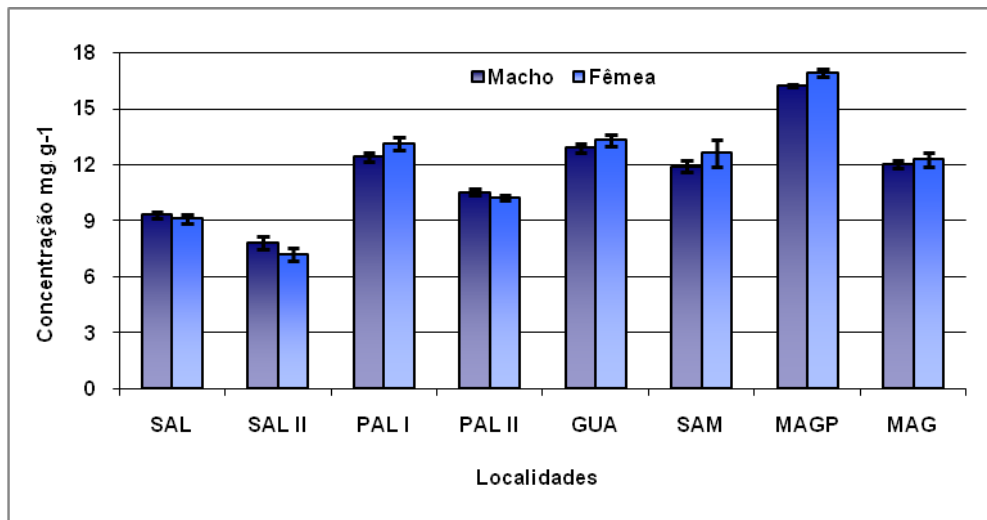


Figura 44 - Concentração de cálcio em Músculo de camarão

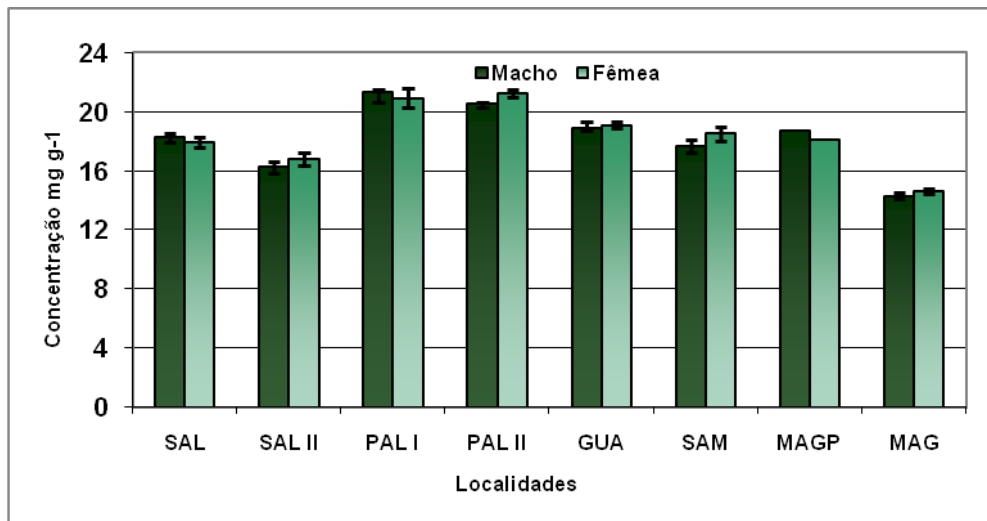


Figura 44 - Concentração de cálcio em Exoesqueleto de camarão

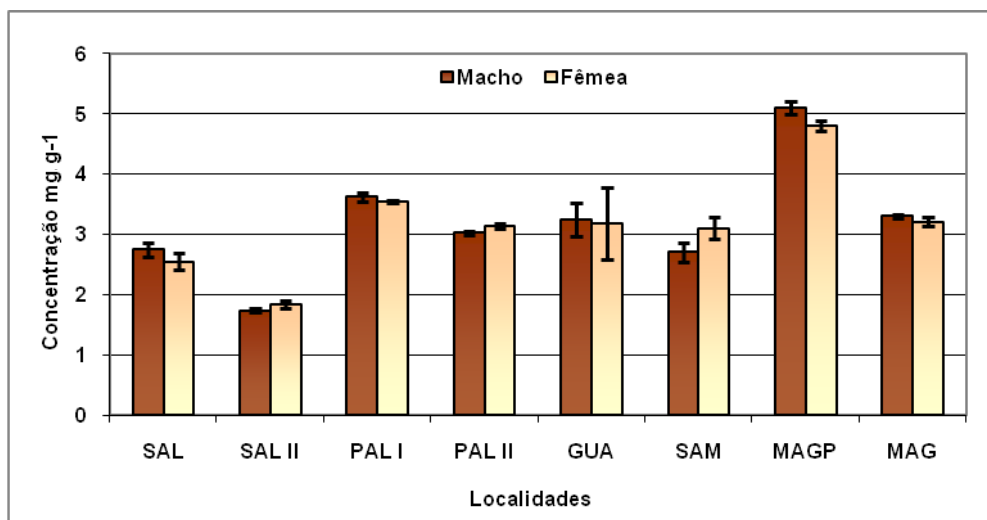


Figura 44 - Concentração de cálcio em Visceras de camarão

#### 6.4.8 Estrôncio

Os resultados de estrôncio nos tecidos analisados variaram de 15,5 a 45,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos músculos e 210 a 479  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nas vísceras (Tabela 26). Não foi evidenciada variação significativa entre os sexos. Entretanto, variações entre os tecidos de mesma amostra e entre tecido de mesma amostra de localidades diferentes foram evidentes, havendo nitidamente maior concentração de estrôncio nas vísceras que nos músculos.

Há muito poucos artigos publicados relatando concentrações de estrôncio nos tecidos de crustáceos. Sabe-se que o estrôncio tem um comportamento semelhante ao cálcio, onde tem a tendência em se bioacumular nos tecidos calcificados. O papel do estrôncio na composição estrutural do exoesqueleto de camarões não foi observado em literaturas anteriores.

Tendo comportamento semelhante ao cálcio, a alta concentração de estrôncio nas vísceras pode estar relacionada com sua ligação às proteínas metalotioneínas, as quais seriam responsáveis pela desintoxicação do organismo do camarão ou, possivelmente, pelo seu armazenamento no hepatopâncreas para posterior transporte para o exoesqueleto e os músculos, os quais apresentaram teores bem mais baixos que as vísceras (Figuras 44 e 45). Dessa forma, a distribuição do estrôncio nos tecidos analisados foi a seguinte, segundo ordem decrescente: vísceras > músculo.

Os compostos de estrôncio são utilizados pela indústria na fabricação de cerâmicas e produtos de vidro, fogos artificiais, pigmentos para pinturas, luzes fluorescentes e medicamentos. As formas estáveis (não radioativas) de estrôncio não provocam efeitos adversos significativos na saúde, porém o Sr-90 radioativo se



acumula no corpo. A exposição prolongada à radiação provoca diversas desordens incluindo o câncer de ossos.

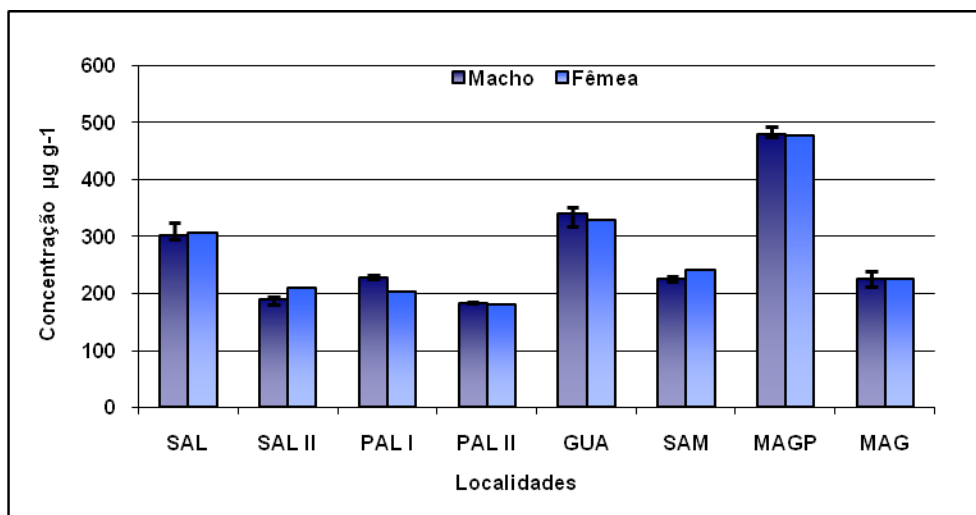


Figura 46 - Concentração de estrôncio em Músculo de camarão

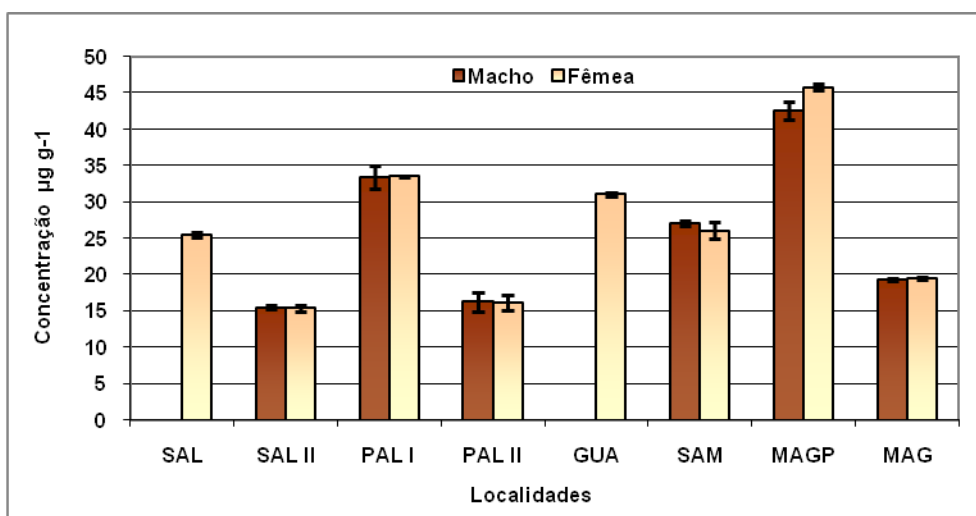


Figura 46 - Concentração de estrôncio em Visceras de camarão

Tabela 26 - Concentrações de estrôncio em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de diversos tecidos (músculo, exoesqueleto e vísceras) de *Litopenaeus vannamei* coletados em fazendas de cultivo e em seu habitat natural (selvagem)

Sexo	SAL I	SAL II	PAL I	PAL II	GUA	SAM	MAGP I	MAG II
Músculo								
Macho	ND	b,c 15,5 ± 0,3	g,c 33,4 ± 1,5	b,c 16,3 ± 1,3	ND	d,c 27,0 ± 0,4	f,c 42,6 ± 1,2	a,c 19,3 ± 0,2
Fêmea	d,c 25,9 ± 0,3	b,c 15,4 ± 0,4	g,c 33,5 ± 0,1	b,c 16,8 ± 1,1	g,c 31,0 ± 0,3	d,c 26,1 ± 1,2	f,c 45,8 ± 0,4	a,c 19,6 ± 0,2
Vísceras								
Macho	a,c 303 ± 22	b,c 189 ± 4	b,c 227 ± 6	b,c 183 ± 1	a,c 339 ± 12	d,c 226 ± 4	f,c 479 ± 14	a,c 225 ± 13
Fêmea	a,c 306 ± 7	b,c 2210 ± 8	b,c 222 ± 2	b,c 181 ± 1	a,c 328 ± 22	d,c 242 ± 4	f,c 475 ± 5	a,c 226 ± 14

Média ± Desvio Padrão

a, b, d, f, g – variação significativa entre o mesmo tecido de localidades diferentes, ou seja, os tecidos das localidades do grupo a variaram em relação aos tecidos respectivos do grupo b e d ( $p < 0,05$ )

c – variação significativa entre os tecidos de mesma amostra

#### 6.4.9 Molibdênio e Chumbo

As concentrações de molibdênio e de chumbo apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método em todos os tecidos das amostras analisadas (30,9 e 2,9 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente), demonstrando não haver acumulação do *L. vannamei* por esses elementos químicos nos ambientes de cultivo do camarão.

#### 6.4.10 Cádmi

Dentre as amostras de todos os tecidos de *L. vannamei* analisados, foram encontrados valores abaixo do limite de determinação (LOD = 1,2 ng g<sup>-1</sup>), exceto para as amostras de vísceras dos camarões selvagens coletados em Mar Grande (Tabela 27)..

Tabela 27 - Concentrações de cádmio em µg g<sup>-1</sup> nas vísceras de *Litopenaeus vannamei*

Sexo	MAGP I	MAG II
Vísceras		
Macho	a 0,93 ± 0,08	b 1,078 ± 0,09
Fêmea	a 0,95 ± 0,09	b 1,087 ± 0,1

Média ± Desvio Padrão

a, b – variação significativa entre das amostras MAGP I e MAG II (p<0,05)

As concentrações detectáveis de cádmio nas vísceras das duas amostras MAG (MAGP I e MAG II), apresentaram variação significativa entre elas. Essa variação é provavelmente devido a grande diferença de tamanho corporal entre os camarões das duas amostras (MAGP I = 8,25cm e MAG II =15,65cm) como

evidenciado na avaliação biométrica no tratamento da amostra (Tabela 9). Alguns estudos têm reportado sobre a influência do tamanho corporal na acumulação de metais (DARMON & DENTON, 1990; RUELAS-INZUNZA & PÁES-OSUNA, 2004; MARTIN, 1974). O cádmio parece comportar-se inversamente ao manganês com relação a sua concentração nos tecidos e o tamanho corporal, onde aumenta a sua concentração com o aumento do tamanho corporal, enquanto que o manganês tende a acumular-se em maiores concentrações em organismos de tamanho menor.

As concentrações de cádmio nas vísceras encontradas estão abaixo das concentrações encontradas em guelras e hepatopâncreas de diversas espécies de camarões pesquisados em outras regiões do mundo (Tabela 28).

O cádmio é um elemento não essencial e altamente tóxico para plantas e animais. Quando puro é raramente encontrado na natureza ocorrendo como minerais de greenockita (CdS) e Otavita (CdCO<sub>3</sub>). Ele é eliminado na água, no ar e no solo por atividade antrópica e as principais fontes de contaminação são a produção e o consumo de metais não ferrosos pela indústria automobilística em pigmentos, estabilizantes para plásticos, baterias, além de uso em foto e litografia, borrachas e fungicida (ANJOS, 1998).

Tabela 28 - Concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (peso seco) de cádmio em tecidos de espécies de camarão encontrados em diversos trabalhos publicados

Espécie	Local	Sexo	Tecidos	Concentração	Autor/Ano
<i>Metapenaeus monocerus</i>	Golfo Iskenderum, Turquia	A	Músculo	$0,7 \pm 0,44$	Kargin et al, 2001
		A	Hepatopâncreas	$3,5 \pm 1,12$	
		A	Guelras	$2,2 \pm 1,24$	
<i>Penaeus semiculatus</i>	Golfo Iskenderum, Turquia	A	Músculo	$1,1 \pm 0,53$	Kargin et al, 2001
		A	Hepatopâncreas	$8,3 \pm 1,10$	
		A	Guelras	$2,6 \pm 0,94$	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Nordeste do México	M	Músculo	ND	Paez-Osuna and Tron-Mayen, 1996
		F		ND	
		M	Hepatopâncreas	$3,6 \pm 0,48$	
		F		$3,9 \pm 0,44$	
		M	Exoesqueleto	ND	
		F		ND	
<i>Litopenaeus vannamei</i>	Costa Pacífica do México	M	Músculo	0,77	Paez-Osuna and Ruiz-Fernandez, 1995b
		F		0,78	
<i>Penaeus merguensis</i>	Norte da Ilha Qeshm	A	Músculo	$0,075 \pm 0,03$	Pourang and Amini, 2000
		A	Exoesqueleto	$0,34 \pm 0,59$	
<i>Metapenaeus affinis</i>		A	Músculo	$0,11 \pm 0,06$	
		A	Exoesqueleto	$0,46 \pm 1,09$	
<i>Penaeus merguensis</i>	Mar do Golfo Pérsico	A	Músculo	$0,076 \pm 0,05$	Pourang et al, 2004
		A	Hepatopâncreas	$0,57 \pm 0,42$	
		A	Exoesqueleto	$0,42 \pm 0,29$	
<i>Penaeus semiculatus</i>		A	Músculo	$0,19 \pm 0,27$	
		A	Hepatopâncreas	$0,73 \pm 0,53$	
		A	Exoesqueleto	$0,57 \pm 0,33$	

M – macho F – fêmea A – ambos

As concentrações de Cd no organismo animal dependem principalmente de seus níveis no meio ambiente e, espera-se níveis bem mais baixos de concentrações em relação a outros metais por não ser essencial nos processos bioquímicos e fisiológico do camarão ( RUELAS-INZUNZA & PÁEZ-OSUNA, 2004). Vários trabalhos têm reportado a concentração e efeitos tóxicos do cádmio nos camarões (POURANG & AMINI, 2000; POURANG *et al*, 2004; PÁEZ-OSUNA & TRON-MAYEN, 1996; PÁEZ-OSUNA & RUIZ-FERNANDES, 1995b; KARGIN *et al*, 2001; SOEGIANTO *et al*, 1999; WU & CHEN, 2004; SEEBBAUGH *et al*, 2005, VANEGAS *et al*, 1997).

### 6.5 Ordem de Distribuição dos Metais nos tecidos

De modo geral, as concentrações dos metais determinados variaram nos tecidos na ordem decrescente apresentada na tabela 29.

Tabela 29 - Ordem de concentração dos metais nos tecidos analisados de *L. Vannamei*

Tecido	Ordem
Músculo	Ca > Mg > Al > Cu > Fe > Zn > Sr > Se > Mn > Pb, Mo
Exoesqueleto	Ca > Mg > Al > Fe > Cu > Zn > Mn > Se > Pb, Mo
Vísceras	Ca > Mg > Al > Sr > Fe > Cu > Zn > Mn > Se > Pb, Mo Ca > Mg > Al > Sr > Fe > Zn > Cu > Mn > Se > Pb, Mo (MAG e PAL)

Comparando a ordem de concentração encontrados nesse trabalho para o músculo, exoesqueleto e vísceras do *L. vannamei* com a ordem de distribuição reportada para outras espécies e para o *L. vannamei* da Tabela 30, observa-se que

houve similaridade na ordem encontrada com as reportadas anteriormente, principalmente para o exoesqueleto e vísceras.

De modo geral, os metais zinco, ferro e cobre foram predominantes nos trabalhos anteriores. A ordem de concentração encontradas nos músculos para esses metais foi diferente das encontradas nos trabalhos anteriores, os quais apresentaram como sendo o zinco maior que cobre e ferro. Entretanto, no exoesqueleto e vísceras, mostraram-se similares aos resultados encontrados por Páes-Osuna & Tron-Mayen (1996) para a mesma espécie e Pourang & Amini (2000) para as espécies *Metapenaeus affinis* e *Penaeus merguensis* (Tabela 30).

A ordem de concentração dos metais foi similar entre os tecidos analisados. Apenas o estrôncio apresentou-se com uma grande variação na sua ordem para os tecidos das vísceras, onde foi maior que a maioria dos elementos traço. Isso provavelmente está relacionado com a sua maior acumulação no hepatopâncreas para sua posterior assimilação no exoesqueleto ou excreção. As maiores concentrações de cálcio e magnésio estão relacionadas com seu maior requerimento na composição estrutural do exoesqueleto e músculo.

#### 6.5.1 – Correlação entre os elementos

Para a avaliação da correlação entre as concentrações dos elementos foi utilizada a correlação de Pearson entre todos os elementos de um mesmo tecido e a regressão linear para comprovação e melhor avaliação estatística das relações entre pares de elementos considerados como tendo relações com alta significância na correlação de Pearson.

Pelos coeficientes de Pearson mostrados nas Tabelas 31, 32 e 33, pode-se concluir que há uma variação do nível de correlação dos metais analisados entre os diferentes tecidos. Nos músculos, foi evidenciada correlação positiva muito significativa entre Cu-Zn ( $R^2 = 0,69$ ) e Al-Fe ( $R^2 = 0,92$ ). Entretanto, no exoesqueleto a correlação entre Cu-Zn foi insignificante, sendo que as maiores correlações positivas existentes foram entre Mn-Se ( $R^2 = 0,84$ ), Mn-Al ( $R^2 = 0,87$ ), Mn-Fe ( $R^2 = 0,79$ ), Se-Al ( $R^2 = 0,91$ ), Se-Fe ( $R^2 = 0,79$ ), Al-Fe ( $R^2 = 0,93$ ). Para as vísceras foram obtidas correlações positivas entre Mn-Al ( $R^2 = 0,75$ ), Mn-Fe ( $R^2 = 0,89$ ), Al-Fe ( $R^2 = 0,90$ ). Além dessas, observou-se correlação positiva maior nas vísceras que nos outros tecidos entre Zn-Se ( $R^2 = 0,96$ ), Zn-Al ( $R^2 = 0,65$ ) e Se-Sr ( $R^2 = 0,65$ ).

A análise de regressão linear ( $p < 0,05$ ), para esses pares de elementos com correlações positivas de maior significância, reitera a correlação observada pelos coeficientes de Pearson, apesar de haver uma diminuição do  $R^2$  em relação às mesmas, verificando maior diminuição apenas em Zn-Cu nos músculos e Se-Sr nas vísceras, mas, as correlações permaneceram positivamente lineares (Figuras 46, 47 e 48).

Poucos trabalhos reportam a relação entre os metais nos tecidos de organismos aquáticos e as informações sobre essas relações ainda são limitadas. Mason & Simkiss (1983) sugerem que uma associação consistente entre metais pode indicar uma similaridade nos seus mecanismos bioquímicos no tecido. A relação entre os pares de metais pode ser devido a uma competição ou efeito adicional sobre os ligantes e transportadores de metais a nível celular (WRIGHT, 1995). Isso provavelmente explica as maiores correlações positivas existirem entre as vísceras e exoesqueletos, os quais são tecidos relacionados com armazenamento e desintoxicação de metais pelo camarão, sendo as relações



provavelmente influenciadas por tais mecanismos fisiológicos (MENDÉZ *et al.*, 1998).

O hepatopâncreas, incluso nesse trabalho nas vísceras analisadas, é um órgão armazenador de metais para excreção ou para transporte deles para outros tecidos do camarão. O exoesqueleto é relacionado como tecido para o qual são transportados metais para desintoxicação, tal como Fe e Al dos organismos por meio da ecdise (mudança da carapaça). Dessa forma, as maiores correlações do Fe e Al são observadas nos tecidos viscerais e exoesqueletos. O Mn também apresentou maior relação entre esses elementos nesses tecidos por causa de sua tendência de acumulação em tecidos calcificados.

Correlações positivas ( $p < 0,05$ ) de Cu-Zn foram observadas também por Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1995 em músculos de *P. merguensis* e *Metapenaeus affins*. Pourang & Amini, 2000 observaram coeficientes de correlação positivamente significantes ( $p < 0,01$ ) no exoesqueleto de *Metapenaeus affins* para os pares de metais: Mn-Fe ( $R^2 = 0,85$ ) e em *Penaeus merguensis* com Mn-Fe ( $R^2 = 0,95$ ). Carbonell *et al.* (1998) também observaram correlações positivas ( $p < 0,05$ ) entre Cu-Mn e Fe-Mn nos músculos de diversas espécies do Golfo de Fonseca (América Central).

Tabela 30 - Ordem de Concentração dos elementos em tecidos de diversas espécies pesquisadas

Espécies	Tecido	Ordem	Referência
Penaeus semisulcatus	Corpo inteiro	Zn > Cu > Co > Pb > Ni > Cd > Cr	Sadiq <i>et al.</i> (1995)
Metapenaeus affinis	Exoesqueleto	Fe > Zn > Cu > Mn > Cr > Ni > Cd	Pourang & Amini (2000)
Penaeus merguensis	Exoesqueleto	Fe > Zn > Cu > Mn > Cr > Ni > Cd	Pourang & Amini (2000)
Penaeus vannamei	Exoesqueleto	Fe > Cu > Zn > Mn > Ni > Cd	Paez-Osuna & Tron-Mayen (1996)
Penaeus vannamei	Guelras	Fe > Cu > Zn > Mn > Ni > Cd	Paez-Osuna & Tron-Mayen (1996)
Penaeus vannamei	Hepatopâncreas	Fe > Cu > Zn > Mn > Ni > Cd	Paez-Osuna & Tron-Mayen (1996)
Metapenaeus affinis	Músculo	Zn > Fe > Cu > Ni > Cr > Mn > Cd	Pourang & Amini (2000)
Penaeus californiensis	Músculo	Zn > Fe > Cu > Mn	Paez-Osuna & Tron-Mayen (1996)
Penaeus indicus	Músculo	Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Cd	Joseph <i>et al.</i> (1992)
Penaeus kerathurus	Músculo	Zn > Cu > Fe > Ni > Pb > Mn > Cr > Hg > Cd	Balkas <i>et al.</i> (1982)
Penaeus merguensis	Músculo	Zn > Cu > Mn > Fe > Hg > Cd, Ag	Darmon & Denton (1990)
Penaeus merguensis	Músculo	Zn > Cu > Fe > Cr > Ni > Mn > Cd	Pourang & Amini (2000)
Penaeus monodon	Músculo	Zn > Fe > Pb > Cd	Guhathakurta & Kaviraj (2000)
Penaeus nitialis	Músculo	Zn > Fe > Cu > Hg > Cd	Biney & Ameyibor (1992)
Penaeus vannamei	Músculo	Zn > Fe > Cu > Mn > Cr > Ni > Cd	Páez-Osuna & Ruiz-Fernandez (1995b)
Penaeus vannamei	Músculo	Zn > Fe > Cu > Mn > Ni > Cd	Paez-Osuna & Tron-Mayen (1996)

Tabela 31 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os metais localizados nos músculos ( $p < 0,05$ )

	Zn	Mn	Cu	Se	Al	Fe	Sr
Zn	1						
Mn	0,22	1					
Cu	<b>0,69</b>	0,45	1				
Se	NS	NS	0,33	1			
Al	0,37	0,58	0,38	-0,23	1		
Fe	0,28	0,58	0,31	-0,44	<b>0,92</b>	1	
Sr	NS	0,61	NS	0,41	NS	NS	1

NS – Não significativo

Tabela 32 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os metais localizados no exoesqueleto ( $p < 0,05$ )

	Zn	Mn	Cu	Se	Al	Fe
Zn	1					
Mn	-0,64	1				
Cu	NS	NS	1			
Se	-0,65	<b>0,84</b>	NS	1		
Al	-0,52	<b>0,87</b>	NS	<b>0,91</b>	1	
Fe	NS	<b>0,79</b>	NS	<b>0,79</b>	<b>0,93</b>	1

NS – Não significativo

Tabela 33 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os metais localizados nas vísceras ( $p < 0,05$ )

	Zn	Mn	Cu	Se	Al	Fe	Sr
Zn	1						
Mn	0,51	1					
Cu	-0,60	-0,59	1				
Se	<b>0,96</b>	0,06	-0,44	1			
Al	<b>0,65</b>	<b>0,75</b>	-0,64	0,62	1		
Fe	0,64	<b>0,89</b>	-0,60	0,35	<b>0,90</b>	1	
Sr	NS	NS	NS	<b>0,65</b>	0,33	NS	1

NS – Não significativo

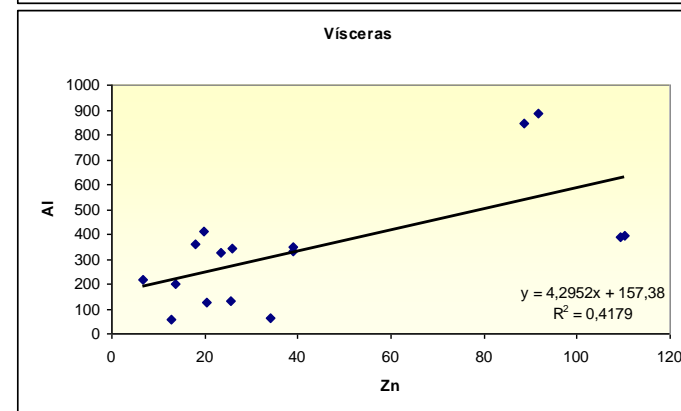
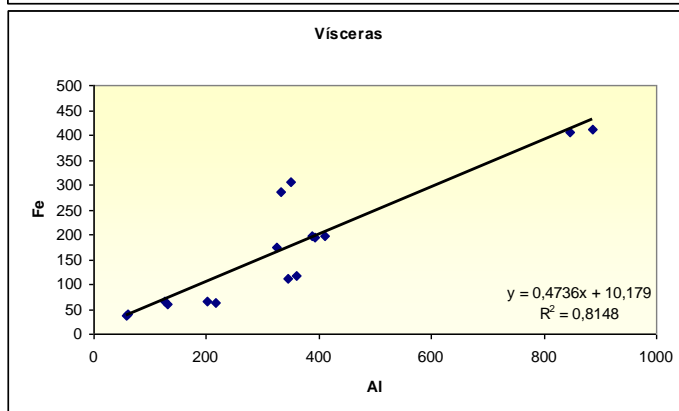
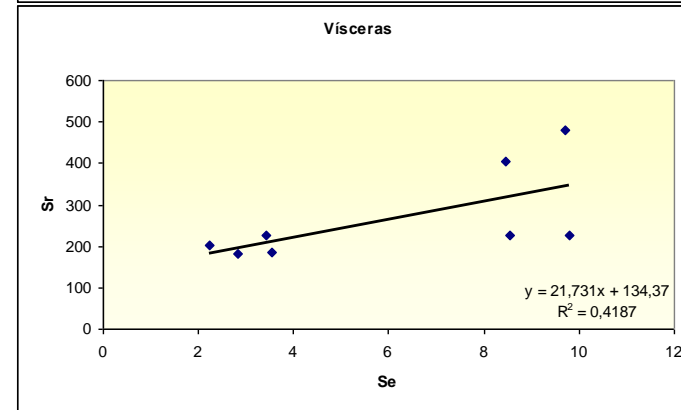
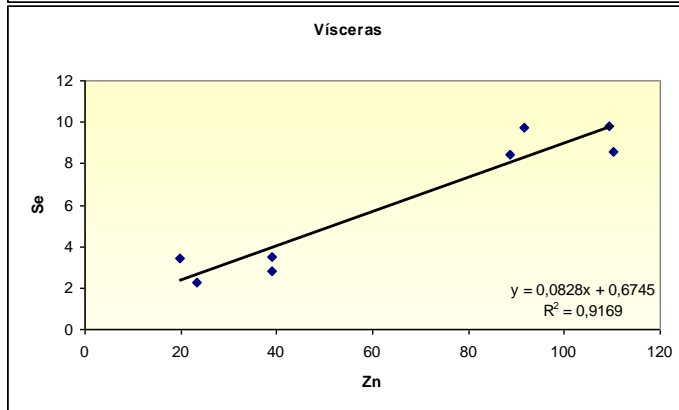
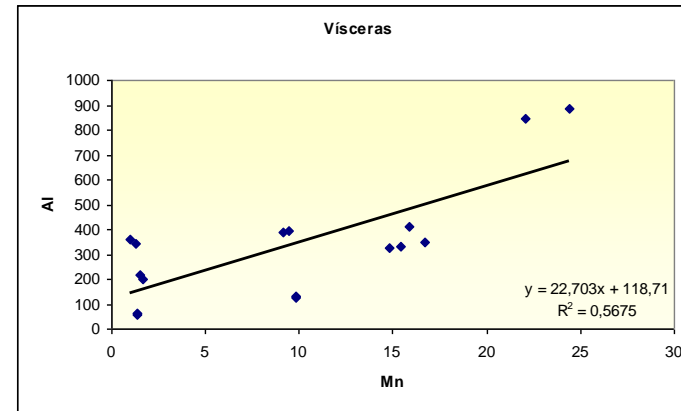
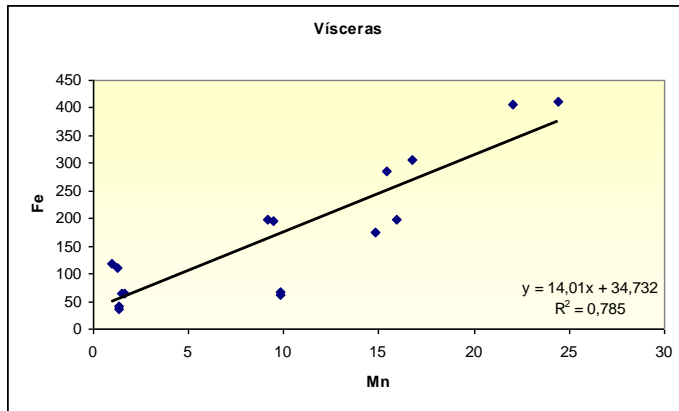


Figura 47 - Gráficos de regressão linear entre alguns pares de elementos nas vísceras

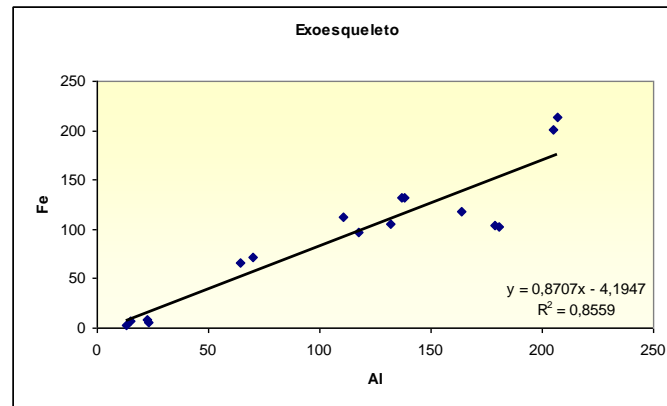
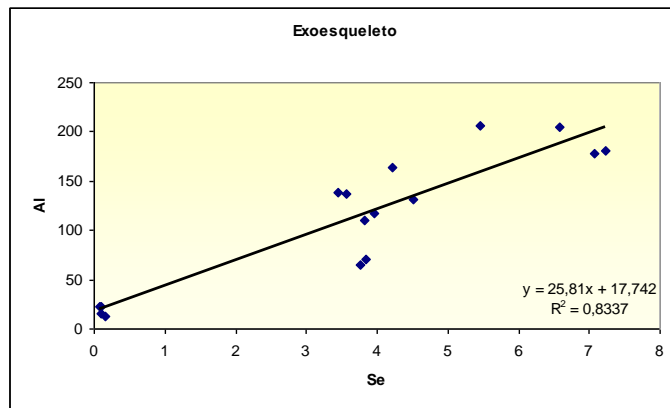
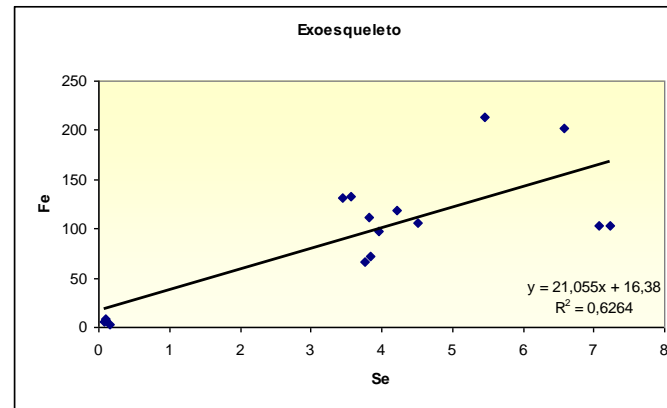
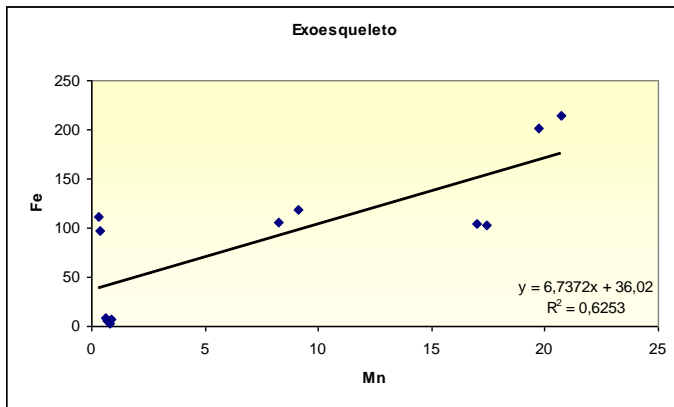


Figura 48 - Gráficos de regressão linear entre alguns pares de elementos no exoesqueleto

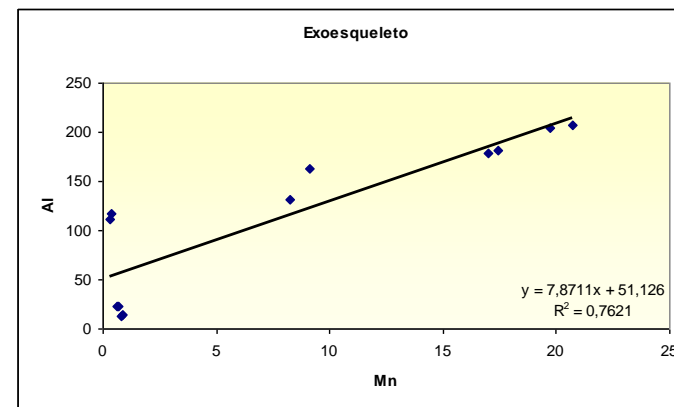
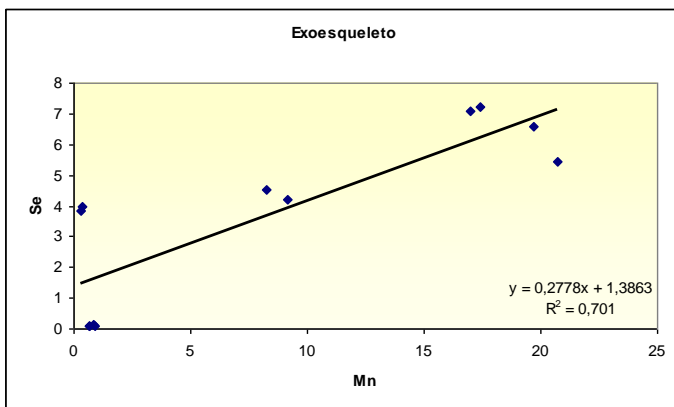
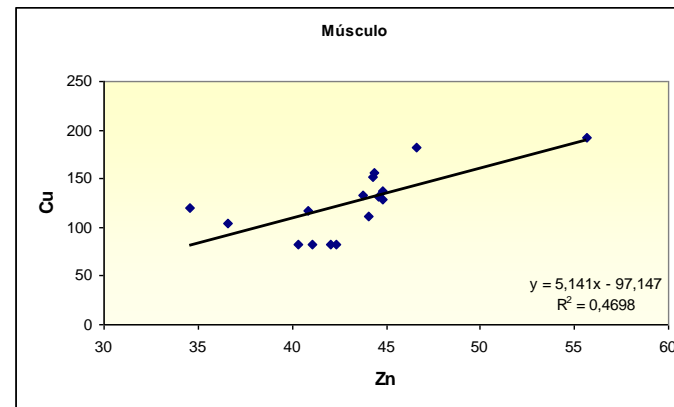
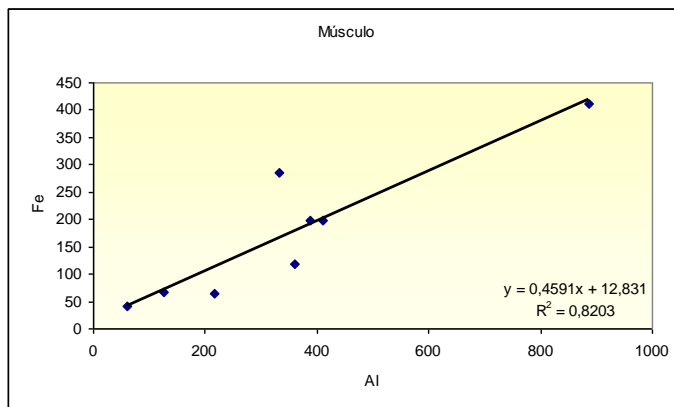


Figura 498 - Gráficos de regressão linear entre pares de elementos nos músculos e exoesqueleto

## 6.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos individuais e totais

Os resultados dos HPAs individuais nos diversos tecidos das localidades pesquisadas estão relacionados na Tabela 34. Os resultados apresentaram grandes variações de concentrações entre os tecidos e entre as localidades. As concentrações individuais dos HPAs variaram de 2,58 a 242,07 ng g<sup>-1</sup>, sendo as vísceras e o exoesqueleto, os tecidos que apresentaram, de uma forma geral, as maiores concentrações. O somatório das concentrações ( $\Sigma$ HPA) nos diferentes tecidos de *L. vannamei* das localidades variou de < 1,5 a 587 ng g<sup>-1</sup> como mostrado na Figura 49.

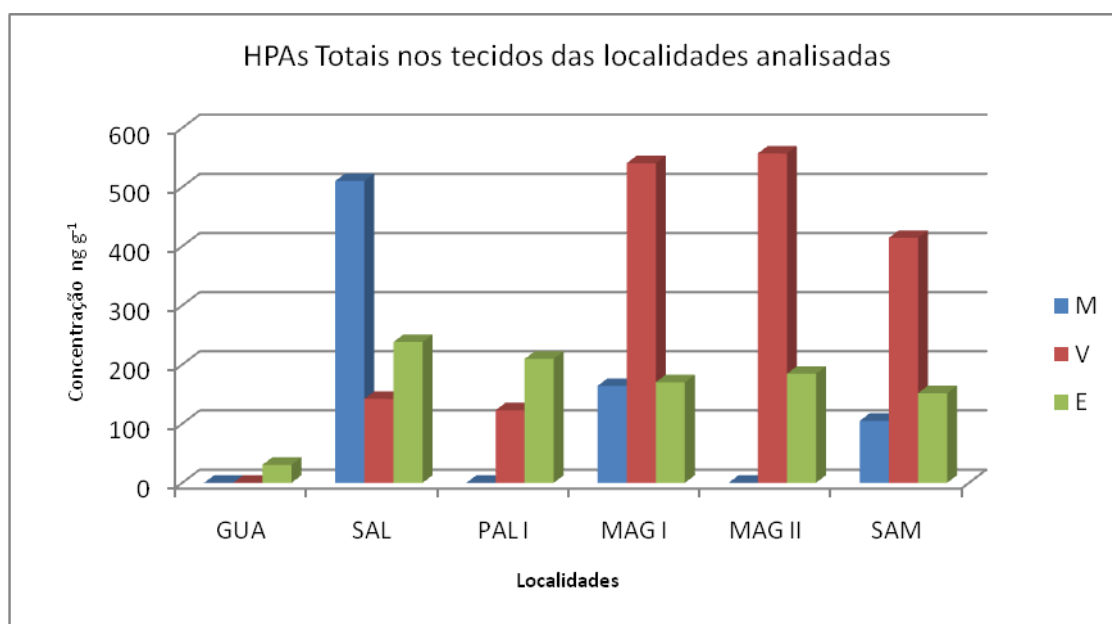


Figura 50 - Concentrações do  $\Sigma$ HPAs totais de *L. vannamei* das localidades analisada

Tabela 34 - Concentração de HPA (ng.g<sup>-1</sup> peso seco) em amostras de diferentes tecidos de *L. vannamei* determinado por CG-MS

	Tecido	Naf	Ace	Acn	Flu	Fen	Ant	Ftn	Pir	BaA	Cri	BbA	BkF	BaP	InP	DiA	BeP	BMM	AMM	ΣHPAs
G	M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
U	V	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
A	E	17,83	8,2	<LD	<LD	<LD	4,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	30,33	<LD	30,33
S	M	191,98	13,94	46,37	70,14	53,42	<LD	<LD	86,08	<LD	<LD	23,30	24,96	<LD	<LD	<LD	77,07	375,85	211,41	587,26
A	V	31,54	<LD	38,14	<LD	18,12	26,4	<LD	5,61	<LD	<LD	<LD	3,98	18,03	<LD	<LD	106,6	114,2	134,22	248,42
L	E	53,21	9,86	13,12	15,01	39,25	12,21	24,09	29,87	8,14	5,98	<LD	<LD	27,31	<LD	<LD	<LD	142,66	95,39	238,05
P	M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
A	V	117,45	<LD	5,12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	122,57	<LD	122,57
L	E	63,65	11,15	41,58	15,62	28,44	9,94	10,01	26,50	2,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	170,38	39,09	209,47
M	M	119,54	2,8	4,31	5,14	17,62	2,70	5,10	6,49	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	152,11	11,59	163,7
A	V	164,21	27,01	50,39	67,09	89,04	20,67		28,35	34,54	33,44	25,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	418,41	121,91	540,32
G	E	52,65	7,46	36,61	12,18	24,69	9,15	15,81	8,47	2,82	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	142,74	27,1	169,84
M	M	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
A	V	106,45	<LD	53,41	71,67	111,41	14,37	76,23	30,53	9,40	8,61	<LD	18,53	56,12	<LD	<LD	<LD	357,31	199,42	556,73
G2	E	54,92	10,09	43,46	12,86	22,44	6,53	10,66	10,22	3,87	<LD	<LD	<LD	9,27	<LD	<LD	<LD	150,3	34,02	184,32
S	M	32,11	<LD	66,94	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,60	<LD	<LD	<LD	99,05	5,6	104,65
A	V	242,07	<LD	72,28	25,73	39,38	8,76	11,06	10,34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,39	<LD	<LD	388,22	25,79	414,01
M	E	75,50	<LD	57,71	10,46	7,78	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	151,45	<LD	151,45

M - Músculo V - Vísceras E - Exoesqueleto

Localidades: GUA – Guaibim; SAL – Salinas da Margarida; PAL – Paulo Afonso; MAG – Margrande; SAM – Santo Amaro.

Naf: Naftaleno; Ace: Acenafteno; Acn: Acenafitaleno; Flu: Fluoranteno; Fen: Fenantreno; Ant: Antraceno; Ftn: Fenantreno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; BbA; Benzo(b)Antraceno; BkF: Benzo(k)Fluoranteno; BaP: Benzo(a)Perileno; InP: Indeno(1,2,3,c-d)Perileno; DiA: Dibenzo(a,h)Antraceno BeP: Benzo(g,h,i)Perileno.

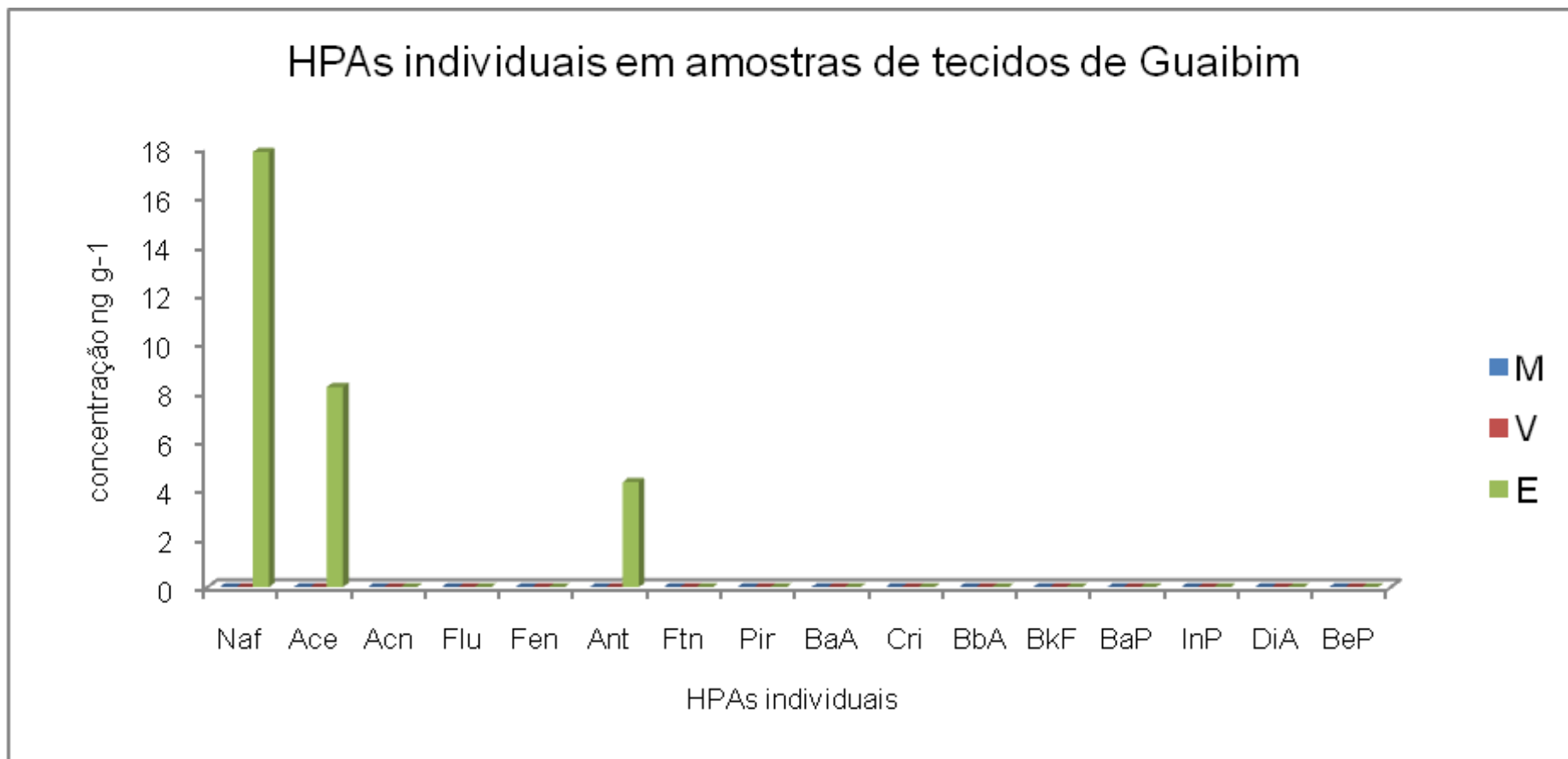
AMM – HPAs de Alto massa molecular; BMM: HPAS de Baixa massa molecular; nd – não determiado.



Dentre as localidades, as amostras investigadas provenientes da estação de Guaibim foram as que apresentaram as menores concentrações (Figura 50). Os valores nos músculos e vísceras foram abaixo do limite de detecção dos compostos investigados e no exoesqueleto foram determinados, apenas, valores de três HPAs de baixa massa molecular (naftaleno, acenafteno e fluoreno). As amostras de *L. vannamei* da carcinicultura da estação de Paulo Afonso também apresentaram valores de HPAs individuais menores (Figura 51). No músculo, os valores estavam abaixo do LD, nas vísceras foram observados valores detectáveis apenas do naftaleno e acenafteno, enquanto que o exoesqueleto apresentou um maior número de compostos e maiores concentrações. As amostras de *L. vannamei* cultivadas em Santo Amaro (SAM), Salinas da Margarida (SAL) e Mar Grande (MAG) apresentaram teores de HPAs nos músculos (Figuras 52, 53, 54 e 55) e a mesma tendência quanto a acumular maior concentração nas vísceras.

De modo geral, a distribuição dos HPAs nos tecidos analisados foi a seguinte: vísceras > exoesqueleto > músculo. Não foi encontrado nenhum trabalho publicado na literatura sobre a distribuição residual de HPAs nos tecidos viscerais e exoesqueletos de organismos, apenas em tecidos musculares. Há carência na literatura, também, de pesquisas realizadas em espécies de crustáceos.

Pesquisas de concentração de HPAs em músculos de moluscos têm sido amplamente publicadas, seguida de peixes. Diante disso, nesse trabalho, os resultados publicados de moluscos servirão de base para a comparação com os resultados deste trabalho, considerando como organismos aquáticos mais próximos em habitat e cadeia alimentar. Entretanto, a diferença de bioacumulação de poluentes difere de espécie para espécie, segundo observado por Wei *et al.*, (2006) pesquisando poluentes orgânicos persistentes em moluscos e camarões.

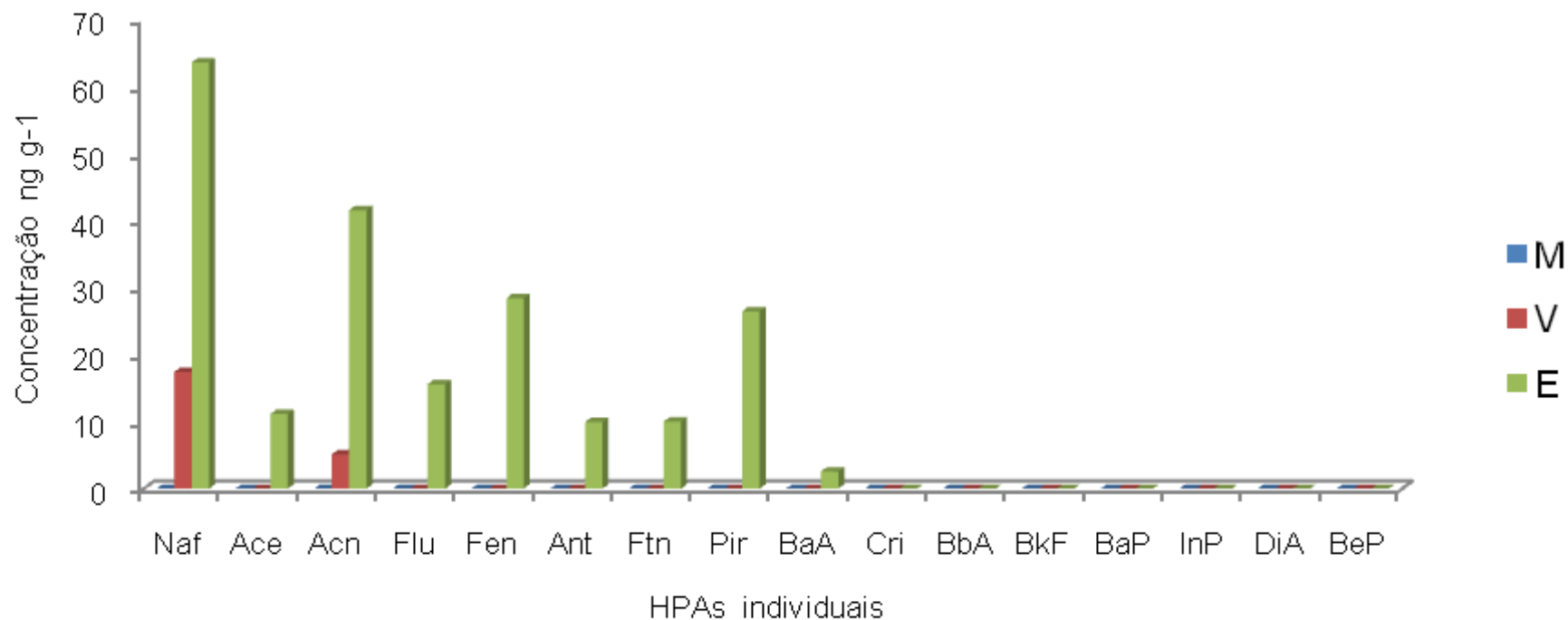


Naf: Naftaleno; Ace: Acenafteno; Acn: Acenafitaleno; Flu: Fluoranteno; Fen: Fenantreno; Ant: Antraceno; Ftn: Fenantreno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; BbA; Benzo(b)Antraceno; BkF: Benzo(k)Fluoranteno; BaP: Benzo(a)Perileno; InP: Indeno(1,2,3,c-d)Perileno; DiA: Dibenzo(a,h)Antraceno; BeP: Benzo(g,h,i)Perileno.

M – Músculo; V – Vísceras; E – Exoesqueleto.

Figura 510 - Concentração de HPA individual, em ng g<sup>-1</sup>, nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Guaibim

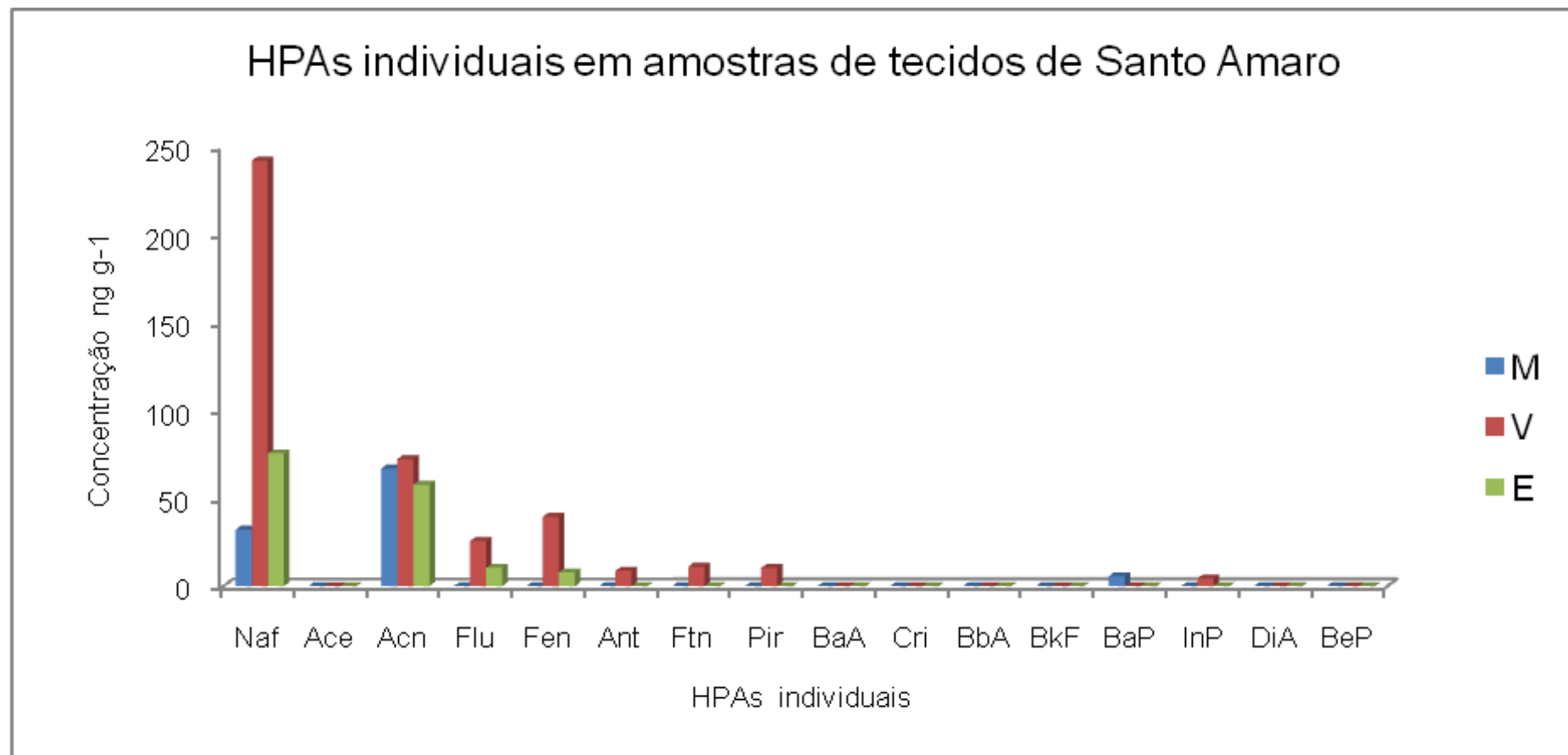
## HPAs individuais em amostras de tecidos de Paulo Afonso



Naf: Naftaleno; Ace: Acenafteno; Acn: Acenafitaleno; Flu: Fluoranteno; Fen: Fenantreno; Ant: Antraceno; Ftn: Fenantreno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; BbA: Benzo(b)Antraceno; BkF: Benzo(k)Fluoranteno; BaP: Benzo(a)Perileno; InP: Indeno(1,2,3,c-d)Perileno; DiA: Dibenzo(a,h)Antraceno; BeP: Benzo(g,h,i)Perileno.

M – Músculo; V – Vísceras; E – Exoesqueleto.

Figura 521 - Concentração de HPA individual, em ng g<sup>-1</sup>, nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Paulo Afonso

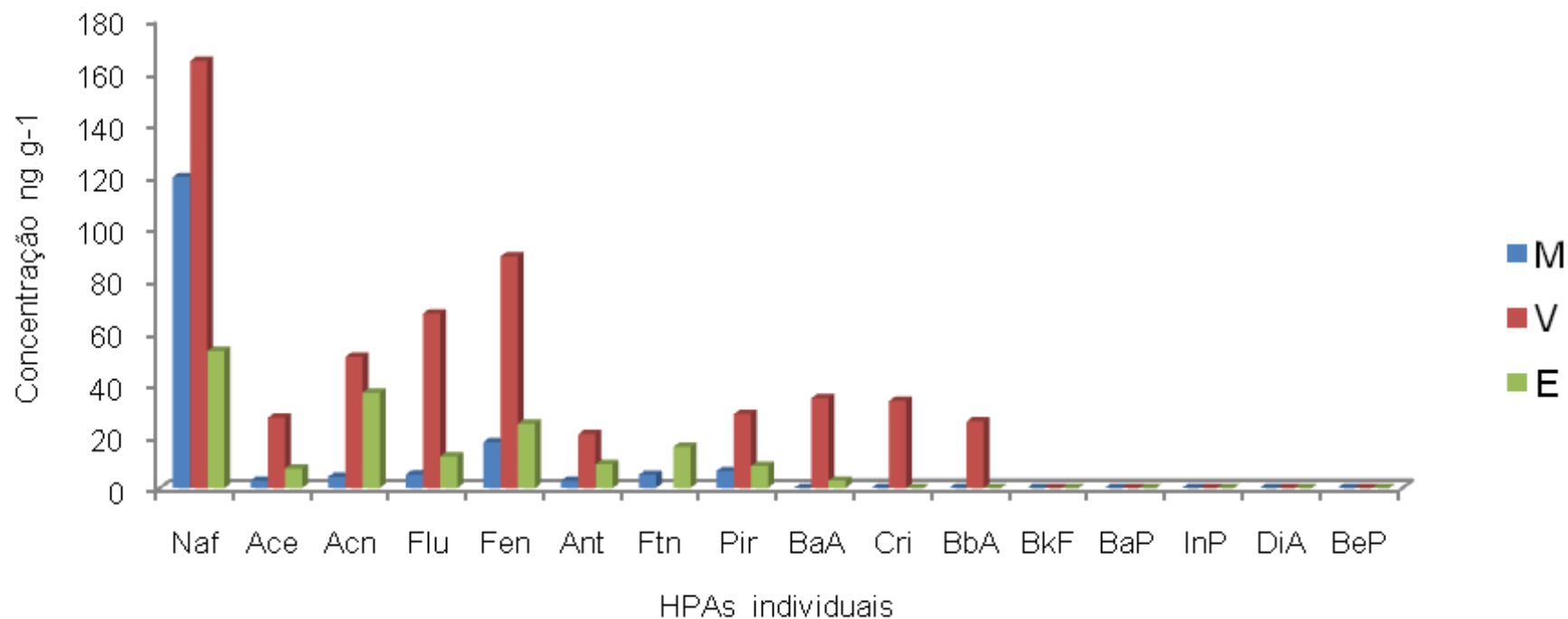


Naf: Naftaleno; Ace: Acenafteno; Acn: Acenafitaleno; Flu: Fluoranteno; Fen: Fenantreno; Ant: Antraceno; Ftn: Fenantreno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; BbA: Benzo(b)Antraceno; BkF: Benzo(k)Fluoranteno; BaP: Benzo(a)Perileno; InP: Indeno(1,2,3,c-d)Perileno; DiA: Dibenzo(a,h)Antraceno; BeP: Benzo(g,h,i)Perileno.

M - Músculo; V - Vísceras; E - Exoesqueleto

Figura 532 - Concentração de HPA individual, em ng g<sup>-1</sup>, nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Santo Amaro

## HPAs individuais em amostras de tecidos de Mar Grande I

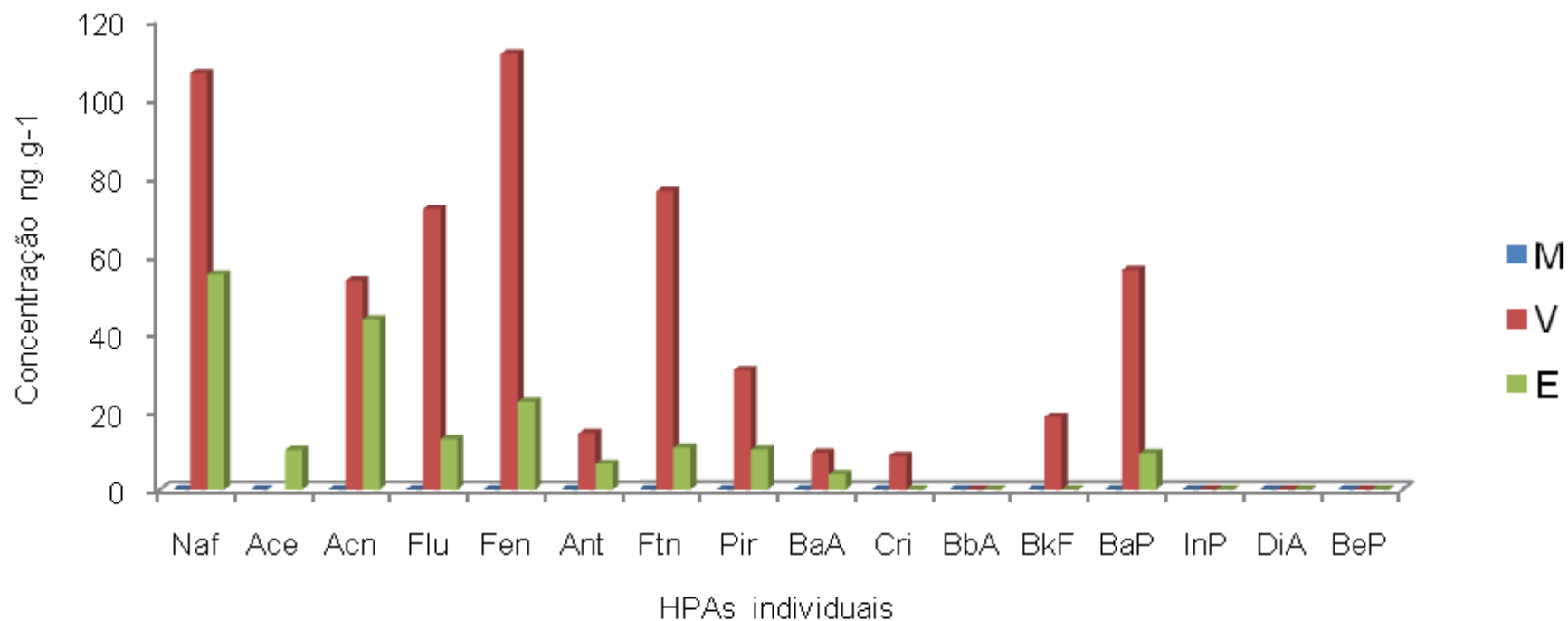


Naf: Naftaleno; Ace: Acenafteno; Acn: Acenafitaleno; Flu: Fluoranteno; Fen: Fenantreno; Ant: Antraceno; Ftn: Fenantreno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; BbA: Benzo(b)Antraceno; BkF: Benzo(k)Fluoranteno; BaP: Benzo(a)Perileno; InP: Indeno(1,2,3,c-d)Perileno; DiA: Dibenzo(a,h)Antraceno; BeP: Benzo(g,h,i)Perileno.

M – Músculo; V – Vísceras; E – Exoesqueleto.

Figura 543 - Concentração de HPA individual, em ng g<sup>-1</sup>, nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Mar Grande I

## HPAs individuais em amostras de tecidos de Mar Grande II

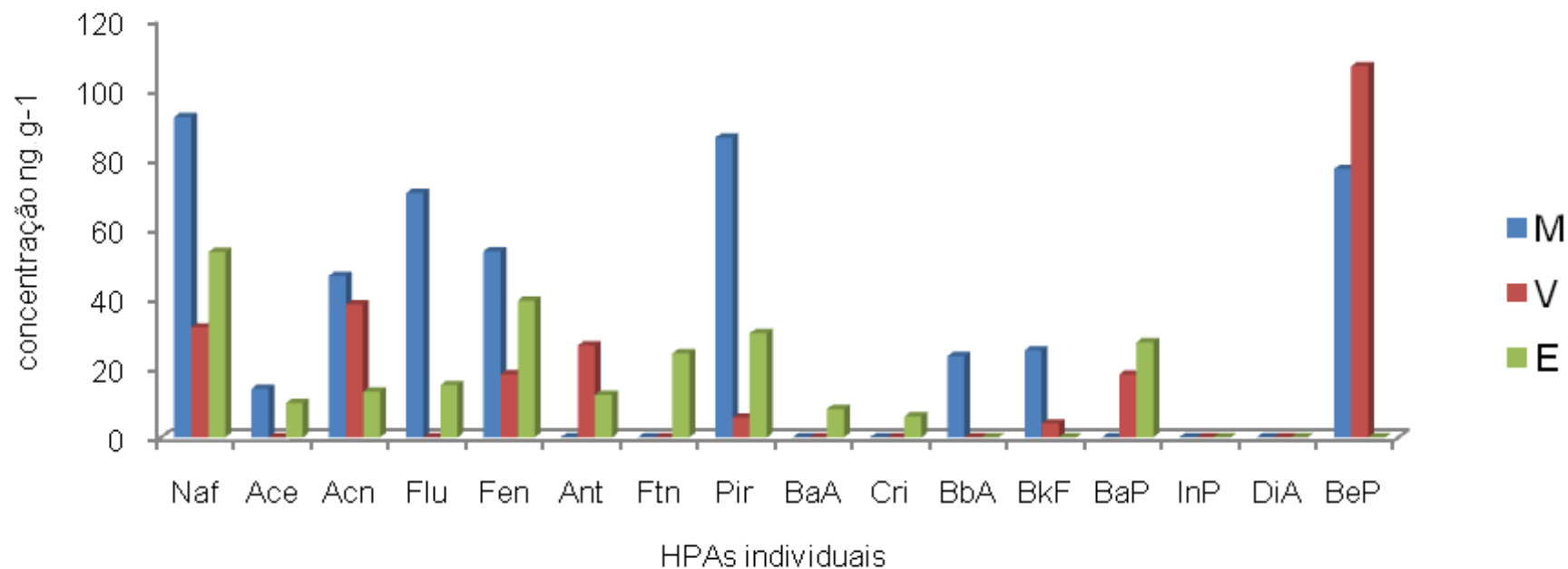


Naf: Naftaleno; Ace: Acenafteno; Acn: Acenafitaleno; Flu: Fluoranteno; Fen: Fenantreno; Ant: Antraceno; Ftn: Fenantreno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; BbA: Benzo(b)Antraceno; BkF: Benzo(k)Fluoranteno; BaP: Benzo(a)Perileno; InP: Indeno(1,2,3,c-d)Perileno; DiA: Dibenzo(a,h)Antraceno; BeP: Benzo(g,h,i)Perileno.

M – Músculo; V – Vísceras; E – Exoesqueleto.

Figura 554 - Concentração de HPA individual, em ng g<sup>-1</sup>, nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Mar Grande II

## HPAs individuais em amostras de tecidos de Salinas da Margarida



Naf: Naftaleno; Ace: Acenafteno; Acn: Acenafitaleno; Flu: Fluoranteno; Fen: Fenantreno; Ant: Antraceno; Ftn: Fenantreno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; BbA: Benzo(b)Antraceno; BkF: Benzo(k)Fluoranteno; BaP: Benzo(a)Perileno; InP: Indeno(1,2,3,c-d)Perileno; DiA: Dibenzo(a,h)Antraceno; BeP: Benzo(g,h,i)Perileno.

M – Músculo; V – Vísceras; E – Exoesqueleto.

Figura 565 - Concentração de HPA individual, em ng g<sup>-1</sup>, nos músculos, vísceras e exoesqueleto das amostras de Salinas da Margarida

São vários os fatores que influenciam a acumulação de HPAs em organismos marinhos, tais como: meio de exposição, taxa de absorção, teor de lipídeos, capacidade metabólica e estratégia alimentar (MEADOR, *et al*, 1995). HPAs são compostos com alta lipofilicidade o que confere a sua acumulação em compostos orgânicos e na camada lipídica dos organismos (OLIVEIRA, 2003).

A variação lipídica entre as amostras não foi significativa, não sendo, dessa forma, influência na variação da concentração entre as localidades. Dessa forma essa variação está, provavelmente, relacionada ao meio de exposição dos camarões. Localidades não industriais e menos povoadas tais como Guaibim e Paulo Afonso, apresentaram amostras com menores teores de HPAs, o que pode estar relacionada ao menor grau de contaminação aquática por HPAs petrogênicos.

HPAs no ambiente pode ser de origem natural ou antropogênica. HPAs de origem natural são formados por meio de reações termoquímicas naturais, envolvendo a aromatização de compostos naturais com esteróis e triterpenos durante a diagênese e processos de pirólise, combustão ou aquecimento de compostos naturais (BANDEIRA, 1999). Por outro lado, os HPAs de origem antropogênica são formados por atividades humanas, através de diversas fontes, tais como: combustão da matéria orgânica, derramamento de óleo de navios-tanque, refinarias e locais de perfuração de petróleo próximos à praia, queima do carvão, fumaça de cigarro, etc.

A origem da contaminação por HPAs nas amostras foi investigada pela razão entre a concentração total de compostos de alta massa molecular (AMM) e a de baixa massa molecular (BMM) a partir da Figura 56. A contaminação petrogênica é caracterizada pela predominância de HPAs de baixa massa molecular (razão < 1,0),



enquanto que a contaminação pirolítica apresenta maior concentração de HPAs de alto massa molecular (razão > 1,0; OLIVEIRA, 2003).

O gráfico mostrado na Figura 56 indica que a maioria das amostras analisadas apresentaram razão AMM/BMM abaixo de 1,0, isto sugere que a origem dos HPAs nessas amostras foram, provavelmente, petrogênica, com exceção de Salinas da Margarida, onde a origem foi provavelmente pirolítica, por apresentar razão maior que 1,0, nos músculos e vísceras. Isso explica as concentrações mais altas em Salinas da Margarida em relação à outras localidades de pouca atividade industrial e/ou urbana.

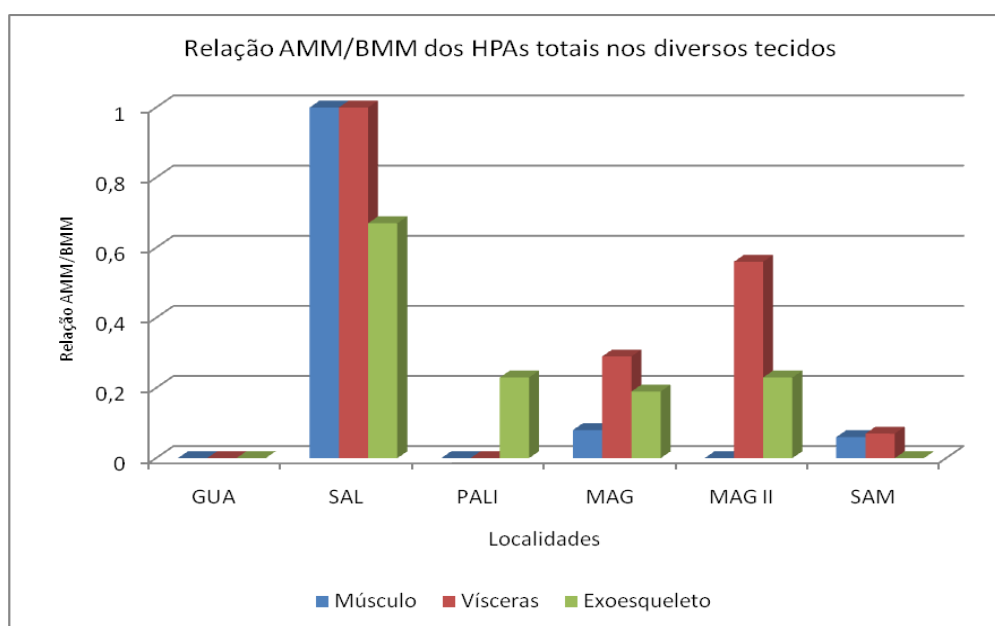


Figura 57 - Relação entre Alta massa molecular (AMM) e a Baixa massa molecular (BMM)

A Tabela 35 reforça o indício de que as amostras possuem maiores concentrações de HPAs de baixa massa molecular (2-4 anéis). Essa característica está de acordo com Baumard *et al*, 1998a,b, os quais afirmaram que, em ambiente

contaminado por HPAs, os organismos tendem a acumular nos tecidos maiores concentrações de HPAs de baixa massa molecular.

Tabela 35 - Freqüência percentual dos HPAs nas amostras analisadas

	HPA	Nº de Análises	Freqüência	Percentual
B M M	Naftaleno	18	14	77,8
	Acenaftileno	18	8	44,4
	Acenafteno	18	13	72,2
	Fluoreno	18	10	55,6
	Fenantreno	18	11	61,1
	Antraceno	18	10	55,6
A M M	Fluoranteno	18	7	38,9
	Pireno	18	10	55,6
	Benzo(a)antraceno	18	6	33,3
	Criseno	18	3	16,7
	Benzo(b)fenantreno	18	2	11,1
	Benzo(k)fluoranteno	18	3	16,7
	Benzo(a)pireno	18	5	27,8

BMM – Baixa massa molecular ; AMM – Alta massa molecular.

As concentrações de HPAs encontradas nesse trabalho estão semelhantes ou próximas à algumas pesquisas realizadas no Brasil e em outras regiões do mundo com músculos de moluscos, como mostrado na Tabela 36. Dentre eles, Oliveira (2003), pesquisou espécies de moluscos em regiões da Baía de Todos os Santos e encontrou resultados próximos aos encontrados nos músculos de Guaibim, Paulo Afonso, Mar Grande I e Santo Amaro. Os resultados de Salinas da Margarida e Mar Grande II estão dentro dos valores encontrados por Bandeira (1999) que, também, pesquisou espécies de moluscos na BTS e encontrou valores bem maiores que os observados na maioria das amostras deste trabalho.

Wei *et al*, 2006 pesquisando a espécie de camarão *Penaeus orientalis* verificaram valores de concentração que variavam de 27,8 a 97,9 ng g<sup>-1</sup>. Nesse

trabalho eles também evidenciaram a predominância de compostos de baixa massa molecular, atribuindo sua presença como sendo de origem petrogênica.

Na literatura, não foi encontrado trabalho que reportassem pesquisas relacionadas com a distribuição de compostos orgânicos em diferentes tecidos de organismos aquáticos. Nesse presente trabalho, avaliando a distribuição da concentração de HPAs nos tecidos visceral, músculo e exoesqueleto, observou-se que as concentrações de HPAs são maiores em tecidos viscerais e exoesqueletos quando relacionados com as concentrações encontradas nos músculos de *L. vannamei*. Uma causa provável para essa variação poderia ser a maior exposição desses tecidos ao sedimento. Os órgãos respiratório e alimentar do camarão não são protegidos pela carapaça, sendo, então, suscetíveis a um maior contaminação com os HPAs existentes no ambiente. No entanto o exoesqueleto pode apresentar acumulação por adsorção em suas paredes externas pelo contato direto com os HPAs no sedimento.

O interesse pelo monitoramento dos níveis de HPAs no meio ambiente e nos organismos deve-se ao fato deles serem compostos potencialmente mutagênicos e cancerígenos. As concentrações consideradas como contaminantes com potencial efeito patogênico nos organismos divergem entre literaturas citadas.

Tabela 36 - Relação de Trabalhos reportando concentrações(ng g-1) de HPAs pesquisados em espécies de moluscos e camarões.

Região/ Local	Espécie	ΣHPAs (mínimo – máximo)	Autor
Costa do Brasil		795	Sericano <i>et al.</i> , 2001
Macaé, RJ	<i>Perna perna</i>	75,89	Taniguchi, 2001
Arraial do Cabo, RJ	<i>Perna perna</i>	44,96 a 115,86	Taniguchi, 2001
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	<i>Perna perna</i>	22,45 a 33,47	Taniguchi, 2001
Santos, SP		380	Sericano, 2001
Baía de Guanabara, RJ		740	Sericano, 2001
Baía de Todos os Santos, BA	<i>Anomalocardia brasiliiana</i>	<1,25 a 213,8	Oliveira, 2003
Baía de Todos os Santos, BA		0,6 a 117,1	Oliveira, 2003
Baía de Todos os Santos, BA	<i>Littorina angulifera</i>	440 a 5800	Bandeira, 1999
Baía de Todos os Santos, BA	<i>Ucides cordatus</i>	690 a 1500	Bandeira, 1999
São Luiz, MA	<i>Mytella guayanensis</i>	150	NOAA, 1986
Fortaleza, CE	<i>Mytella guayanensis</i>	370	NOAA, 1986
Mar Mediterrâneo	<i>Mysids euphasids</i>	220	Baumard <i>et al</i> , 1998b
Mar Mediterrâneo	<i>Mysids euphasids</i>	509	Baumard <i>et al</i> , 1998b
Mar Baltico	<i>Mytilus edulis</i>	87,7 a 3880	Baumard <i>et al</i> , 1999
Golfo do México		3700	Sericano, 2001
Atalaia, Argentina		110	Sericano, 2001
Punta Arenas, Chile		1600	Sericano, 2001
Itália	<i>Tapes philippinarum</i>	172,8	Binelli and Provini, 2003
Estuário Pearl River, China	<i>Penaeu orientalis</i>	27,8 a 97,9	Wei <i>et al</i> , 2006
Itália	<i>Venus Galina</i>	149,3	Binelli and Provini, 2003
Este trabalho	<i>Litopnaeus vannamei</i>	<1,5 a 487,26	

No Programa Mussel Watch, O' Corner & Beliaff (1995), citaram como sendo alto, o valor de até 1,02  $\mu\text{g g}$  base úmida para HPAs de alta massa molecular. Tavares *et al*, (1988) reportou o valor < 300  $\text{ng g}^{-1}$  em tecidos de moluscos pesquisados na BTS como sendo não contaminado. Baumard *et al.*, (1998 a,b) consideraram, para moluscos, a seguinte escala de nível para contaminação do somatório dos HPAs prioritários: baixo: < 500  $\text{ng g}^{-1}$  ; moderado: 500-1000  $\text{ng g}^{-1}$ . Para eles, as baixas concentrações encontradas estão relacionadas com uma aparente *baseline* do nível de concentração resultante do equilíbrio do metabolismo e depuração dos HPAs absorvidos pelo organismo.

Eisler (1987) sugeriu como critério para concentração de HPAs ingeridos, a faixa de 1,6 a 16 $\mu\text{g g}^{-1}$ . Dessa forma, considerando uma ingestão diária de 100g de molusco, contendo 160  $\text{ng}$  de HPAs totais, por grama de alimento (base úmida), para uma pessoa de 70 Kg, corresponderá ao limite máximo proposto para ingestão continuada. Para crianças, o Programa Mussel Watch estima um consumo de 8g/dia, pelo FDA (Food and Drug Administration, USA; O'CORNNOR & BELIAFF, 1995).

Os resultados desta pesquisa revelaram a presença de HPAs em *L. vannamei*, em níveis dentro da faixa relatada na literatura para alimentos similares (moluscos). Segundo a escala do nível de contaminação do  $\Sigma$ HPAs de Baumard *et al* (1998b), os tecidos de *L. vannamei* pesquisados apresentaram concentrações baixa a moderada, sendo as vísceras, as quais são localizadas na cabeça do animal, os tecidos de maiores concentrações.

Estas informações podem ser utilizadas para recomendar aos órgãos responsáveis pela saúde pública o monitoramento da contaminação, com a

estimativa da ingestão total de HPAs, dos alimentos identificados como importantes fontes desses carcinógenos.

## 7.0 CONCLUSÕES

As concentrações dos metais investigados nas amostras de tecidos de *L. vannamei* não apresentaram variações significativas entre os sexos. Entretanto, foi observada diferença significativa entre os níveis das concentrações de selênio nas amostras de vísceras de machos e fêmeas dos camarões selvagens. As fêmeas apresentaram concentrações menores que os machos. Contudo, essa particularidade não foi observada nas fêmeas dos camarões de cativeiro. O motivo dessa desigualdade não ficou bem esclarecido e foi atribuído a influencia da concentração desse elemento nas gônadas das fêmeas, enquanto que devido ao período de cultivo ser relativamente curto para que haja procria das fêmeas não houve possibilidade de comprovação da diminuição do selênio bioacumulado nas fêmeas de cativeiro.

Entre as localidades, observou-se que as concentrações de alguns metais, principalmente o Al e o Fe variaram enormemente. Essa variação está, provavelmente, relacionada com o alumínio não ser um elemento essencial e o camarão não possuir vias específicas para o seu catabolismo, enquanto metais como o Zn, Cu e Mn possuem vias metabólicas específicas que regulam seus níveis nos tecidos do *L. vannamei*. Outra explicação atribuída é a diversidade das localidades das carciniculturas onde foram coletadas as amostras. Cada uma delas sofre influências de massas de águas fluviais diferentes e, conseqüentemente, de efluentes com concentrações e composições de metais variáveis a depender das atividades industriais, pastoris ou de agricultura da região das localidades adjacentes ao trecho fluvial e/ou marinho. Dessa forma, concentrações de

elementos tais como Ca, Mg, Sr, Fe e Cd presente no camarão estão relacionados diretamente com a biodisponibilidade desse metal no ambiente. O exoesqueleto também pode assimilar via adsorção parte desse metal no ambiente (MANSOUR & SIDKY, 2002).

Dentre os tecidos analisados, as vísceras apresentaram maiores concentrações dos metais e de selênio. A explicação atribuída foi a presença do hepatopâncreas, glândulas e proteínas localizadas na cabeça do camarão e que tem funções que necessitam e/ou regulam os níveis desses metais no organismo do animal.

A ordem de concentração dos metais foi similar entre os tecidos analisados – músculo, vísceras e exoesqueleto. Apenas o estrôncio apresentou-se com uma grande variação na sua ordem para os tecidos das vísceras, onde foi maior que a maioria dos elementos traço. Isso provavelmente está relacionado com a sua maior acumulação no hepatopâncreas para sua posterior assimilação no exoesqueleto ou excreção. As maiores concentrações de cálcio e magnésio estão relacionadas com seu maior requerimento na composição estrutural do exoesqueleto e músculo.

Os elementos Zn, Cu e Se apresentaram valores abaixo dos valores limítrofes desejados em alimentos para consumo humano. Conforme a Agência de Vigilância Sanitária – ANVISA, que têm seus valores limítrofes estabelecidos pelo decreto nº 55.871 de 26 de março de 1965.

O coeficiente de Pearson e a regressão linear demonstraram haver variação do nível correlação dos metais determinados entre os diferentes tecidos. Nos músculos, foi evidenciado correlação positiva muito significativa entre Cu-Zn ( $R^2 = 0,69$ ) e Al-Fe ( $R^2 = 0,92$ ). No exoesqueleto as maiores correlações positivas foram entre Mn-Se ( $R^2 = 0,84$ ), Mn-Al ( $R^2 = 0,84$ ), Mn-Fe ( $R^2 = 0,84$ ), Se-Al ( $R^2 = 0,91$ ),



Se-Fe ( $R^2 = 0,79$ ), Al-Fe ( $R^2 = 0,93$ ). Para as vísceras foram obtidas correlação positivas entre Mn-Al ( $R^2 = 0,75$ ), Mn-Fe ( $R^2 = 0,89$ ), Al-Fe ( $R^2 = 0,90$ ), Zn-Se ( $R^2 = 0,96$ ), Zn-Al ( $R^2 = 0,65$ ) e Se-Sr ( $R^2 = 0,65$ ).

As concentrações individuais dos HPAs variaram de 2,58 a 191,98  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , sendo o exoesqueleto o tecido que apresentou as maiores concentrações. De modo geral, a distribuição dos HPAs nos tecidos analisados foi a seguinte: vísceras > exoesqueleto > músculo.

Não foi encontrado trabalho na literatura sobre a distribuição residual de HPAs nos tecidos viscerais e exoesqueletos de organismos, apenas em tecidos musculares. Há carência na literatura também de pesquisas feitas em espécies de crustáceos.

As amostras da maioria das localidades investigadas apresentaram razão AMM/BMM de HPAs abaixo de 1,0 indicando uma origem petrogênica, com exceção das amostras coletadas em Salinas da Margarida, onde a origem indicada foi pirolítica.

## 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência de Vigilância Sanitária - ANVISA, Brasil. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Acessado em 28 de maio de 2006. Disponível online em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=22>

ALLIOT, A., FRENET-PIRON, M. Relationship between metals in sea-water and metal accumulation in shrimps. *Marine Pollution Bulletin*. 1990; 21: 30-33.

AL-MOHANNA, S. Y., SUBRAHMANYAM, M. N. V. Flux of heavy metal accumulation in various organs of the intertidal marine blue crab, *Portunus pelagicus* (L.) from the Kuwait coast after the Gulf War. *Environmental International*. 2001; 27: 321-326.

ANJOS, J. A. S. A. Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados – Estudo de caso. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Escola Politécnica. USP, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO - ABCC. Acessado em 28 de maio de 2006. Disponível on line em: <http://www.abcc.com.br/>

BALKAS, T. I., TURUL, S., SALIHOLU, I. Trace metal levels in fish and crustaceans from northeastern Mediterranean coastal waters. 1982; 6, 281-289. *Marine Environmental Research*.

BAMBANG, Y., THUET, P., CHARMANTIER-DAURES, M., TRILLES, J.P., CHARMANTIER, G. Effect of copper on survival and osmoregulation of various developmental stage of the shrimp *Penaeus japonicus* bate (Crustacea, Decapoda). Aquatic Toxicology. 1995; 33: 125-139.

BANDEIRA, A.C.C. Determinação de n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fauna da baía de Todos os Santos. Dissertação (mestrado em Química Analítica). Universidade Federal da Bahia, UFBA Salvador – Bahia, 1999.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms. 1998a; 8, 577-586. Marine Pollution Bulletin.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., BURGEOT, T., BELLOCQ, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediments records. 1998b; 47, 77-90. Estuarine, Coastal and Shelf Science.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., NARBONNE, J. F., BURGEOT, T., MICHEL, X., BELLOCQ, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) BURDEN OF MUSSEL (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. 1999; 47, 415-439. Marine Environmental Research.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., SORBE, J. C., BELLOCQ, J. Concentration of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in various marine

organisms in relation to those in sediments and to trophic level. 1998; 12, 951-960. Marine Pollution Bulletin.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., SORBE, J.C., BURGEOT, T., BELLOCQ, J. Concentrations of PAHS (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and trophic level. Marine Pollution Bulletin. 1998; 36: 951-960.

BELILES R. P. (1975). Metais. In Toxicology. Casarett, L. J. and Doull J. Eds. Macmillan Pub. New York pp. 477-482.

BENICIO, M. H. D'A., MONTEIRO, C. A. Desnutrição infantil nos municípios brasileiros: risco de ocorrência. Brasília: UNICEF, 1997. 273p.

BINELLI, A. & PROVINI, A. POPs in edible clams from different Italian and European marked and possible human health risk. 2003; 46, 879-886. Marine Pollution Bulletin.

BINEY, C. A., AMEYLBOR, E. Trace metal concentrations in the pink shrimp *Penaeus notialis*, from the coastal of Ghana. 1992; 63, 273-279.

BRAGAGNOLO, N., RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Total lipid, cholesterol, and fatty acids of farmed freshwater prawn (*Macrobrachium resenbergi*) and wild marine shrimp (*Penaeus brasiliensis*, *Penaeus schimitti*, *Xiphopenaeus kroyeri*). Journal of Food Composition and Analysis. 2001; 14: 359-369.

BRITO, D.F. Toxicologia Humana e Geral, Livraria Atheneu, 2ª ed., Rio de Janeiro, 53p., 1988.

BRYAN, G. W., LANGSTON, W. I. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*. 1992; 76: 89-131.

CANLI, M., FURNESS, R. W. Toxicity of heavy metals dissolved in seawater and influences of sex and size on metal accumulation and tissue distribution in the Norway lobster *Nephrops norvegicus*. *Marine Environment Research*. 1993; 36: 217-236.

CARBONELL, G., RAMOS, C., TARAZONA, J. V. Metals in Shrimp Culture Areas from the Gulf of Fonseca, Central America. I. Sediments. *Environmental Contamination and Toxicology*. 1998; 60, 252-259.

CARNEIRO, A. A. O. Um biossusceptômetro supercondutor AC para quantificar ferro hepático. Tese (Doutorado em física aplicada à medicina e biologia). Universidade de São Paulo (USP). São Paulo. 2001.

CORREIA, P. R. M., Determinação Simultânea de manganês/selênio e cobre/zinco em soro sanguíneo por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química Analítica). Instituto de química, USP. 2001.

COSTA, M. A. C. Estudo dos níveis ambientais de DDT em fauna e sedimentos na região da Baía de Todos os Santos. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências Naturais) Instituto de Química – UFBA. Salvador. 1997.

COZZOLINO, S. M. F. Biodisponibilidade de Nutrientes. Barueri SP: Manole.2005. 878p.

DAHL, S. G., ALLAIN, P., MARIE, P. J., MAURAS, Y., BOIVIN, G., AMMANN, P., TSOUDEROS, Y., DELMAS, P. D., CHRISTIANSEN, C. Incorporation and distribution of strontium in bone. *Bone*. 2001.28; 446-453.

DALL, W., HILL, B. J., ROTH LISBERG, P. C., AND STAPLES, D. J. The biology of the penaeidae. *Advances in Marine Biology*. 1990; 27. Academic Press. London, 489 pp.

DARMON, D., DENTON, G. R. W. Heavy metal concentrations in the banana prawn, *Penaeus merguensis*, and leader prawn, *P. monodon*, in the Townsville region of Australia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 1990; 44: 479-486.

DEPLEDGE, M. H., FORBES, T. L., FORBES, V. E. Evaluation of cadmium, copper, zinc and iron concentrations and tissue distributions in the benthic crab, *Dorippe granulata* (De Haan, 1841) from Tolo Harbour, Hong Kong. *Environmental Pollutin*. 1993; 81: 15-19.

DOBBS, M. G., CHERRY, D. S., CAIRNS, J. Toxicity and bioaccumulation of selenium to a three-trophic level food chain. 1996; 3, 340-347. Environmental Toxicology and Chemistry.

DRAVA, G., CAPELLI, R., VINCENZOM., PELLEGRINI, R., RELINI, L. O., IVALDI, M. Trace elements in the muscle of red shrimp *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) (Crustacea, Decapoda) from Ligurian sea (NW Mediterranean): variations related to the reproductive cycle. Science of the Total Environment. 2004; 32: 87-92.

EISLER, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. U>S> Fish and Wildlife Service. Biological Report 85: 81p.,1987.

FALCÓN, G.. Baía de Todos os Santos- Diagnóstico Sócio Ambiental e Subsídios para a Gestão. GERMEN/UFBA-NIMA, 1997, 5-6p.

FAO – Food and Drug Administration. Yearbooks of Fishery Statistics Summary tables. Acessado em 28 de maio de 2006. Disponível on line em: <ftp://ftp.fao.org/fi/stat/summary/default.htm>.

GOYER, R. A. Nutrition and metal toxicity. The American Journal of Clinical Nutrition. 1995. 61; 646S-650S.

GRÄSLUND, S., HOLMSTROM, K., WAHLSTROM, A. A field survey of chemicals and biological products used in shrimp farm. *Marine Pollution Bulletin*. 2003; 46: 81-90.

GRÄSLUND, S., BENGTSON, B. Chemical and biological products used in south-east Asian shrimp farming, and their potential impact on the environment – a review. *The Science of the Total Environment* 2001; 280: 93-131.

GUHATHAKURTA, H., KAVIRAJ, A. Heavy metal concentration in water, sediment, shrimp (*Penaeus monodon*) and mullet (*Liza parsia*) in some brackish water ponds of Sunderban, India. 2000; 40, 914-920.

HARDING, L. E., GRAHAM, M., PATON, D. Accumulation of Selenium and Lack of Severe Effects on Productivity of American Dippers (*Cinclus mexicanus*) and spotted sandpipers (*Actitis macularia*). *Environmental Contamination and Toxicology. Environmental Monitoring and Assessment*. 2005; 48: 414-423.

HODSON, P.V. e HILTON, J.W. The nutritional requirements and toxicity to fish of dietary and waterborne selenium. *Ecology Bulletin*. 1983; 35: 335-340.

JOSEPH, K. O., SRIVASTAVA, J. P., KADIR, P. M. A. Acute toxicity of Five heavy metals to the prawn, *Penaeus indicus* (H. Milne Edwards) in brackishwaters medium. 1992; 24, 82-84.



KARGIN, F. DONMÊZ, A., ÇOGUN, H.Y. Distribution of Heavy metals in different tissues of the shrimp *Penaeus semiculatus* and *Metapenaeus monocerus* from the Iskenderun Gulf, Turkey. *Environmental Contamination and Toxicology*. 2001; 66: 102-109.

LEMELY, A.D. Ecosystem recovery following selenium contamination in a freshwater reservoir. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1997; 36: 275-281.

LEMELY, A.D. Teratogenic effects of selenium in natural populations of freshwater fish. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1993;26: 181-204.

LEMELY, A.D. Toxicology of selenium in a freshwater reservoir: Implications for environmental hazard evaluation and safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1985;10: 314-338.

LEMELY, A. D. A Protocol for Aquatic Hazard Assessment of Selenium. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1995; 32, 280-288.

LÓPEZ, F. F.; CABRERA, C.; LORENZO, M. L.; LÓPEZ, M. C.; Aluminium levels in spices and aromatic herbs. *The Science of the Total Environment*. 2000.

LUOMA, S.N., BRYAN, G.W. A Statistical assessment of the trace metal in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science Total Environmental*, v 17, p. 165-196, 1981.

MAIA, E. L. Otimização da metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce.. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia de alimentos). Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP. Campinas, 1992.

MANSOUR, S. A., SIDKY, M. M. Ecotoxicological Studies. 3. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt. 2002; 78, 15-22.

MANTELATTO, F. L. M., AVELAR, D. M. L., SILVA, A. C., TOMAZELLI, J. L. C., LOPEZ, T. S. Heavy metal in the shrimp *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) (Crustacea, Penaeidae) from Ubatuba Bay, São Paulo, Brazil. Environmental Contamination and Toxicology. 1999;62: 152-159.

MARTIN, J. L. M. Metals in *Cancer irroratus* (Crustacea: Decapoda): Concentrations, concentration factors, discrimination factors, correlations. 1974; 4, 245-251. Journal of Marine Biology.

MASON, A. Z., SIMKISS, K. Interaction between metals and their distribution in tissue of *Littorina littoria* collected from clean and polluted sites. 1983; 63, 661-672. Journal of Marine Biology.

MAY, T. W., WALTHER, M. J., PETTY, J. D., FAIRCHILD, J. F., LUCERO, J., DELVAUX, M., MANRING, J., ARMBRUSTER, M., HARTMAN, D. An evaluation of selenium concentrations in water, sediment, invertebrates, and fish from the

republican river basin: 1997-1999. Environmental Monitoring and Assessment. 2001; 72: 179-206.

MEADOR, J. P.; STEIN, J. E., REICHERT, W. L., VARANASI, U. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by marine organisms. 1995; 143, 79-165. Environmental Contaminatin and Toxicology.

MENDÉZ, L. ACOSTA, A., RACOTTA, I. Mineral concentrations in muscle and hepatopâncreas of newly caught wild and hatchery-exhausted spawners of pacific white shrimp, *Penaeus vannamei*. Journal Applied Aquiculture. 1997; 4: 17-26.

MESTRINHO, S. Estudo do comportamento Geoquímico dos Metais Pesados nos Sedimentos da região estuarina do Rio Paraguaçu – Bahia: Recursos minerais e Hidrogeologia. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Instituto de Geociências. USP, São Paulo. 1998.

NETTO, A.D., DIAS, A.E.X., MOREIRA, J.C., ARBILLA, G., FERREIRA, L.F.V., OLIVEIRA,A.S., BAREK, J. avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPASs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. Química Nova. 2000; 23: 765-773.

NOAA – National Analytical Facility Extractable Toxic Organic Compounds, revised (1985-1986).

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. National Analytical Facility, Extrable Toxic Organic Compounds – Standard Analytical Procedures. Revised (1985-1986), 1986.

O'CONNOR, T. P., BELIAEFF, B. Recent Trends in coastal environmental quality results from the Mussel Watch Project 1986-1993, NOAA NOS/ORCA 21, National Status and trend Program Maryland, 1995.

OLIVEIRA, R. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em biota da Baía de Todos os Santos. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química Analítica), Instituto de química, UFBA, Salvador. 2003.

PÁES-OSUNA, F., RUÍZ-FERNANÁNDEZ, C. Comparative bioaccumulation of trace metals in *Penaeus stylirostris* in estuarine and coastal environments. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 1995a; 40: 35-44.

PÁES-OSUNA, F., RUÍZ-FERNANÁNDEZ, C. Trace metals in the mexican shrimp *Penaeus vannamei* from estuarine and marine environments. Environmental Contamination and Toxicology. 1995b; 87: 243-247.

PÁEZ-OSUNA, F., TRON-MAYEN, L. Concentration and distribution of heavy metals in tissue of wild and farmed shrimp *Penaeus vannamei* from the north-west coast of Mexico. Environmental Contamination and Toxicology. 1996; 22(4): 443-450.

PAEZ-OSUNA, F., OSUNA-LOPEZ, J. I., IZAGUIRRE-FIERRO, G., ZAZUETA-PADILLA, H. M. Trace metals in mussels from the Ensenada del Pabellon Lagoon, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 1994; 28, 124-126.

PAIVA, F.A. Avaliação de fontes de selênio para ovinos. Tese de doutorado (Doutorado em Zootecnia e Engenharia de Alimentos). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, USP.2006.

PATRIARCA, M., MENDITTO, A., DI FELICE, G., PETRUCCI, F., CAROLI, S., MERLI, M., VALENTE, C. Recent Developments in Trace Element Analysis in the Prevention, Diagnosis, and Treatment of Diseases. *Journal of Microchemical*. 1998. 59; 194-202.

PETERSON, M. J., SMITH, J. G., SOUTHWORTH, G. R., RYON, M. G., EDDLEMON, G.K. Trace element contamination in benthic macroinvertebrates from small stream near a uranium mill tailings site. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2001; 74: 193-208.

POURANG, N., AMINI, G. Distribution of trace elements in tissues of two shrimp species from Persian Gulf and effects of storage temperature on elements transportations. *Water Air, and Soil Pollution*. 2000; 129: 229-243.

POURANG, N., DENNIS, J.H., GHOURCHAIN, H. Tissue distribution and redistribution of trace elements in shrimp species with the emphasis on the roles of metallothionein. *Ecotoxicology*. 2004; 13: 519-533.

RAINBOW, P. S., MOORE, P. G., Comparative metal analyses in amphipod crustaceans. *Hydrobiologia*. 1986; 141: 273-289.

ROCHA, A.J.D. Perfil Analítico do Chumbo. Rio de Janeiro, DNPM, Brasil. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral, Bol.8, p 1-2, 1973.

RODUSHKIN, I., MAGNUSSON, A. Aluminium migration to orange juice in laminated paperboard packages. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2005; 18, 365-374.

ROGERS, M.A., SIMON D.G. A preliminary study of dietary aluminium intake and risk of Alzheimer's disease – Age Ageing. 1999. Mar; 28(2): 205-209. Department of Medicine, State University of New York Health Science Center, Syracuse 13210, USA.

RUELAS-INZUNZA, PÁES-OSUNA, F. Distribution and concentration of trace metals in tissues of three penaeid shrimp species from Altata-Ensenada del Pabellón Lagoon (SE Gulf of California). *Environmental Contamination and Toxicology*. 2004; 72: 452-459.

RUELAS-INZUNZA J., PAEZ-OSUNA, F. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2005. 74, 294-300.

SADIQ, M., ZAIDI, T. H., HODA, A., MIAN, A. A. Heavy metal of health significance in comonly consumed shrimps in the eastern province of Saudi Arabia. 1995; 29, 313-319. Journal Environmental Science and Health.

SAHA, M., SARKAR, S.K., BHATTACHARYA, B. Interspecific variation in heavy metal body concentrations in biota of Sunderban mangrove wetland, northeast India. Environment International. 2006; 32: 203-207.

SANDSTEAD, H. H. Requirements and toxicity of essential trace elements, illustrated by zinc and copper. The American Journal of Clinical Nutrition. 1995. 61; 621S-625S.

SANTOS, V.L.C.S.; ALMEIDA, A. B.; BRAID, M.N.M.; RAYMUNDO, C.C. (2000). A preliminary study of environmental parameters in the coastal region of Salvador City-Bahia, Brazil. Conference Sustainable Uso of Estuaries and Mangroves. Recife - PE. em CD Mangrove 2000 Sustentabilidade de Estuários e Manguezais: Desafios e Perspectivas.

SEEBAUGH, D. R., GOTO, D., WALLACE, W. G. Bioenhancement of cadmium transfer along a multi-level food chain. Marine environmental Research. 2005; 59: 473-491.

SERICANO, J. L., BROOKS, J. M., CHAMP, M. A., KENNICUTT, M. C., MAKEYE, V. V. Trace contaminant concentrations in the Kara Sea and its adjacent rivers, Russia. 2001; 11: 1017-1030. Marine Pollution Bulletin.

SOEGIANTO, A., CHARMANTIER-DAURES, M., TRILLES, J.P., CHARMANTIER, G. Impact of cadmium on the structure of gills and epipodites of the shrimp *Penaeus japonicus*. Aquatic Living Resource. 1999; 12: 57-60.

SONI, M. G., WHITE, S. M., FLAMM, W.G., BURDOCK, G. A., Safety Evaluation of Dietary Aluminum, Regulatory Toxicology and Pharmacology. 2001; 33: 66-79.

SUYA LLOPIS L., BALLESTER DIEZ, F., Review of studies on exposure to aluminium and Alzheimer's disease – Rev Esp Salud Publica. 2002 Nov-Dec; 76(6): 645 – 658. Escola Valenciana d'Estudis per a la Salut (EVES), Unidad de Epidemiologia y Estadística.

SZEFER, P., SZEFER, K., SKWARZEC, B. Distribution of trace metals in some representative fauna of the Southern Baltic. Marine Pollution Bulletin. 1990; 21: 60-62.

TANIGUCHI, S. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. USP, São Paulo, 2001.

TAVARES, T.M., ROCHA, V.C., PORTE, C., BARCELÓ, D., ALBAIGÉS, J. Application of the mussel Watch concept in studies of hidrocarbons, PCBs and DDT in the Brazilian Bay Todos os Santos (Bahia). Marine Pollution. Bulletin 19: 575-578, 1988.



TUREKIAN, K., WEDEPOL, P., Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Geology Society American Bulletin*. New York, v.12, p. 175-192, 1969.

VANEGAS, C., ESPINA, S., BOTELLO, A. V., VILLANUEVA, S. Acute toxicity and synergism of cadmium and zinc in white shrimp, *Penaeus setiferus*, Juveniles. *Environmental Contamination and Toxicology*. 1997; 58: 87-92.

WALRAVENS, P. A. Nutritional importance of copper and zinc in neonates and infants. *Clinical Chemistry*. 1980.26; 185-189.

WATANABE, K.H., LIN, H.I., BART Jr, H.L., MARTINAT, P., MEANS, J.C., KUNAS, M.L., GRIMM, D.A. Bayesian estimation of Kinetic rates constants in a food-web model of polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation. *Ecology modelling*. 2004; 181: 229-246.

WEI, S., LAU, R. K. F., FUNG, C. N., ZHENG, G. J., CONNELL, D. W., FANG, Z., RICHARDSON, B. J., LAM, P. K. S. Trace organic contamination in biota collected from the Pearl River Estuary, China: A preliminary risk assessment. 2006; 52, 1682-1694. *Marine Pollution Bulletin*.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for the safe use of wastewater and excreta in agriculture and aquaculture: measures for public health protection / prepared by Duncan Mara & Sandy Cairncross. Geneva : World Health Organization, WA 785. 1989.

WRIGHT, D. A. Trace metal and major ion interactions in aquatic animals. *Marine Pollution Bulletin*. 1995; 31, 1-3.

WU, J.P., CHEN, H.C. Effects of cadmium and zinc on oxygen consumption, ammonium excretion, and osmoregulation of white shrimp (*Litopenaeus vannamei*). *Chemosphere*. 2004; 57:1591-1598.