



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Programa de Pós-Graduação em Oceanografia (PPGEOceano)

**Contaminação por metais e metaloides e sua destoxificação pela
rota bioquímica da metalotioneína em raias *Gymnura cf. micrura*
(Myliobatiformes: Gymnuridae) do Maranhão**

Iris Valquíria Medeiros da Cruz Teixeira

São Luis/MA

2024

Iris Valquíria Medeiros da Cruz Teixeira

**Contaminação por metais e metaloides e sua destoxificação pela
rota bioquímica da metalotioneína em raias *Gymnura cf. micrura*
(Myliobatiformes: Gymnuridae) do Maranhão**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Oceanografia
(PPGEOceano), do Departamento de
Oceanografia da Universidade do
Maranhão para obtenção de título de Mestre
em oceanografia.

Orientador: Dr. Getulio Rincon

Co orientador(a): Dr^a. Rachel Ann Hauser-Davis

Linha de pesquisa: Biodiversidade e ecologia de ecossistemas aquáticos

São Luis/MA

2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Medeiros da Cruz Teixeira, Íris Valquíria.

Contaminação por metais e metaloides e sua
destoxificação pela rota bioquímica da metalotioneína em
raias *Gymnura cf. micrura* Myliobatiformes: Gymnuridae do
Maranhão / Íris Valquíria Medeiros da Cruz Teixeira. -
2024.

60 p.

Coorientador(a) 1: Dra. Rachel Ann Hauser-Davis.

Orientador(a): Dr. Getulio Rincon.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Oceanografia/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São
Luis - Maranhão, 2024.

1. Avaliação de risco humano. 2. Biomarcador. 3.
Elasmobranchii. 4. Raia-borboleta. 5. Toxicidade. I.
Ann Hauser-Davis, Dra. Rachel. II. Rincon, Dr. Getulio.

ÍRIS VALQUÍRIA MEDEIROS DA CRUZ TEIXEIRA

Contaminação por metais e metaloides e sua destoxificação pela rota bioquímica da metalotioneína em raias *Gymnura* cf. *micrura* (Myliobatiformes: Gymnuridae) do Maranhão

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Oceanografia (PPGEOceano), do Departamento de Oceanografia da Universidade do Maranhão para obtenção de título de Mestre em oceanografia.

Orientador: Dr. Getulio Rincon

Co orientadora: Dr^a. Rachel Ann Hauser-Davis

Linha de pesquisa: Biodiversidade e ecologia de ecossistemas aquáticos

Banca examinadora:

Prof. Dr. Getulio Rincon

Programa de Pós Graduação em Oceanografia (UFMA)

Prof^a. Dr^a. Rachel Ann Hauser-Davis

Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ)

Prof. Dr. Ricardo Luzivotto Santos

Programa de Pós Graduação em Oceanografia (UFMA)

Prof^a. Dr^a. Renata Daldin Leite

Programa de Pós Graduação em Ecologia e Conservação (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por me sustentar até aqui.

Agradeço a minha mãe, por ser minha base, meu porto seguro, por acreditar em mim até quando eu não acredito, por ser minha família e meu alicerce.

Agradeço a Capes pela bolsa de estudos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Getulio Rincon, por aceitar me orientar sem me conhecer pessoalmente e estarmos longe fisicamente.

Agradeço a minha coorientadora Dr^a. Rachel Ann Hauser-Davis, por aceitar me coorientar, me ensinar e me acolher em seu laboratório.

Agradeço ao Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA) da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) – RJ e suas integrantes Amanda Lopes, aluna de doutorado e Simone Ribeiro, aluna de mestrado, que me ensinaram pacientemente, se preocuparam e me incentivaram a seguir em frente.

Agradeço a minha amiga e motivadora Isabella Stepanovich que foi um presente da graduação, que coloca meus pés no chão e me ajuda a trilhar meus objetivos.

Agradeço aos professores Dr. Ricardo Luzivotto e Dr^a Renata Daldin Leite por aceitarem ser minha banca.

Agradeço a UFMA – Universidade Federal do Maranhão e ao PPGE Oceano, Programa de Pós Graduação em Oceanografia por me proporcionar tanto conhecimento.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	9
1.1 Metais e metaloides.....	9
1.2 Metalotioneína	15
1.3 Atividades econômicas e consumo do pescado	16
1.4 Metais e metaloides no meio aquático e sua toxicidade em elasmobrânquios	18
1.5 Família Gymnuridae	18
2 Justificativa	20
3 Hipótese	21
4 Objetivos.....	22
4.1 Objetivo Geral.....	22
4.2 Objetivos específicos	22
5 Metodologia	23
5.1 Área de estudo	23
5.2 Coleta dos animais	23
5.3 Processamento das amostras	23
5.3.1 Extração de metalotioneína (MT)	24
5.3.2 Quantificação de metalotioneína (MT).....	24
5.3.3 Determinação de metais e metalóides	24
5.4 Análises de risco de consumo humano de raias <i>G. micrura</i>	25
5.4.1 Cálculos de ingestão diária e semanal	25
5.4.2 Quociente de Perigo Alvo (THQ).....	26
5.4.3 Risco Alvo de Câncer (TCR).....	26
5.4.4 Benefício modificado do selênio para a saúde (HBVSe).....	27
6 Resultados e discussão	27
6.1 Dados morfométricos de raias <i>Gymnura cf. micrura</i>	29
6.2 Concentrações de metalotioneína (MT).....	29
6.2.1 Concentrações de metais e metaloides	30
6.2.2 Correlações estatísticas entre pares de elementos essenciais, tóxicos, tóxicos e essenciais.....	33
6.2.3 Risco humano com relação à contaminação de arsênio em raias <i>Gymnura cf. micrura</i>	36
6.2.4 Quociente de Perigo Alvo (THQ).....	38
6.2.5 Efeito protetivo do selênio contra a toxicidade do mercúrio em pescado	46
7 Conclusão.....	48
8 Referências	49

RESUMO

Dentre os poluentes aquáticos, os metais e metalóides se destacam, pois além de sua toxicidade, podem bioacumular em ecossistemas marinhos. As raias da família Gymnuridae, por serem animais costeiros e associados diretamente ao substrato, podem apresentar altas concentrações de metais e metalóides em seus tecidos. Além disso são consumidas no estado do Maranhão por populações vulneráveis e vendidas livremente, acarretando significativos riscos ecológicos e humanos. Esta dissertação tem como objetivo determinar as concentrações de metais e metalóides tóxicos e essenciais por espectrometria de plasma indutivamente acoplado e da metaloproteína metalotioneína por espectrofotometria UV-Visível em raias da espécie *Gymnura cf. micrura* coletadas em quatro áreas do Estado do Maranhão. Todos os parâmetros foram estatisticamente correlacionados para avaliar a via de destoxificação de metalotioneína e potenciais efeitos protetivos de elementos essenciais contra elementos tóxicos. Foram também realizados cálculos de avaliação de risco de consumo da carne da espécie estudada para a população humana. Não houve correlação entre os elementos determinados com a metalotioneína em músculo. As concentrações de As ($5,250 \pm 2,3872$), MeHg (90% do Hg total - $0,55 \pm 0,027$), Mn ($1,155 \pm 0,454$) e Pb ($0,025 \pm 0,0064$) mostraram-se acima de valores permitidos por diversos órgãos de fiscalização sanitária, indicando riscos quanto ao nível de contaminação no consumo desta espécie. Além disso, verificou-se risco para bebês, crianças, jovens e adultos, tanto do sexo feminino quanto do masculino com relação ao As. Assim, recomenda-se a proibição do consumo de *Gymnura cf. micrura*, a fim de evitar problemas de saúde para a população humana e a vista disso, utilizar desta como ferramenta indireta de conservação da Biodiversidade do Maranhão.

Palavras chaves: Elasmobranchii; Raia-borboleta; Toxicidade; biomarcador; avaliação de risco humano.

ABSTRACT

Metals and metalloids are noteworthy among aquatic pollutants as, in addition to their toxicity, they can bioaccumulate in marine ecosystems. Rays from the Gymnuridae family, being coastal animals and directly associated with the substrate, can present high metal and metalloid concentrations in their tissues. Furthermore, they are consumed in the state of Maranhão by vulnerable populations and sold freely, causing significant ecological and human risks. This dissertation aims to determine the concentrations of toxic and essential metals and metalloids by inductively coupled plasma spectrometry and of the metalloprotein metallothionein by UV-Visible spectrophotometry in stingrays of the species *Gymnura cf. micrura* collected in four areas of the state of Maranhão. All parameters were statistically correlated to evaluate the detoxification pathway of metallothionein and potential protective effects of essential elements against toxic elements. Calculations were also carried out to assess meat consumption risks of the studied species for the human population. No correlations between the determined elements with metallothionein in muscle were noted. The concentrations of As (5.250 ± 2.3872), MeHg (90% of total Hg - 0.55 ± 0.027), Mn (1.155 ± 0.454) and Pb (0.025 ± 0.0064) were above values allowed by various health inspection bodies, indicating risks regarding the contamination level in the consumption of this species. Furthermore, a risk for babies, children, young people, and adults, both female and male, in relation to As was observed. Therefore, the prohibition of the consumption of *Gymnura cf. micrura* is recommended, to avoid health problems for the human population and in view of this, use this as an indirect tool for conserving Maranhão's Biodiversity.

Keywords: Elasmobranchii; Smooth butterfly ray; Toxicity; biomarker; human risk assessment.

1. INTRODUÇÃO

Os Chondrichthyes são uma classe de peixes cartilaginosos com crescimento lento, com longos períodos de gestação e cuja maturidade é alcançada tardiamente e (CAILLET et al., 2005). Esta classe apresenta esqueleto cartilaginoso mineralizado superficialmente, crânio formado por uma única peça esquelética sem suturas, de cinco a sete pares de fendas branquiais, presença de apêndices copuladores denominados cláspers nos machos e pele revestida por dentículos dérmicos, conhecidos como escamas placóides (GOMES et al., 2010). A classe contém duas subclasses chamadas, Holocephalii, que engloba as quimeras e peixes elefante, e Elasmobranchii, composto por tubarões (grupo Selachii) e raias (grupo Batoidea). Os tubarões possuem corpo fusiforme e roliço, as nadadeiras peitorais destacam-se da cabeça, e suas fendas branquiais situam-se em posição lateral na cabeça, enquanto as raias possuem o corpo deprimido, suas nadadeiras articulam-se ao contorno da cabeça e a posição das fendas branquiais é ventral (STORER et al., 1991; WEIGMANN, 2016; LAST et al., 2016).

Tubarões e raias são animais principalmente marinhos, com a maior diversidade de indivíduos encontrada em zonas continentais e oceanos com águas tropicais ou quentes- temperadas. Ainda assim, algumas espécies apresentam tolerância a oscilações de salinidade, como o tubarão-cabeça-chata (*Carcharhinus leucas*) e o peixe-serra (*Pristis pristis*), que podem adentrar lagos tropicais ou em rios que possuem acesso aos oceanos, enquanto algumas espécies são encontradas somente em água doce, como as raias da família Potomotrygonidae (COMPAGNO, 2001; GOMES et. al., 2010; DE CARVALHO, 1996).

Estes animais desempenham um papel de grande relevância na estruturação dos ecossistemas marinhos, contribuindo para a manutenção da biodiversidade de ecossistemas aquáticos, e o declínio de suas populações pode ter consequências graves, afetando a composição de comunidades por meio de efeitos em cascata (PAINE, 1966; CORTES, 1999; STEVENS et. al 2000; MYERS et al. 2007; RANDHAWA et al. 2015).

1.1 Metais e metalóides

Os metais e metalóides são elementos químicos que apresentam características diferentes, sendo agrupados de forma distinta na tabela periódica. São elementos de ocorrência natural no meio ambiente e redistribuído entre diferentes compartimentos da biosfera por processos geológicos e biológicos como atividades vulcânicas, intemperismo

de rochas, transporte na atmosfera e no oceano, e absorção e incorporação em sistemas biológicos (GELSLEICHTER & WALKER, 2010). As maiores fontes de metais para ecossistemas aquáticos são os efluentes urbanos, queima de carvão vegetal, indústrias de beneficiamento de ferro e aço e depósitos de rejeitos industriais (NRIAGU & PACYNA, 1988). Devido às suas propriedades úteis, como a alta condutividade elétrica, térmica, maleabilidade e resistência, muitos metais e metalóides são utilizados para aplicações humanas e tornam-se poluentes ambientais, aumentando sua concentração na atmosfera, solo e/ou habitats aquáticos, sendo capazes de afetar a funcionalidade de ecossistemas e a saúde humana (TERCIER-WAEBER & TAILLERFERT, 2008; PEREIRA et al., 2008).

Estes poluentes são categorizados em dois grandes grupos, essenciais, como cobre (Cu), ferro (Fe), selênio (Se), e zinco (Zn), que são necessários para o crescimento e desenvolvimento de diversos organismos, mas que podem se tornar tóxicos quando em concentrações muito altas, e os não essenciais, como o arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), que não são necessários para a homeostasia, sendo tóxicos mesmo em concentrações muito baixas (EDELSTEIN & BEN-HUR, 2018).

A toxicidade dos metais e metalóides, porém, depende da sua forma química e quantidade absorvida, visto que até os elementos essenciais são tóxicos quando absorvidos acima dos limites toleráveis para o funcionamento normal de organismos vivos (BAIRD, 2002). Além disso, a biodisponibilidade de um determinado metal no meio é dependente da salinidade, pH, estado de oxirredução, presença de microrganismos e de compostos orgânicos no meio aos quais os metais podem se ligar como sulfetos, hidróxidos, carbonatos, compostos orgânicos como ácidos fúlvicos e húmico, assim como areia, argila e até mesmo outros contaminantes (MACHADO et al., 2016).

O Pb é um elemento abundante na crosta terrestre (VALKO et al, 2005). A sua forma mais frequente é o composto inorgânico conhecido como galena ou sulfeto de chumbo (MAZOTO et al., 2014), que pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação Pb^0 , Pb^{+2} , Pb^{+4} , entretanto a forma Pb^{+2} representa a maior causa dos problemas biológicos (CHEN, 1999). Devido às numerosas utilizações em processos industriais, o Pb representa um dos contaminantes mais comuns no ambiente. Entretanto este metal não desempenha nenhuma função fisiológica conhecida no organismo de animais e humanos e é um metal tóxico acumulativo (MOREIRA & MOREIRA, 2004). Os teores de Pb encontrados em solo encontram-se no intervalo de 10 – 70 mg kg⁻¹ (NORDBERG et al., 2009). Considera-se que a concentração natural de Pb encontradas

em águas superficiais é de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ (AZEVEDO et al., 2003). O Pb é aplicado em grande parte na fabricação de baterias, fabricação de armas, composição de tintas, impressão, revestimento de cabos, construção civil e dispositivos para proteger radiografias (ATSDR, 2007). Na indústria, a maior utilização do Pb ainda se dá por meio da produção de baterias chumbo-ácidas (ALEXANDRINO, 2014).

A exposição de Pb no ambiente natural e profissional continua sendo um problema de saúde pública grave (WHO, 1995). O Pb quando entra em contato com o organismo não sofre metabolização, sendo complexado por macromoléculas (ATSDR, 2007). As vias mais comuns são inalação de forma ocupacional e a ingestão, com somente as formas orgânicas absorvidas através da via cutânea (ATSDR, 2007). Os efeitos deste metal ocorrem principalmente nos sistemas hematológicos, nervoso central e renal, relacionado a retardos mentais e a distúrbios do sistema reprodutor humano (DEMAYO et al., 1979). Os grupos mais suscetíveis à intoxicação pelo Pb são as crianças e fetos (MOURA, 1996), devido a alta sensibilidade do seu sistema nervoso central, ainda em desenvolvimento (HUTCHINSON & MEEMA, 1987). Alguns estudos indicam que crianças com baixos níveis de cálcio e fósforo apresentam níveis de Pb no sangue mais elevados que populações de referência, com forte correlação entre a deficiência de ferro e zinco e elevados níveis de Pb no sangue (BARTON et al., 1978). Mulheres que amamentam apresentam menores níveis de Pb no sangue, possivelmente como resultado da liberação de Pb dos ossos durante a lactação (MULDOON et al., 1994). Maiores níveis de cálcio ingerido parecem reduzir a absorção intestinal do Pb, levando a presença de menores níveis de chumbo no sangue (MULDOON et al., 1994).

O Cd é um elemento natural, normalmente associado a outros metais (ACOSTA et al., 2016). Apesar da redução significativa da sua exposição ao redor do mundo nos últimos anos, as quantidades deste metal no ambiente ainda são preocupantes (RUBIO et al., 2006). Este metal é geralmente encontrado em associação com zinco (Zn), Pb) cobre (Cu) e minérios onde Cd é recuperado como um subproduto inalterado, sobretudo a partir de minérios contendo Zn (PNUMA, 2010). O íon Cd^{2+} é bioacumulativo e persiste no ambiente, principalmente em águas subterrâneas e solos, levando a sua bioacumulação na biota (BRIGDEN et al., 2000), sendo capaz de causar disfunção em diversos grupos taxonômicos (JUNIOR et al., 2002). Existe uma grande variabilidade nas concentrações de Cd em corpos d'água (ATSDR, 2012). Os valores em mar aberto variam entre $0,01$ e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, com variações maiores em águas profundas devido à captação deste metal por

organismos vivos, variando de $<5 \text{ ng mL}^{-1}$ a $5\text{-}20 \text{ ng mL}^{-1}$, até valores tão altos quanto 110 ng mL^{-1} (ATSDR, 2012). Alguns estudos reportam valores tão altos quanto 1 mg L^{-1} ou ainda maiores em águas provenientes de locais com depósito de minerais (ATSDR, 2012). As principais fontes de contaminação das águas por Cd são a mineração de metais não ferrosos, corrosão em soldas de juntas de tubo de Zn galvanizados, manufatura de fertilizantes fosfatados, fundições de minério não ferroso, extração de rochas fosfatadas e acidificação dos solos e lagos (AZEVEDO et al., 2003).

As implicações para a saúde humana são agravadas pela relativa incapacidade dos seres humanos de excretar Cd, afetando principalmente as funções renais (ALFVEN et al., 2002). A exposição via oral pode causar irritações no epitélio gastrointestinal, provocando náuseas, vômitos, salivação e dores abdominais (BRIGDEN et al., 2000). Embora a intoxicação aguda por Cd seja, relativamente rara, a intoxicação crônica ocorre com frequência em indústrias de manipulação de matérias contendo Cd, levando a altos níveis de contaminação do meio ambiente por Cd (NORBERG et al., 2009). A exposição prolongada a este metal em baixas doses têm sido associada perda de capacidade de reabsorção de nutrientes como o Zn e Cu (SATURG et al., 2010). Enfisema e carcinogenicidade também podem ocorrer quando fumaça contendo Cd é inalada (VALVERDE et al., 2001). Este elemento também acumula no corpo com o passar do tempo uma vez, levando ao aumento de sua concentração em indivíduos adultos (SATURG et al., 2003).

O As é um elemento natural, amplamente distribuído, presente em mais de 200 minerais, encontrado principalmente na forma natural de sulfeto (SOUZA, 2007). Estudos indicam altos níveis de contaminação por água contaminada com este metalóide em Bangladesh (CHOUDHURY et al., 2000), na Índia (RAHAMAN et al., 2021), em Myanmar, Camboja, Nepal, Vietnã (BERG et al., 2001) e na Bengala Ocidental (RAHAMAN et al., 2021). Este elemento é tóxico em sua forma tri e pentavalente, afetando humanos através de seu consumo ou inalação, sendo correlacionados com carcinomas dermais e angiosarcomas hepáticos em humanos (ROSSMAN & WAALKES, 2003) e câncer de pulmão, linfoma e leucemias (JOKUKOWSKI et al., 1998), respectivamente.

O cobalto (Co) é um elemento essencial em humanos para formação da vitamina B12, entretanto em níveis exacerbadas pode reduzir a atividade da tireoide e se tornar tóxico a animais aquáticos e terrestres (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1989). Seu

excesso diminui a ação do ferro (SFREDO & DE OLIVEIRA, 2010). Este metal ocorre em minerais como cobalita (SARGENTELLI & FERREIRA, 2010), sendo o elemento mais abundante em rochas ígneas básicas, com habilidade em interagir com componentes minerais e orgânicos do solo, podendo ocorrer nas formas cuprosa (Cu^{+2}) e cúprica (Cu^{+3}) e na forma metálica em alguns minérios, sendo a divalente mais importante (LOPES, et al., 2003). Na crosta terrestre é encontrado em abundância natural em aproximadamente 60 mg kg^{-1} , com níveis em águas marinhas de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$ (FLEMMING & TREVORS, 1989). As fontes naturais deste elemento compreendem a deposição atmosférica e a denudação física e química de solos, enquanto as fontes antrópicas incluem efluentes industriais, domésticos, escoamento superficial urbano e a disposição inadequada de rejeitos sólidos (LACERDA, 2006), além de atividades agropecuárias devido ao uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo cobre em sua composição (GHUNTHER, 1998). O Cu é um elemento traço essencial para inúmeras funções biológicas, como no metabolismo energético, homeostase do ferro e mecanismos de proteção antioxidante como componente de diversas enzimas (SPEICH et al., 2001). O déficit deste metal no organismo pode resultar em anemia, caracterizada como microcítica e hipocrômica, ou o acúmulo de ferro no fígado e no baço (EVANS & ABRAHAM, 1973). Os valores de cobre encontram-se elevados em indivíduos com doença arterial periférica comparado com indivíduos normais (VYDEN et al., 1975). O metabolismo do cobre envolve a existência de doenças hereditárias, como a doença de Wilson, caracterizada por cirrose hepática progressiva ou crônica ou por disfunção lenticular dos núcleos cerebrais (SCHEINBERG, 1956), e a Síndrome de Menkes onde ocorre a absorção irregular deste metal, afetando o sistema nervoso central, compreendendo uma doença progressiva e degenerativa (WAI-YEE et al., 1978).

O selênio (Se) é disposto de forma natural no ambiente através da liberação de fontes geológicas (HAMILTON, 2004) e antropogênicas, como as indústrias de refino e produtoras de vidro e de fertilizantes, dentre outros (EILER, 1996). É um metalóide de grande importância fisiológica e ecotoxicológica, uma vez que é um micronutriente essencial para a maioria dos organismos (SEIXAS, 2007). É necessário para o crescimento e desenvolvimento normal do organismo em níveis traço, e em concentrações moderadas pode ser armazenado e mantém funções homeostáticas, porém em concentrações elevadas pode resultar em efeitos tóxicos (HAMILTON, 2004). Além disso, este elemento desempenha a função protetora contra a ação tóxica de certos metais

como mercúrio (Hg), Cd e Pb e metaloides como arsênio (As), realizando, por exemplo, a demetilação do metilmercúrio (MeHg) por meio da formação de seleneto mercúrio (HgSe) (WAGEMANN et al., 2000). Sua deficiência no organismo pode ocasionar a doença de Keshan, uma doença cardiovascular que afeta principalmente crianças e mulheres jovens (CHEN et al., 1980).

O Zn é um micronutriente essencial e sua forma natural de entrada no substrato é através do intemperismo físico ou químico da rocha matriz de solos, estando em forma orgânica ou inorgânica disponível principalmente como Zn^{2+} (SANTOS, 2005). Este micronutriente atua em funções estruturais, catalisadoras e reguladoras (STEFANIDOU, 2006) mas em altas concentrações pode se tornar tóxico (FELLEMBERGER, 1980). A inalação e a ingestão são as principais vias de absorção e a intoxicação aguda e subaguda por Zn podem ocasionar vômitos, febre, calafrio, traqueobronquite e pneumonia, enquanto a intoxicação crônica causada por inalação resulta em fibrose pulmonar (ALMEIDA-NETO, 2003).

O Fe é um elemento essencial para o crescimento e sobrevivências de inúmeros organismos (VALKO et al., 2005), envolvido em processos metabólicos como transporte de elétrons, transporte de oxigênio e síntese de DNA e atuando como cofator de proteínas (SALVADOR et al., 2011). O ferro é encontrado naturalmente em processos químicos, hidrotérmicos, sedimentação e o desgaste de rochas pela ação do intemperismo, compreendendo os principais mecanismos que formam depósitos deste elemento. De forma antrópica a mineração, soldagem, efluentes de esgoto e fertilizantes são as principais fontes de Zn (LIMA & PEDROZO, 2001). Em índices elevados o Fe pode ocasionar a oxidação de moléculas de DNA, peroxidação lipídica e a desnaturação de proteínas (VALKO et al., 2005). Quando diluído em água, este elemento pode gerar a formação de flocos de Fe nas brânquias dos peixes, seguido de obstrução, acarretando transtornos respiratórios (BURY et al., 2003)

O manganês (Mn) é essencial para os seres humanos e animais e desempenha um fator relevante no funcionamento do sistema nervoso, mineralização dos ossos, metabolismo e regulamento energético e de proteínas (SANTAMARIA, 2008). Este elemento é encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metaformórficas (GARCIA, 1999). Através da contaminação hídrica são observados efeitos adversos à saúde humana como desregulamento da função tireóidea e retardo no desenvolvimento embrionário de espécies aquáticas expostas (TYLER et al., 2008). Além disso, em excesso pode

ocasionar distúrbios neurológicos (JING et al., 2015).

O Cu é o elemento mais abundante nas rochas ígneas básicas, é um cátion muito versátil e possui grande habilidade em interagir com os componentes minerais e orgânicos do solo e pode ocorrer nas formas cuprosa (Cu^{+2}) e cúprica (Cu^{+3}) e na forma metálica em alguns minérios, sendo a divalente mais importante (LOPES, et al., 2003). Na crosta terrestre é encontrado em abundância natural de aproximadamente 60 mg/kg e sua concentração em águas marinhas é de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$ (FLEMMING & TREVORS, 1989). As fontes naturais do ecossistema são a deposição atmosférica e a denudação física e química de solos, já as fontes antropicas são efluentes industriais, domésticos, escoamento superficial urbano e a disposição inadequada de rejeitos sólidos (LACERDA, 2006). As atividades agropecuárias também influenciam no ecossistema aquático e os metais oriundos destas, provêm de uso de fertilizantes, agrotóxicos que possuem cobre em sua composição tal como princípios ativos ou impurezas (GHUNTHER, 1998). O cobre é um elemento traço essencial para inúmeras funções biológicas, como no metabolismo energético, homeostase do ferro e mecanismos de proteção antioxidante como componente de diversas enzimas (SPEICH et al., 2001). Caso haja o déficit deste metal no organismo, pode resultar em anemia, caracterizada como microcítica e hipocrômica, ainda assim o ferro diretamente relacionado a anemia, na ausência do cobre não é utilizado e acumula-se no fígado e no baço (EVANS & ABRAHAM, 1973). Os valores de cobre encontram-se elevados em indivíduos com doença arterial periférica comparado com indivíduos normais (VYDEN, et al., 1975). O metabolismo do cobre envolve a existência de doenças hereditárias, como a doença de Wilson que é caracterizada por cirrose hepática progressiva ou crônica ou por disfunção lenticular dos núcleos cerebrais (SCHEINBERG, 1956). Além desta, a Síndrome de Menkes também relacionada ao cobre, denota uma absorção irregular deste metal que afeta o sistema nervoso central, sendo progressiva e degenerativa (WAI-YEE et al., 1978).

1.2 Metalotioneína

As metalotioneínas (MTs) são uma classe de proteínas citosólicas de baixo peso molecular, com peso molecular de 6 – 7 kDa e estrutura molecular composta por uma única cadeia de aminoácidos dos quais vinte são cisteínas (NORDBERG, 1998). Estas cisteínas estão envolvidas na coordenação de metais (ROESIJADI et al., 1996).

As MT apresentam preservação estrutural e podem ser encontradas em diferentes

espécies de bactérias, fungos, animais (HAQ et al., 2003). A regulação de biossíntese da MT realiza a homeostase entre íons metálicos essenciais e não essenciais por processo de quelatação (FILIPOVIC & RASPOR, 2003). Assim, estas proteínas apresentam funções protetoras sobre proteínas e processos enzimáticos (OLSVIK et al., 2001), envolvidas na regulação e metabolismo de metais essenciais e destoxificação de metais tóxicos (CHAN, 1994), estando também relacionadas à proteção tecidual contra estresse oxidativo (KNAPEN et al., 2007). As MT possuem afinidades diferentes a diferentes metais de transição, por exemplo com maior afinidade pelo Cu, seguido pelo Cd e Zn (MILES et al., 2000).

As concentrações desta proteína são maiores em tecidos relacionados à captação, acúmulo, e excreção como fígado, rins, brânquias e intestino, entretanto suas concentrações podem variar de acordo com a espécie, condições reprodutivas, dieta alimentar e idade do organismo (FILIPOVIC & RASPOR, 2003).

1.3 Atividades econômicas e consumo do pescado

Historicamente as atividades econômicas globais concentram-se em zonas costeiras, que englobam praias, restingas, recifes de corais, dunas, costões rochosos, estuários e manguezais (GERLING, 2016). Estas incluem áreas de atividade petrolífera, pesqueira, extração mineral e vegetal, turismo, dentre outros (CASTELLO et al., 2015). O impacto destas ações antrópicas levou a amplificação e celeridade do declínio e extinção de diversas espécies, necessitando a conservação de diversos ecossistemas (FANIN et al., 2018).

O crescimento e o desenvolvimento tecnológico das populações humanas levaram à valorização de atividades pesqueiras, socialmente e economicamente, diversificando a pesca termos de práticas, força de trabalho e equipamentos de captura, ampliando sua atuação. A pesca de subsistência é a base de numerosas comunidades tradicionais litorâneas e estuarinas, realizada para obtenção e consumo direto do alimento, eventualmente com troca ou comércio em áreas restritas realizadas com métodos básicos. Já a pesca comercial visa o lucro e geração de renda, compreendendo uma atividade diversa que envolve escalas econômicas, potenciais produtivos, realidades culturais e impactos ambientais. A partir desta são reconhecidos dois estratos de pesca comercial, a pequena escala e a larga escala. A primeira utiliza métodos de pesca com baixo poder de captura, como pequenas redes, linhas de mão e coletas manuais, dentre outros. Os

pescadores desta categoria, operam em áreas costeiras, suas capturas são descarregadas em locais de baixa infraestrutura e suprem o comércio local de produtos *in natura*. Já a pesca de larga escala utiliza embarcações de maior porte com elevada capacidade de deslocamento, sistemas de conservação de pescado, e os seus produtos, pelo seu maior processamento são direcionados ao mercado regional, nacional e internacional (CASTELLO et al., 2015).

As atividades pesqueiras, em geral, visam determinadas espécies específicas, porém podem vir a capturar espécies não-alvo, as quais são caracterizadas como “fauna acompanhante” (LOPES, 1996). Isto é muito comum com relação a espécies de peixes cartilaginosos como tubarões e raias. Entretanto, dados sobre desembarque pesqueiro para este grupo são escassos e inúmeras espécies de peixes cartilaginosos encontram-se ameaçadas devido a certas características deste grupo, como crescimento lento, baixa fecundidade e baixa mortalidade natural (STEVENS et al., 2000).

A pesca de peixes cartilaginosos ocorre frequentemente em várias formas de pescaria como arrasto de fundo, nos espinhéis e nas redes de emalhe seja como fauna acompanhante ou de modo intencional. A pesca para obtenção de sua carne, que apresenta elevado valor nutritivo e alto teor proteico, além de ausência de espinhos, e o aproveitamento de seus subprodutos contribuem significativamente para a sua comercialização. Pode-se citar especificamente o comércio de barbatanas de tubarões, os quais são consumidos na Ásia como sopas de elevado valor econômico e a busca pelo fígado desses animais, em especial os de profundidade, utilizados na culinária e como lubrificantes de maquinaria delicada e como fonte de vitamina A (ANDRADE & BOAS, 2012; KIRCHHEIM et al., 2013). Os tubarões e raias menores são preferidos para o consumo em muitos mercados, devido a sua baixa concentração de ureia e contaminantes, que são mais altos em animais maiores (FORRESTER, KETCHEN, WONG, 1972).

Devido a certas características de vida já supracitadas, como longevidade e crescimento lento, perdas significativas na população de elasmobrânquios vêm sendo registradas, principalmente pela sobrepesca, seguidos de destruição de habitat e poluição química (TUROCZY et al., 2000). Muitas raias em particular vivem diretamente associadas ao substrato, um depósito final de muitos contaminantes, aumentando mais ainda esta vulnerabilidade (DEL RAMO et.al., 1993; SOTO E MARIGÓMEZ, 1995).

A presença de poluentes em ambientes marinhos resulta em um grau considerável de risco, tanto ecológico como para a saúde humana, devido ao consumo de

pescado (BURGUER & GOCHFELD, 2005). Entre as substâncias poluentes de grande preocupação no ambiente marinho, atualmente destacam-se alguns poluentes orgânicos persistentes, como as bifenilas policloradas, os agrotóxicos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e, principalmente, os metais e metaloides (FREMY & BORDET, 2002).

1.4 Metais e metaloides no meio aquático e sua toxicidade em elasmobrânquios

Os metais e metaloides podem ser encontrados no ambiente marinho devido a diversas atividades antrópicas (VAN DEL et al., 2011), como efluentes industriais e descarte irregular de resíduos, dentre outros. Estes podem acumular em sedimentos e organismos aquáticos, potencialmente sofrendo processos de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica (PANDEY & MANDHURI, 2014), com animais topos de cadeia apresentando concentrações mais elevadas que níveis tróficos inferiores (STRID et al., 2007).

A bioacumulação é o resultado líquido de todos os processos de absorção e adsorção de contaminantes, como absorção respiratória e dietética, difusão passiva, metabolismo, transferência para a prole e crescimento (BORGA, 2013) tornando esta como consequência da biomagnificação que é definida como a transferência de poluentes pelos alimentos para um determinado organismo resultando em alta concentração em comparação com a fonte (MANN et al., 2011).

A transferência quantitativa de metais e metalóides durante a gestação de raias e que algumas das proles já possuíam quantidade suficiente desses elementos para serem abortadas ou terem seu desenvolvimento em vida prejudicado (GELSLEICHTER (2006). A transferência materna de contaminantes também constitui com um fator contribuição para a variabilidade intra e interespecífica nas concentrações de contaminantes ao longo do ciclo de vida de elasmobrânquios (LYONS et al., 2019). Além disso, metais presentes nas gônadas de elasmobrânquios e demais peixes podem prejudicar significativamente sua reprodução, desde a diminuição da secreção de hormônios estrogênicos e androgênicos (EBRAHIMI & TAHERIANFARD) à mobilidade do espermatozoide (POPEK et al., 2006), levando a reduções populacionais principalmente em espécies consideradas K estrategistas (ISLAM & TANAKA, 2004)

1.5 Família Gymnuridae

Dentre as raias da ordem Myliobatiformes, a família Gymnuridae é representada por um único gênero, *Gymnura* (Van Hasselt, 1823) (o gênero *Aetoplatea* foi sinonimizado a *Gymnura*), com cerca de 13 espécies válidas: *Gymnura altavela* (Linnaeus, 1758), *Gymnura micrura* (Block & Schneider, 1801), *Gymnura poelcilura* (Shaw, 1804), *Gymnura tentaculata* (Muller & Herile, 1841), *Gymnura hirundo* (Lowe, 1843), *Gymnura japonica* (Temminck & Schlegel, 1850), *Gymnura zonura* (Bleeker, 1852), *Gymnura marmorata* (Cooper, 1864), *Gymnura crebipuncta* (Peters, 1869), *Gymnura australis* (Ramsay & Ogilby, 1886), *Gymnura natalensis* (Gilchrist & Thompson, 1911), *Gymnura lessae* (Yokota & De Carvalho, 2017) e *Gymnura sereti* (Yokota & Carvalho, 2017). Dentre estas inúmeros táxons foram sinonizados com as espécies existentes (WEIGMANN, 2016; YOKOTA & CARVALHO, 2017).

A sua classificação taxônomica é descrita da seguinte forma:

FILO: Chordata

SUBFILO: Vertebrata

CLASSE: Chondrichthyes

SUBCLASSE: Elasmobranchii

ORDEM: Myliobatiformes

FAMÍLIA: Gymnuridae

(FOWLER, 1934)

A família Gymnuridae é representada por dois gêneros, que são separados em função da presença ou não de nadadeira dorsal na base da cauda sendo estas: *Gymnura* (VAN HASSELT, 1823) representada pela ausência da nadadeira e *Aetoplatea* (VALENCIENNES, 1841) pela presença destas. Estes animais são comumente chamados de raias-borboleta.

Esta família é caracterizada pelo corpo achatado dorso-ventralmente, nadadeiras peitorais largas e contínuas com a cabeça, focinho curto, obtuso, arredondado e sem cartilagem rostral. Os olhos são dorsolaterais na cabeça, seguidos pelos espiráculos que podem variar apresentando uma estrutura tentacular na margem posterior interna. A boca é transversa e levemente arqueada sem papilas em seu assoalho. A cauda geralmente apresenta dobras ou extensões cutâneas nas regiões dorsal e ventral e algumas espécies podem apresentar espinhos e nadadeira dorsal. A pele no geral é lisa, entretanto espécies

podem apresentar tubérculos dorsais. Quanto a coloração, indivíduos podem apresentar par de grandes manchas pelo corpo e ventre claro, esbranquiçado, bronze ou amarelado, a cauda normalmente apresenta linhas escuras (BIGELOW, 1953; COMPAGNO & LAST, 1999; MACEACHRAN & CARVALHO, 2002; JACOBSEN & BENNETT, 2009).

As raias borboleta são cosmopolitas, marinhas vivem em águas tropicais e temperadas que normalmente são encontradas em substrato arenoso ou lamoso, em águas rasas costeiras, incluindo estuários e desembocaduras de rios, sendo capturadas frequentemente pela pesca artesanal como *bycatch* (COMPAGNO & LAST, 1999). Embora as grandes pescarias não tenham como alvo estes organismos, eles são frequentemente capturados como captura acessória por diferentes artes de pesca (VOOREN et al., 2007; OLIVER et al., 2015).

A espécie *G. micrura*, descrita no Suriname, é registrada da região norte até o sudeste brasileiro, da Costa dos Estados Unidos até a Guiana Francesa, (BIGELOW, 1953), na África Ocidental (BIANCHI, 1986).

2. JUSTIFICATIVA

As raias da família Gymnuridae, por serem animais costeiros e associados diretamente ao substrato, podem apresentar altas concentrações de metais e metaloides em seus tecidos. Por serem altamente consumidas na região do Maranhão por populações vulneráveis como pescadores e vendidas livremente em mercados de peixe, podem acarretar significativos riscos ecológicos e humanos. Assim, torna-se importante determinar as concentrações de metais e metaloides nesta espécie, avaliar a eficiência da rota de destoxificação de metalotioneína e realizar cálculos de risco à saúde humana para orientação de decisões regulamentares destinadas a reduzir os níveis de exposição a agentes tóxicos para proteger a saúde pública, além de atuar como ferramenta indireta de conservação deste grupo.

3. HIPÓTESE

Raias Gymnuridae, por serem animais costeiros e associados diretamente ao substrato, podem apresentar altas concentrações de metais e metaloides em seus tecidos, podendo levar a riscos humanos devido ao seu consumo.

4. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Determinar as concentrações de metais e metalóides tóxicos e essenciais em raia *Gymnura micrura* coletadas em Mamuna, Tutoia, Icatu e Cururupu, no estado do Maranhão.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar as concentrações de metalotioneína em raia *Gymnura micrura* através de espectrofotometria UV-Visível;
- Determinar as concentrações metais e metaloides tóxicos e metais essenciais em raia *Gymnura micrura* através da técnica de espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado;
- Correlacionar estatisticamente os metais e metaloides com as concentrações de metalotioneína para avaliação da rota bioquímica de destoxificação;
- Comparar as concentrações de metais e metaloides com níveis máximos permissíveis estabelecidos por órgãos de legislação nacionais e internacionais;
- Correlacionar estatisticamente os metais e metaloides determinados entre si para avaliação de potenciais efeitos protetivos de elementos essenciais contra elementos tóxicos.
- Realizar cálculos de risco humano devido ao consumo de raia *Gymnura micrura*.

5. METODOLOGIA

3.3 Área de estudo

O Estado do Maranhão possui área territorial de 329.651.496 km², com densidade demográfica de 20,55 hab. km² (IBGE, 2022). As raias *Gymnura* cf. *micrura* foram coletadas em quatro áreas do litoral do Estado do Maranhão, localizadas na região nordeste do Brasil, Ilha do Peru, Mamuna, Icatu e Tutóia (Figura 1).

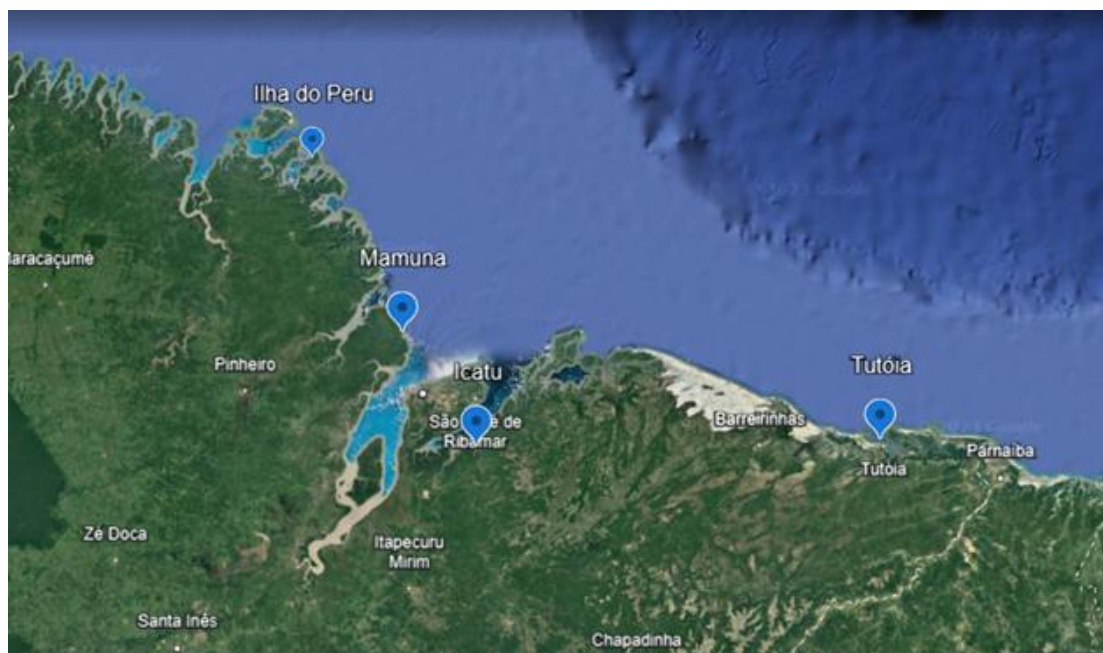


Figura 1. Figura representativa das áreas de coleta. Fonte: Google Earth.

3.4 Coleta dos animais

As coletas dos exemplares e do material biológico foram autorizadas pela licença IBAMA-SISBIO No 58240-2.

Os espécimes de *G. micrura* foram capturados pela pesca artesanal de camarões entre os anos de 2022 e 2023 utilizando diferenciados apetrechos de pesca regionais tais como: rede de arrasto, redinha, caçoeira, muruada e zangaria. Os animais foram descartados pelos pescadores como fauna acompanhante e coletados pelos pesquisadores para sua quantificação e identificação. O material foi mantido em gelo até seu transporte para o laboratório, onde foi congelado para posterior análise. A identificação foi realizada por consulta de bibliografia especializada (YOKOTA et al., 2016; YOKOTA et al., 2017), medidos por paquímetro segundo Yokota et al. (2017), sexados e pesados utilizando uma balança digital. Amostras de tecido muscular (~1 g) foram retiradas e acondicionadas em

microtubos de polipropileno do tipo Eppendorf e congeladas. As amostras foram posteriormente acondicionadas em caixa térmica e transportadas por transporte aéreo para a Fundação Oswaldo Cruz, no Rio de Janeiro.

3.5 Processamento das amostras

3.5.1 Extração de metalotioneína (MT)

O preparo de amostras para posterior determinação de MT seguiu Erk et al. (2002). Em torno de 50 mg dos tecidos foram acondicionados em microtubos de polipropileno tipo eppendorf com capacidade para 2 mL. Em seguida, cada amostra foi homogeneizada com tampão Tris a pH 8,6 acrescido de agentes anti-proteolíticos fenil-metil-sulfonil-fluoreto e β -mercaptoetanol, que evitam a degradação da amostra e oxidação da MT. Logo após a homogeneização as amostras foram centrifugadas a 20.000 x g por 60 minutos a 4°C. Os sobrenadantes resultantes desta centrifugação foram separados dos seus precipitados e aquecidos em termobloco a 70°C por 10 minutos. As MT são termoestáveis, assim, o aquecimento elimina outras proteínas indesejadas. Os sobrenadantes após o aquecimento foram centrifugados novamente a 20.000 x g por 30 minutos a 4°C e posteriormente transferidos para novos microtubos identificados.

3.5.2 Quantificação de metalotioneína (MT)

A quantificação nos níveis de metalotioneína no tecido muscular de *G. micrura* no presente estudo foi realizada através da aplicação do protocolo de análise descrito por Ellman et al. (1959). As alíquotas de cada amostra e de cada um dos pontos da curva analítica foram misturadas com EDTA 4 mmol⁻¹ contendo HCl concentrado e posteriormente misturadas com EDTA em e DTNB a 0,43 μ mol L⁻¹ e NaCl 2 mol L⁻¹ e DNTB. Os tubos foram então condicionados em ambiente escuro por 30 minutos e a leitura das amostras foi feita a 412 nm em espectrofotômetro UV-Visível. A curva analítica foi preparada utilizando glutathiona reduzida (GSH) como padrão externo, devido a uma relação estequiométrica de 1:20 de GSH:MT.

3.5.3 Determinação de metais e metalóides

Aproximadamente 100 mg de cada amostra foram pesados em tubos de polipropileno tipo Falcon com capacidade de 15 mL. As amostras foram misturadas a 1,0 mL de ácido nítrico bidestilado concentrado (Vetec, Rio de Janeiro) e deixadas em repouso nos tubos fechados por 12 horas à temperatura ambiente. No dia seguinte, as digestões ácidas foram completadas aquecendo as amostras a 100 °C por aproximadamente 4 horas nos recipientes fechados. As amostras foram então diluídas com água ultrapura (resistividade > 18,0 MΩ cm) para 10 mL. Os metais e metalóides foram determinados por meio de calibração externa multielementar, por diluições apropriadas de uma solução padrão mista (Merck IV). As determinações em quintuplicata foram feitas em um ICP-MS NexIon 300x (Perkin-Elmer Sciex, Norwalk, CT, EUA), utilizando Rh como padrão interno a 20 mg L⁻¹.

Os limites de detecção e quantificação (LOD e LOQ, respectivamente) para cada elemento foram calculados usando as equações 3Sb/m e 10Sb/m, onde Sb é o desvio padrão de 10 medidas em branco e “m” é o coeficiente angular da curva analítica (Eurachem, 2014). A precisão do método foi verificada com análises de brancos de amostra e pela análise paralela de material de referência certificado de tecido de mexilhões (BCR 668) e de peixe (DORM-5), em triplicata.

3.6 Análises de risco de consumo humano de raias *G. micrura*

3.6.1 Cálculos de ingestão diária e semanal

As agências de saúde nacionais e internacionais, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil e a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (*Food and Agriculture Organization*, FAO), tem como responsabilidade limitar níveis de contaminantes, incluindo os metais e metalóides, em alimentos, oferecendo uma margem segura de consumo para a população. O Codex Alimentarius é um programa conjunto da FAO e da Organização Mundial da Saúde (OMS), criado em 1963, com o objetivo de estabelecer normas internacionais na área de alimentos.

O valor médio de cada elemento determinado em músculo de raias *G. micrura* foi multiplicado pelo consumo médio diário e semanal de peixes da região, onde utilizou-se o valor de 24,38 g utilizado em locais com amplo consumo de peixes, como por exemplo, o estado do Rio de Janeiro (IBGE, 2021), e dividido pelos pesos corporais médios de

crianças, adolescentes e adultos brasileiros (UNIMED, 2021). Os resultados foram então comparados com os níveis toleráveis para cada elemento estipulados pela OMS. Especificamente para Hg, além do Hg total, os cálculos foram também realizados para metilmercúrio (MeHg), a fração tóxica deste elemento, correspondendo a 90% das concentrações de Hg total. Para As, foi calculada a fração inorgânica de Arsênio, que é a fração mais tóxica deste elemento, que geralmente varia entre 1 a 10 % das concentrações de As total em pescado.

3.6.2 Quociente de Perigo Alvo (THQ)

O Quociente de Perigo Alvo (*Target Hazard Quotient*, THQ) é calculado para estimar os riscos potenciais à saúde decorrentes da exposição a um determinado contaminante. É normalmente utilizado no contexto da avaliação de efeitos não cancerígenos para a saúde, tais como impactos adversos nos sistemas respiratório, nervoso ou reprodutivo, em vez de avaliação do risco de desenvolver câncer. Se o valor THQ for inferior a 1, é improvável que a exposição estimada ao contaminante cause efeitos adversos à saúde na população avaliada. No entanto, se o THQ exceder 1, indica que pode haver um risco potencial para a saúde associado à exposição ao contaminante (Wang et al., 2005). Os valores THQ são frequentemente utilizados em avaliações de risco para priorizar poluentes para investigação adicional ou para orientar ações regulatórias destinadas a reduzir os níveis de exposição para proteger a saúde humana e o meio ambiente. A equação utilizada para o cálculo é:

$$THQ = \frac{EFR \times Ed \times FIR \times C}{RfD \times BWa \times ATn} \times 10^{-3}$$

Onde:

EFR é a frequência de exposição ao elemento traço (dia ano⁻¹); Ed é a duração da exposição em anos equivalente a vida média de 76,3 anos para a população brasileira (IBGE 2000); FIR é a taxa de ingestão diária de alimentos em gramas por dia; C é a concentração de peso fresco do elemento no tipo de alimento em mg kg⁻¹; RfD é a dose oral de referência do elemento em µg dia⁻¹ de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 1993); Bwa é o peso corporal referência (kg) categorizado aqui em bebês, crianças, jovens e adultos de ambos os sexos; Atn é o tempo médio de exposição (365 dias por ano x DE) e 10⁻³ é a unidade do fator de conversão.

3.6.3 Risco Alvo de Câncer (TCR)

O Risco Alvo de Câncer (*Target Cancer Risk*, TCR) representa o nível de risco considerado aceitável para a exposição a um agente cancerígeno numa determinada população. É frequentemente expresso como a probabilidade de desenvolver câncer ao longo da vida devido à exposição a um determinado produto químico, normalmente medida em termos do risco excessivo de câncer por unidade de exposição. Se o valor do TCR exceder o valor de referência do risco de câncer (frequentemente expresso como 1 em 10.000 ou 1 em 1.000.000), isso sugere que a exposição estimada ao agente cancerígeno pode representar um risco de câncer inaceitável para a população que está sendo avaliada. Os valores TCR são utilizados em avaliações de risco para orientar decisões regulamentares destinadas a reduzir os níveis de exposição a agentes cancerígenos para proteger a saúde pública e minimizar os riscos de câncer no ambiente. A equação utilizada para o cálculo é:

$$THQ = \frac{EFR \times Ed \times FIR \times C \times CPS3}{Bwa \times ATC} \times 10^{-3}$$

Onde:

EFR é a frequência de exposição do As (dia ano⁻¹); Ed é a duração da exposição em anos equivalente a vida média de 76,3 anos para a população brasileira (IBGE 2000); FIR é a taxa de ingestão diária de alimentos em gramas por dia; C é a concentração de peso fresco do elemento no tipo de alimento em mg kg⁻¹; CPSO é o fator de inclinação do câncer oral para arsênico inorgânico de 1,5 (mg kg⁻¹) dia; Bwa é o peso corporal de referência (kg), categorizado aqui em bebês, crianças, jovens e adultos de ambos os sexos; Atc é o tempo médio de exposição ao carcinógeno [365 dias por ano x (70 anos - 2)]. e 10⁻³ é a unidade do fator de conversão

5.4.4. Benefício modificado do selênio para a saúde (HBVSe)

O benefício modificado do selênio para a saúde humana (*Modified Selenium Health Benefit Value*, HBVSe) foi calculado como $HBV_{Se} = ([Se-Hg]/Se) \times (Se + Hg)$. Valores negativos indicam nenhum efeito protetor do Se contra a toxicidade do Hg, e valores positivos indicam efeitos protetores (Ralston *et al.* 2016).

5.4.5 Análises estatísticas

A normalidade dos dados, tanto das medidas morfométricas das raías quanto a concentração de metalotioneína e de metais e metalóides foram primeiramente verificadas através do teste W de Shapiro-Wilk para escolher o tratamento estatístico adequado. Os dados foram verificados como não paramétricos e, assim, as análises foram realizadas através dos testes Kruskal-Wallis e Mann-Whitney.

As correlações entre as concentrações dos metais e metalóides nos diferentes tecidos entre si e também entre as concentrações de metalotioneína foram avaliadas pelo teste de Correlação de Spearman. As correlações foram estabelecidas como muito fracas se $0,00 < r < 0,19$; fracas se $0,20 < r < 0,39$; moderadas se $0,40 < r < 0,69$; fortes se $0,70 < r < 0,89$; e muito fortes se $0,90 < r < 1,00$ (BRYMAN & CRAMER, 2011). Os resultados das análises foram considerados significativos quando $p < 0,05$. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o software GraphPad Prism v.10.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.7 Dados morfométricos de raias *Gymnura cf. micrura*

Um total de quinze indivíduos foram coletados, sendo sete fêmeas e oito machos.

Os dados morfométricos individuais estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Dados morfométricos de *Gymnura cf. micrura* (N = 15); CT = comprimento total; CD = comprimento do disco; Peso (g). Dados de pesquisa (2019).

Código das amostras	Sexo	CT (cm)	CD (cm)	Peso (g)
GMF060423 - MAC 1	Fêmea	152	106	61,5
GMF060523 - MAC 8	Fêmea	588	144	94,6
GMF080323 - MAC 9	Fêmea	125	98	45
GMF070323 - MAC 13	Fêmea	141	104	49
GMF1080323 - MAC 18	Fêmea	136	181	45
GMF2080323 - MAC 11	Fêmea	141	199	49
GMM060223 - MAC 7	Macho	262	203	310,5
GMM2030323 - MAC 10	Macho	-	-	-
GMM080323 - MAC 12	Macho	144	111	54
GMM070323 - MAC 14	Macho	137	194	55
GMM1060223 - MAC 16	Macho	262	329	310,5
GMM1070323 - MAC 6	Macho	167	123	71
GMM2060223 - MAC 15	Macho	165	229	77
GMM3060223 - MAC 17	Macho	155	222	75,2

3.8 Concentrações de metalotioneína (MT)

Os resultados das concentrações de MT em amostras de tecido muscular de *Gymnura cf. micrura* estão apresentados individualmente na Tabela 2, expressos em $\mu\text{mol g}^{-1}$ peso úmido (p.u). Não houve diferença significativa entre as concentrações desta metaloproteína no músculo de machos e fêmeas.

TABELA 2. Quantificação de metalotioneína nos músculos de *Gymnura cf. micrura*. (n= 11). Os dados estão expressos em $\mu\text{mol g}^{-1}$ peso úmido. Dados de pesquisa (2019).

Código	Sexo	Concentrações de MT (μmol^{-1} peso úmido)
GMF060423 - MAC 1	Fêmea	0,097
GMF060523 - MAC 8	Fêmea	-
GMF080323 - MAC 9	Fêmea	0,017
GMF070323 - MAC 13	Fêmea	-
GMF1080323 - MAC 18	Fêmea 1	0,063
GMF2080323 - MAC 11	Fêmea 2	0,022
GMM060223 - MAC 7	Macho	0,117
GMM2030323 - MAC 10	Macho	0,142
GMM080323 - MAC 12	Macho	0,064
GMM070323 - MAC 14	Macho	0,03
GMM1060223 - MAC 16	Macho 1	0,011
GMM1070323 - MAC 6	Macho 1	-
GMM2060223 - MAC 15	Macho 2	0,105
GMM3060223 - MAC 17	Macho 3	0,05

6.3.1 Concentrações de metais e metaloides

As concentrações de metais e metaloides em amostras de tecido muscular de *Gymnura cf. micrura* estão apresentadas individualmente na Tabela 3, expressas em mg kg^{-1} de peso úmido. Os metais foram categorizados entre tóxicos e essenciais para facilitar a discussão.

TABELA 3. Dados de metais em de *Gymnura cf. micrura* (N = 15). Os dados estão expressos em mg kg^{-1} peso úmido. Dados de pesquisa (2019).

Codigo	Tóxicos						
	As	Ce	Cd	La	Gd	Hg	Nd
MAC 1	5,496	0,019	0,003	0,008	0,003	<0,035	0,041
MAC 8	8,986	0,016	0,003	0,008	0,002	0,046	0,035
MAC 9	2,879	0,009	0,011	0,004	0,001	0,037	0,05
MAC 13	5,733	0,019	0,009	0,008	0,002	0,039	0,058
MAC 18	4,661	<0,0011	0,003	<0,00056	<0,0004	<0,035	0,056
MAC 11	1,495	0,005	0,003	0,003	0,001	<0,035	0,055
MAC 7	2,925	<0,0011	<0,0027	<0,00056	<0,0004	<0,035	0,057
MAC 10	9,044	0,001	0,019	0,001	<0,0004	<0,035	0,054

MAC 12	3,36	0,003	0,005	0,002	0	<0,035	0,052
MAC 14	6,583	0,003	0,017	0,001	<0,0004	<0,035	0,052
MAC 16	6,684	0,031	0,084	0,012	0,003	0,109	0,035
MAC 6	3,667	0,006	0,008	0,002	0,001	0,058	0,059
MAC 15	3,878	0,012	0,043	0,006	0,001	0,04	0,049
MAC 17	8,109	0,002	0,009	0,001	<0,0004	<0,035	0,058
Média	5,25	0,011	0,017	0,005	0,002	0,055	0,051
Desvio padrão	2,387	0,00909	0,02298	0,004	0,001	0,02768	0,008

Código	Tóxicos						
	Ni	Pr	Pb	Rb	Ti	V	Y
MAC 1	0,171	0,002	0,027	0,559	9,996	0,256	0,005
MAC 8	0,107	0,002	0,022	1,378	13,617	0,352	0,004
MAC 9	0,144	0,001	0,02	0,667	6,972	0,232	0,002
MAC 13	0,158	0,002	0,035	0,504	10,968	0,307	0,003
MAC 18	0,069	<0,0003	<0,0058	0,362	5,051	0,138	<0,0005
MAC 11	0,078	0,001	0,019	0,546	10,482	0,201	0,001
MAC 7	0,082	<0,0003	0,02	0,386	3,895	0,1	<0,0005
MAC 10	0,089	<0,0003	0,025	0,62	6,944	0,211	<0,0005
MAC 12	0,093	0,001	0,027	0,579	8,284	0,234	0,001
MAC 14	0,104	<0,0003	0,036	0,535	6,282	0,225	0,001
MAC 16	0,249	0,004	0,017	0,723	6,807	0,284	0,008
MAC 6	0,107	0,001	0,035	0,341	10,743	0,111	0,001
MAC 15	0,183	0,001	0,025	1,061	9,775	0,287	0,004
MAC 17	0,073	<0,0003	0,024	0,651	6,203	0,236	0,001
Média	0,122	0,002	0,025	0,637	8,287	0,227	0,003
Desvio padrão	0,052	0,001	0,0064	0,279	2,709	0,072	0,002

Código	Essenciais					
	Co	Cu	Fe	Mn	Se	Zn
MAC 1	0,046	3,144	145,558	0,896	2,104	32,697
MAC 8	0,062	2,863	108,68	1,57	1,577	28,288
MAC 9	0,041	1,438	163,726	1,422	1,4	14,162
MAC 13	0,05	5,226	135,99	1,585	1,73	48,267
MAC 18	0,017	1,857	23,89	0,462	0,811	12,527
MAC 11	0,023	2,382	34,817	0,778	1,292	22,604
MAC 7	0,017	1,814	20,156	0,532	1,028	11,586
MAC 10	0,02	3,841	67,212	0,766	0,913	19,798
MAC 12	0,03	2,49	90,881	1,012	1,185	25,953
MAC 14	0,025	2,333	42,783	1,258	0,952	25,095
MAC 16	0,057	1,185	789,563	1,612	1,655	17,915
MAC 6	0,035	3,577	114,818	1,576	1,619	32,264
MAC 15	0,056	2,163	166,655	1,865	1,731	28,96

MAC 17	0,015	1,557	99,284	0,838	1,16	22,521
Média	0,035	2,562	143,144	1,155	1,368	24,474
Desvio padrão	0,017	1,098	192,645	0,454	0,381	9,684

A qualidade dos ecossistemas aquáticos ocupa um papel importante na manutenção dos recursos marinhos, especialmente em zonas de elevada diversidade, como as águas costeiras e estuarinas (LOTZE et al. 2006, WOODLAND et al. 2011). A poluição por metais está entre as formas mais graves de poluição marinha em todo o mundo, dada a sua elevada potencial toxicidade, persistência no ambiente e bioacumulação (MARCOTRIGIANO E STORELLI, 2003; ANSARI et al., 2004).

Elementos essenciais e não essenciais podem ser encontrados naturalmente no ambiente marinho devido a processos como vulcanismo, desgaseificação da crosta terrestre, fontes hidrotermais ou ressurgência costeira (CHESTER & JICKELLS, 2012). Além disso, as emissões provenientes de atividades antropogénicas, como a queima de combustíveis fósseis ou a utilização de produtos químicos na agricultura e na aquicultura (KOLAROVA & NAPIORKOWSKI, 2021; KONIECZKA et al., 2018), podem levar ao aumento das concentrações de elementos que podem causar toxicidade em organismos marinhos (KOLAROVA & NAPIORKOWSKI, 2021).

Os chondrictes podem ser bioindicadores e também biomonitores bem reconhecidos de mudanças ambientais abrangendo uma ampla gama de níveis tróficos. Dado seu alto nível trófico, longevidade e crescimento lento, os elasmobrânquios são particularmente mais suscetíveis ao acúmulo de altos níveis de contaminantes em seus tecidos (BRANCO et al., 2004; DOMI et al., 2005; STRID et al., 2007; TORRES et al., 2014) refletindo sentinela de grande potencial (SERRANO et al. 2000; TÜRKMEN et al., 2013). Peixes predadores como elasmobrânquios denotam frequentemente concentrações de Hg mais elevadas em comparação com outras espécies de peixes (WANG & WANG, 2019) e são potencialmente mais expostos devido a contaminantes por habitar habitats bentônicos onde as concentrações de Hg (LAMBORG et al., 2014) e sua biodisponibilidade (SIGNA et al., 2017) são geralmente maiores em comparação com a coluna de água adjacente. García-Hernández et al. (2007) identificaram valores médios de Hg (0,14 mg kg⁻¹) em tecido muscular de *Gymnura marmorata* do oceano Pacífico no México, enquanto *G. micrura* apresentou média de 0,176 mg kg⁻¹ para a costa do Ceará

(MOURA, 2007), o que evidencia a vulnerabilidade de raias do gênero *Gymnura* à contaminação por mercúrio de forma muito semelhante em áreas distintas.

6.4. Correlações estatísticas entre as concentrações de metais, metaloides e metalotioneína

Não foram detectadas correlações estatisticamente significativas entre os metais e a MT. Isto pode indicar que o fígado está destoxificando os metais de forma adequada em *Gymnura micrura*, levando a pouca deposição no músculo e consequente falta de associação estatística entre os metais e a MT neste órgão (INÁCIO 2006). Isto, porém, não impede que as concentrações que chegam ao músculo não sejam um risco a humanos, como verificado na seção anterior.

6.5. Correlações estatísticas entre pares de elementos essenciais, tóxicos, tóxicos e essenciais.

As correlações observadas entre pares de elementos essenciais e tóxicos estão apresentadas na Tabela 4. Correlações entre pares de elementos essenciais e tóxicos podem indicar potenciais efeitos protetivos dos elementos essenciais contra os tóxicos. (LAND et al., 2018).

TABELA 4. Correlações entre pares de elementos essenciais e tóxicos em músculo de *Gymnura cf. micrura* coletados no estado do Maranhão.

Essenciais x Tóxicos					
Par elementar		p	Rho	Força da correlação	Observação
Ti	Zn	0,0009	0,8	Forte	Zn pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ti
Mn	Ni	0,0002	0,85	Forte	Mn pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ni
Fe	Cd	0,0238	-0,86	Forte	Fe pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Cd
Fe	Ni	0,0001	0,89	Forte	Fe pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ni
Fe	Y	0,0054	0,8	Forte	Fe pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Y
Fe	La	0,0118	0,71	Forte	Fe pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do La
Fe	Ce	0,0055	0,76	Forte	Fe pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ce
Co	Y	0,0011	0,87	Forte	Co pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Y
Co	La	0,0002	0,89	Forte	Co pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do La
Co	Ce	0,0002	0,89	Forte	Co pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ce
Co	Pr	0,0302	0,74	Forte	Co pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Pr
Ni	Se	0,0003	0,84	Forte	Se pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ni
Se	La	0,0014	0,83	Forte	Se pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do La

Se	Ce	0,0003	0,88	Forte	Se pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ce
Y	Fe	0,0054	0,8	Forte	Fe pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Y
Y	Se	0,0069	0,78	Forte	Se pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Y
La	Fe	0,0118	0,71	Forte	Fe pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do La
La	Se	0,0014	0,83	Forte	Se pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do La
Ce	Se	0,0003	0,88	Forte	Se pode estar protegendo contra efeitos tóxicos do Ce

Cada metal tóxico tem o potencial de neutralizar um metal essencial e vice-versa. No entanto, quando presentes em quantidades equilibradas, é possível que não haja acúmulo biológico do metal tóxico em níveis prejudiciais, uma vez que os metais essenciais, em concentrações mais elevadas no organismo, podem compensar esse efeito (GOYER, 1997).

As correlações observadas entre pares de elementos tóxicos estão apresentadas na Tabela 5. Correlações entre pares de elementos tóxicos podem indicar uma possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização (LAND, et al 2018).

TABELA 5. Correlações entre pares de elementos tóxicos em músculo de *Gymnura cf. micrura* coletados no estado do Maranhão

7. Tóxicos x Tóxicos					
Par elementar	p	Rho	Força da correlação	Observação	
Ti Ag	0,0026	0,83	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
V Ni	0,0176	0,74	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
V Rb	0,0067	0,7	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
V Sr	0,0034	0,74	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
V Y	0,0138	0,74	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
Co Ni	0,0001	0,89	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
Ni Sr	0,0044	0,73	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
Ni Y	0,0009	0,87	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
Ni La	0,0024	0,81	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
Ni Ce	0,0004	0,88	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
As Pr	0,0111	0,82	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	
As Gd	0,0238	0,76	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização	

Rb	Nd	0,0034	- 0,74	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Y	Sr	0,0146	0,73	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Y	Pr	0,0115	0,82	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Y	Nd	0,0067	- 0,79	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Y	Gd	0,0071	0,84	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
La	Ce	0	0,97	Muito forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
La	Pr	0,0016	0,94	Muito forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
La	Gd	0,0026	0,91	Muito forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Ce	Pr	0,0008	0,94	Muito forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Ce	Gd	0,0008	0,94	Muito forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Pr	As	0,0111	0,82	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Nd	Rb	0,0034	- 0,74	Forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização
Gd	Pr	0,0008	0,97	Muito forte	Possível mesma fonte dos dois elementos ou mesma rota de metabolização

As correlações observadas entre os pares de elementos essenciais estão apresentadas na Tabela 6. A associação entre dois elementos essenciais é indicativa de processos metabólicos normais de organismos vivos (MILES et al 2000; HAQ et al., 2003).

TABELA 6. Correlações entre pares de elementos essenciais em músculo de *Gymnura cf. micrura* coletados no estado do Maranhão

Essenciais x Essenciais					
Mn	Fe	0,0004	0,83	Forte	Processos metabólicos normais
Mn	Co	0,0003	0,84	Forte	Processos metabólicos normais
Mn	Se	0,0027	0,75	Forte	Processos metabólicos normais
Fe	Co	0,0014	0,78	Forte	Processos metabólicos normais
Fe	Se	0,0005	0,82	Forte	Processos metabólicos normais
Co	Se	0,0009	0,8	Forte	Processos metabólicos normais
Cu	Zn	0,0058	0,71	Forte	Processos metabólicos normais
Zn	Cu	0,0058	0,71	Forte	Processos metabólicos normais

6.6 Análise de risco humano com relação ao consumo de carne de *Gymnura cf. micrura*

As médias dos metais verificadas nas amostras de músculos das raias *Gymnura cf. micrura* deste estudo foram comparadas com as concentrações máximas permitidas pela ANVISA, o Codex Alimentarius e a FAO (Tabela 7).

TABELA 7 – Limites permitidos de metais em pescados para consumo descritos pela ANVISA, CODEX e FAO, em mg kg⁻¹ peso úmido.

Elemento	ANVISA	CODEX	FAO
As	1	0,5	-
Cd	0,5	0,5	-
Cr	0,1	-	-
Cu	30	-	30
Hg	1	1	-
MeHg	-	-	0,01
Mn	-	-	0,01
Ni	-	-	70-80
Pb	0,1	0,1	-
Zn	50	-	40

- Indica valores não estabelecidos.

Os resultados de As ($5,250 \pm 2,3872$), MeHg (90% do Hg total - $0,55 \pm 0,027$), Mn ($1,155 \pm 0,454$) e Pb ($0,025 \pm 0,0064$) em músculo de raias *Gymnura cf. micrura* mostraram-se acima de valores permitidos, o que chama atenção para o perigo quanto ao nível de contaminação no consumo desta espécie.

6.6.1 Risco relativo à contaminação por arsênio em raias *Gymnura cf. micrura*

Os dados de risco de câncer em humanos devido à ingestão de músculo de raias *Gymnura cf. micrura* para adultos, jovens, crianças e bebês do sexo feminino e masculino apresentados na Tabela 8, em vermelho são indicativos de valores acima do máximo permitido, indicando risco de desenvolvimento de câncer.

TABELA 8. Tabela indicativa de risco de câncer por arsênio em adultos, jovens, crianças e bebês do sexo feminino e masculino.

Risco alvo de câncer (TCR)						
Sexo feminino						
Frequência de consumo	Cenário de risco	1 x por semana	2 x por semana	3 x por semana	4 x por semana	5 x por semana
Adultos	TCR (médio)	4,22E-04	8,45E-04	1,27E-03	1,69E-03	2,11E-03
Adultos	TCR (máximo)	8,11E-04	1,62E-03	2,43E-03	3,24E-03	4,05E-03
Adultos	TCR (mínimo)	1,16E-04	2,31E-04	3,47E-04	4,63E-04	5,78E-04
Jovens	TCR (médio)	5,78E-04	1,16E-03	1,74E-03	2,31E-03	2,89E-03
Jovens	TCR (máximo)	1,24E-03	2,47E-03	3,71E-03	4,95E-03	6,19E-03
Jovens	TCR (mínimo)	1,47E-04	2,95E-04	4,42E-04	5,89E-04	7,37E-04
Crianças	TCR (médio)	1,37E-03	2,74E-03	4,10E-03	5,47E-03	6,84E-03
Crianças	TCR (máximo)	3,92E-03	7,84E-03	1,18E-02	1,57E-02	1,96E-02
Crianças	TCR (mínimo)	2,28E-04	4,57E-04	6,85E-04	9,14E-04	1,14E-03
Bebês	TCR (médio)	1,05E-02	2,10E-02	3,14E-02	4,19E-02	5,24E-02
Bebês	TCR (máximo)	4,34E-02	8,68E-02	1,30E-01	1,74E-01	2,17E-01
Bebês	TCR (mínimo)	9,03E-04	1,81E-03	2,71E-03	3,61E-03	4,52E-03
Sexo masculino						
Frequência de consumo	Cenário de risco	1 x por semana	2 x por semana	3 x por semana	4 x por semana	5 x por semana
Adultos	TCR (médio)	3,65E-04	7,30E-04	1,10E-03	1,46E-03	1,83E-03
Adultos	TCR (máximo)	7,05E-04	1,41E-03	2,11E-03	2,82E-03	3,52E-03
Adultos	TCR (mínimo)	1,01E-04	2,01E-04	3,02E-04	4,03E-04	5,04E-04
Jovens	TCR (médio)	4,99E-04	7,27E-04	1,50E-03	2,00E-03	2,49E-03
Jovens	TCR (máximo)	1,28E-03	2,57E-03	3,85E-03	5,14E-03	6,42E-03
Jovens	TCR (mínimo)	1,13E-04	2,25E-04	3,38E-04	4,50E-04	5,63E-04
Crianças	TCR (médio)	1,34E-03	2,69E-03	4,03E-03	5,37E-03	6,72E-03
Crianças	TCR (máximo)	3,87E-03	7,74E-03	1,16E-02	1,55E-02	1,94E-02

Crianças	TCR (mínimo)	2,32E-04	4,64E-04	6,96E-04	9,28E-04	1,16E-03
Bebês	TCR (médio)	9,65E-03	1,93E-02	2,89E-02	3,86E-02	4,82E-02
Bebês	TCR (máximo)	3,97E-02	7,95E-02	1,19E-01	1,59E-01	1,99E-01
Bebês	TCR (mínimo)	8,52E-04	1,70E-03	2,55E-03	3,41E-03	4,26E-03

O As é um metaloide amplamente distribuído na crosta terrestre, encontrado em forma de sulfeto em grandes variedades de minerais, utilizado como raticida, entretanto, em alguns casos como medicação homeopática ou alopática. As fontes de contaminação abrangem minerais, rochas, solos, água e alimentos e danos à saúde provocados por este metaloide dependem da quantidade ingerida, dose, frequência e tempo de absorção, já que é excretado principalmente pelo fígado e rins, atuando no organismo como inibidor da respiração celular, gerando grande acúmulo nas mitocôndrias das células e comprometendo funções da síntese proteica. O As pode ser absorvido de forma oral e pelas vias respiratórias (ANDRADE E ROCHA 2014).

A bioacumulação e biomagnificação de metais pesados em ecossistemas aquáticos tem sido extensivamente estudada devido a presença da bioacumulação de alguns metais em redes tróficas, representar um sério risco à saúde humana, (MENDOZA – CARRANZA et al., 2016) causando efeitos subletais e letais, devido as disfunções metabólicas (PEREIRA, 2004).

A contaminação aquática é a mais grave dentro dos estuários e zonas costeiras semifechadas, principalmente quando elas estão perto de áreas densamente povoadas ou industriais (LACERDA, 1998)

A dieta dos peixes é conhecida como a principal via de acumulação de As e níveis mais elevados estão presentes em espécies que se alimentam de organismos bentônicos e peixes menores, como a *Gymnura cf. micrura* (DE GIETER et al., 2002). Neste estudo foi verificado alto acúmulo de As no músculo dos espécimes de raias *Gymnura cf. micrura* do Maranhão, semelhante ao reportado por Torres et al. (2018) em outra espécie de raia, *Raja clavata* nos Açores, em Portugal. Majez et al. (2014) constatou o mesmo com raias bentônicas (*Pteromylaeus bovinus*, *Myliobatis aquila*) e pelágicas (*Pteroplatytrygon violacea*) do norte do Mar Adriático (Golfo de Trieste). Outros estudos também apontaram o mesmo nos músculos de diversas espécies de raias no Mar Adriático (STORELLI & MARCOTRIGIANO, 2000; ŠLEJKOVEC et al., 2014), incluindo a *Raja clavata* no Atlântico (DE GIETER et al., 2002). No entanto, os autores relatam que a maior parte deste As está provavelmente na sua forma menos tóxica conforme relatado para raias no Mar Adriático (Storelli e Marcotrigiano,

2000). E para raias no Mar do Norte, onde o arsênio inorgânico tóxico variava entre <1% e 3% da quantidade de As total em espécimes de tubarão *Mustelus asterias* e raia *Rhina ancylostoma*, respectivamente (DE GIETER et al., 2002).

6.2.4 Quociente de Perigo Alvo (THQ)

De todos os elementos analisados, verificou-se risco para a ingestão em crianças, jovens e adultos dos metais para Cr, Cu e MeHg, no cenário de concentração máxima ingerindo *Gymnura micrura* uma e duas vezes na semana, no cenário das concentrações médias sendo ingeridas de três a quatro vezes por semana e no cenário de concentrações máxima sendo ingeridas cinco vezes na semana. Nos indivíduos bebês, verificou-se risco, não só dos mesmos metais que para os adultos como também para As, Cd, Se e Hg, desde o THQ mínimo na ingestão de uma vez por semana.

Tabela 9 – Resultados de THQ no consumo semanal de bebês, crianças, jovens e adultos do sexo feminino e masculino. Valores em vermelho indicam risco de consumo para determinado elemento.

1 X NA SEMANA	Cr	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	MeHg	As 1%	As 10%	As1%	As10%	
THQ méd. Adulto	0,01	0,02	0	2,43	0,01	0	0,01	0,01	0,02	0,24	0,36	0,58	SEXO MASCULINO
THQ mín. Adulto	0,01	0,01	0	0,67	0,01	0	0	0	0,01	0,07	0,11	0,17	
THQ máx. Adulto	0,02	0,05	0,01	4,7	0,02	0	0,06	0,05	0,05	0,47	1,7	2,12	
THQ méd. Juvenil	0,02	0,04	0,01	3,72	0,02	0	0,01	0,01	0,04	0,37	0,55	0,89	
THQ mín. Juvenil	0,01	0,01	0	0,85	0,01	0	0	0	0,01	0,08	0,14	0,21	
THQ máx. Juvenil	0,03	0,1	0,02	8,56	0,04	0,01	0,1	0,09	0,09	0,86	3,1	3,87	
THQ méd. Bebê	0,33	0,63	0,1	64,33	0,34	0,02	0,15	0,13	0,64	6,43	9,59	15,38	
THQ mín. Bebê	0,05	0,09	0,01	5,68	0,06	0	0	0	0,06	0,57	0,91	1,42	
THQ máx. Bebê	1,08	3,06	0,47	264,97	1,23	0,25	3,2	2,88	2,65	26,5	95,91	119,76	
THQ méd. Criança	0,05	0,09	0,01	8,96	0,05	0	0,02	0,02	0,09	0,9	1,34	2,14	
THQ mín. Criança	0,01	0,02	0	1,55	0,02	0	0	0	0,02	0,15	0,25	0,39	SEXO FEMININO
THQ máx. Criança	0,11	0,3	0,05	25,81	0,12	0,02	0,31	0,28	0,26	2,58	9,34	11,66	
THQ méd. Adulto	0,01	0,03	0	2,82	0,01	0	0,01	0,01	0,03	0,28	0,42	0,67	
THQ mín. Adulto	0,01	0,01	0	0,77	0,01	0	0	0	0,01	0,08	0,12	0,19	
THQ máx. Adulto	0,02	0,06	0,01	5,4	0,03	0,01	0,07	0,06	0,05	0,54	1,96	2,44	
THQ méd. Juvenil	0,02	0,04	0,01	3,86	0,02	0	0,01	0,01	0,04	0,39	0,57	0,92	
THQ mín. Juvenil	0,01	0,02	0	0,98	0,01	0	0	0	0,01	0,1	0,16	0,25	
THQ máx. Juvenil	0,03	0,1	0,01	8,25	0,04	0,01	0,1	0,09	0,08	0,82	2,99	3,73	
THQ méd. Bebê	0,36	0,68	0,11	69,85	0,36	0,02	0,16	0,15	0,7	6,98	10,41	16,7	

THQ mín. Bebê	0,05	0,1	0,02	6,02	0,07	0	0	0	0,06	0,6	0,93	1,47
THQ máx. Bebê	1,18	3,34	0,51	289,38	1,35	0,27	3,49	3,14	2,89	28,94	97	123,04
THQ méd. Criança	0,05	0,09	0,01	9,12	0,05	0	0,02	0,02	0,09	0,91	1,36	2,18
THQ mín. Criança	0,01	0,02	0	1,52	0,02	0	0	0	0,02	0,15	0,24	0,38
THQ máx. Criança	0,11	0,3	0,05	26,15	0,12	0,02	0,32	0,28	0,26	2,61	9,46	11,82
2 X NA SEMANA	Cr	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	MeHg	As 1%	As 10%	As 1%	As10%
THQ méd. Adulto	0,02	0,05	0,01	4,87	0,03	0	0,01	0,01	0,05	0,49	0,73	1,16
THQ mín. Adulto	0,01	0,02	0	1,34	0,01	0	0	0	0,01	0,13	0,22	0,34
THQ máx. Adulto	0,04	0,11	0,02	9,4	0,04	0,01	0,11	0,1	0,09	0,94	3,4	4,25
THQ méd. Juvenil	0,04	0,07	0,01	7,44	0,04	0	0,02	0,02	0,07	0,74	1,11	1,78
THQ mín. Juvenil	0,01	0,03	0	1,69	0,02	0	0	0	0,02	0,17	0,27	0,43
THQ máx. Juvenil	0,07	0,2	0,03	17,13	0,08	0,02	0,21	0,19	0,17	1,71	6,2	7,74
THQ méd. Bebê	0,66	1,26	0,2	128,65	0,67	0,04	0,3	0,27	1,29	12,87	19,18	30,76
THQ mín. Bebê	0,1	0,18	0,03	11,35	0,12	0	0	0	0,11	1,14	1,83	2,85
THQ máx. Bebê	2,16	6,12	0,94	529,94	2,47	0,49	6,39	5,75	5,3	52,99	191,82	239,51
THQ méd. Criança	0,09	0,17	0,03	17,92	0,09	0,01	0,04	0,04	0,18	1,79	2,67	4,28
THQ mín. Criança	0,03	0,05	0,01	3,09	0,03	0	0	0	0,03	0,31	0,5	0,78
THQ máx. Criança	0,21	0,6	0,09	51,61	0,24	0,05	0,62	0,56	0,52	5,16	18,68	23,33
THQ méd. Adulto	0,03	0,05	0,01	5,63	0,03	0	0,01	0,01	0,06	0,56	0,84	1,35
THQ mín. Adulto	0,01	0,02	0	1,54	0,02	0	0	0	0,02	0,15	0,25	0,39
THQ máx. Adulto	0,04	0,12	0,02	10,81	0,05	0,01	0,13	0,12	0,11	1,08	3,91	4,89

SEXO MASCULINO

THQ méd. Juvenil	0,04	0,08	0,01	7,71	0,04	0	0,01	0,01	0,08	0,77	1,15	1,84
THQ mín. Juvenil	0,02	0,03	0,01	1,96	0,02	0	0	0	0,02	0,2	0,32	0,49
THQ máx. Juvenil	0,07	0,19	0,03	16,5	0,08	0,02	0,2	0,18	0,16	1,65	5,97	7,46
THQ méd. Bebê	0,71	1,36	0,22	139,7	0,73	0,04	0,32	0,29	1,4	13,97	20,82	33,4
THQ mín. Bebê	0,1	0,19	0,03	12,05	0,13	0	0	0	0,12	1,2	1,86	2,94
THQ máx. Bebê	2,36	6,69	1,03	578,75	2,69	0,54	6,98	6,28	5,79	57,88	194	246,09
THQ méd. Criança	0,09	0,18	0,03	18,23	0,1	0,01	0,04	0,04	0,18	1,82	2,72	4,36
THQ mín. Criança	0,03	0,05	0,01	3,05	0,03	0	0	0	0,03	0,3	0,49	0,76
THQ máx. Criança	0,21	0,6	0,09	52,29	0,24	0,05	0,63	0,57	0,52	5,23	18,93	23,63

SEXO FEMININO

3 X NA SEMANA	Cr	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	MeHg	As 1%	As 10%	As 1%	As10%
THQ méd. Adulto	0,04	0,07	0,01	7,3	0,04	0	0,02	0,02	0,07	0,73	1,09	1,75
THQ mín. Adulto	0,02	0,03	0,01	2,01	0,02	0	0	0	0,02	0,2	0,32	0,51
THQ máx. Adulto	0,06	0,16	0,03	14,1	0,07	0,01	0,17	0,15	0,14	1,41	5,1	6,37
THQ méd. Juvenil	0,06	0,11	0,02	11,15	0,06	0	0,03	0,02	0,11	1,12	1,66	2,67
THQ mín. Juvenil	0,02	0,04	0,01	2,54	0,03	0	0	0	0,03	0,25	0,41	0,64
THQ máx. Juvenil	0,1	0,3	0,05	25,69	0,12	0,02	0,31	0,28	0,26	2,57	9,3	11,61
THQ méd. Bebê	0,99	1,88	0,3	192,98	1,01	0,06	0,45	0,4	1,93	19,3	28,77	46,13
THQ mín. Bebê	0,15	0,27	0,04	17,03	0,18	0	0	0	0,17	1,7	2,74	4,27
THQ máx. Bebê	3,24	9,19	1,41	794,91	3,7	0,74	9,59	8,63	7,95	79,49	287,73	359,27
THQ méd. Criança	0,14	0,26	0,04	26,87	0,14	0,01	0,06	0,06	0,27	2,69	4,01	6,42
THQ mín. Criança	0,04	0,07	0,01	4,64	0,05	0	0	0	0,05	0,46	0,75	1,16

SEXO MASCULINO

SEXO FEMININO

THQ máx. Criança	0,32	0,89	0,14	77,42	0,36	0,07	0,93	0,84	0,77	7,74	28,02	34,99
THQ méd. Adulto	0,04	0,08	0,01	8,45	0,04	0	0,02	0,02	0,08	0,84	1,26	2,02
THQ mín. Adulto	0,02	0,04	0,01	2,31	0,03	0	0	0	0,02	0,23	0,37	0,58
THQ máx. Adulto	0,07	0,19	0,03	16,21	0,08	0,02	0,2	0,18	0,16	1,62	5,87	7,33
THQ méd. Juvenil	0,06	0,11	0,02	11,57	0,06	0	0,02	0,02	0,12	1,16	1,72	2,76
THQ mín. Juvenil	0,03	0,05	0,01	2,95	0,03	0	0	0	0,03	0,29	0,47	0,74
THQ máx. Juvenil	0,1	0,29	0,04	24,75	0,12	0,02	0,3	0,27	0,25	2,47	8,96	11,19
THQ méd. Bebê	1,07	2,05	0,33	209,54	1,09	0,07	0,49	0,44	2,1	20,95	31,23	50,09
THQ mín. Bebê	0,15	0,29	0,05	18,07	0,2	0	0	0	0,18	1,81	2,79	4,42
THQ máx. Bebê	3,54	10,03	1,54	868,13	4,04	0,81	10,47	9,43	8,68	86,81	291	369,13
THQ méd. Criança	0,14	0,27	0,04	27,35	0,14	0,01	0,06	0,06	0,27	2,74	4,08	6,54
THQ mín. Criança	0,04	0,07	0,01	4,57	0,05	0	0	0	0,05	0,46	0,73	1,15
THQ máx. Criança	0,32	0,91	0,14	78,44	0,36	0,07	0,95	0,85	0,78	7,84	28,39	35,45

4 X NA SEMANA	Cr	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	MeHg	As 1%	As 10%	As 1%	As10%
THQ méd. Adulto	0,05	0,1	0,02	9,74	0,05	0	0,02	0,02	0,1	0,97	1,45	2,33
THQ mín. Adulto	0,02	0,04	0,01	2,69	0,03	0	0	0	0,03	0,27	0,43	0,67
THQ máx. Adulto	0,08	0,22	0,03	18,8	0,09	0,02	0,23	0,2	0,19	1,88	6,8	8,5
THQ méd. Juvenil	0,08	0,15	0,02	14,87	0,08	0	0,03	0,03	0,15	1,49	2,22	3,55
THQ mín. Juvenil	0,03	0,05	0,01	3,39	0,04	0	0	0	0,03	0,34	0,55	0,85
THQ máx. Juvenil	0,14	0,4	0,06	34,26	0,16	0,03	0,41	0,37	0,34	3,43	12,4	15,48

SEXO MASCULINO

THQ méd. Bebê	1,32	2,51	0,4	257,31	1,34	0,08	0,6	0,54	2,57	25,73	38,35	61,51
THQ mín. Bebê	0,19	0,36	0,06	22,71	0,25	0	0	0	0,23	2,27	3,65	5,7
THQ máx. Bebê	4,32	12,25	1,89	1059,89	4,93	0,99	12,79	11,51	10,6	105,99	383,63	479,02
THQ méd. Criança	0,18	0,35	0,06	35,83	0,19	0,01	0,08	0,07	0,36	3,58	5,34	8,57
THQ mín. Criança	0,05	0,1	0,02	6,18	0,07	0	0	0	0,06	0,62	0,99	1,55
THQ máx. Criança	0,42	1,19	0,18	103,22	0,48	0,1	1,25	1,12	1,03	10,32	37,36	46,65
THQ méd. Adulto	0,06	0,11	0,02	11,26	0,06	0	0,03	0,02	0,11	1,13	1,68	2,69
NITHQ mín. Adulto	0,03	0,05	0,01	3,08	0,03	0	0	0	0,03	0,31	0,5	0,77
THQ máx. Adulto	0,09	0,25	0,04	21,62	0,1	0,02	0,26	0,23	0,22	2,16	7,83	9,77
THQ méd. Juvenil	0,08	0,15	0,02	15,43	0,08	0	0,03	0,02	0,15	1,54	2,29	3,68
THQ mín. Juvenil	0,03	0,06	0,01	3,93	0,04	0	0	0	0,04	0,39	0,63	0,99
THQ máx. Juvenil	0,13	0,38	0,06	33	0,15	0,03	0,4	0,36	0,33	3,3	11,94	14,91
THQ méd. Bebê	1,43	2,73	0,43	279,39	1,46	0,09	0,65	0,58	2,79	27,94	41,65	66,79
THQ mín. Bebê	0,21	0,38	0,06	24,09	0,26	0	0	0	0,24	2,41	3,72	5,89
THQ máx. Bebê	4,72	13,38	2,06	1157,51	5,38	1,08	13,97	12,57	11,58	115,75	387,99	492,17
THQ méd. Criança	0,19	0,36	0,06	36,47	0,19	0,01	0,08	0,08	0,36	3,65	5,44	8,72
THQ mín. Criança	0,05	0,1	0,02	6,09	0,07	0	0	0	0,06	0,61	0,98	1,53
THQ máx. Criança	0,43	1,21	0,19	104,58	0,49	0,1	1,26	1,14	1,05	10,46	37,85	47,27
5 X NA SEMANA	Cr	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	MeHg	As 1%	As 10%	As 1%	As10%
THQ méd. Adulto	0,06	0,12	0,02	12,17	0,06	0	0,03	0,03	0,12	1,22	1,81	2,91
THQ mín. Adulto	0,03	0,05	0,01	3,36	0,04	0	0	0	0,03	0,34	0,54	0,84
THQ máx. Adulto	0,1	0,27	0,04	23,5	0,11	0,02	0,28	0,26	0,23	2,35	8,51	10,62

SEXO FEMINO

SEXO MASCULINO

SEXO FEMININO

THQ méd. Juvenil	0,1	0,18	0,03	18,59	0,1	0,01	0,04	0,04	0,19	1,86	2,77	4,44
THQ mín. Juvenil	0,04	0,07	0,01	4,24	0,05	0	0	0	0,04	0,42	0,68	1,06
THQ máx. Juvenil	0,17	0,49	0,08	42,82	0,2	0,04	0,52	0,46	0,43	4,28	15,5	19,35
THQ méd. Bebê	1,64	3,14	0,5	321,63	1,68	0,1	0,75	0,67	3,22	32,16	47,94	76,89
THQ mín. Bebê	0,24	0,45	0,07	28,39	0,31	0,01	0	0	0,28	2,84	4,57	7,12
THQ máx. Bebê	5,4	15,31	2,36	1324,86	6,16	1,23	15,99	14,39	13,25	132,49	479,54	598,78
THQ méd. Criança	0,23	0,44	0,07	44,79	0,23	0,01	0,1	0,09	0,45	4,48	6,68	10,71
THQ mín. Criança	0,07	0,12	0,02	7,73	0,08	0	0	0	0,08	0,77	1,24	1,94
THQ máx. Criança	0,53	1,49	0,23	129,03	0,6	0,12	1,56	1,4	1,29	12,9	46,7	58,31
THQ méd. Adulto	0,07	0,14	0,02	14,08	0,07	0	0,03	0,03	0,14	1,41	2,1	3,37
THQ mín. Adulto	0,03	0,06	0,01	3,86	0,04	0	0	0	0,04	0,39	0,62	0,97
THQ máx. Adulto	0,11	0,31	0,05	27,02	0,13	0,03	0,33	0,29	0,27	2,7	9,78	12,21
THQ méd. Juvenil	0,1	0,19	0,03	19,28	0,1	0,01	0,03	0,03	0,19	1,93	2,86	4,6
THQ mín. Juvenil	0,04	0,08	0,01	4,91	0,05	0	0	0	0,05	0,49	0,79	1,23
THQ máx. Juvenil	0,17	0,48	0,07	41,25	0,19	0,04	0,5	0,45	0,41	4,12	14,93	18,64
THQ méd. Bebê	1,79	3,41	0,54	349,24	1,82	0,11	0,81	0,73	3,49	34,92	52,06	83,49
THQ mín. Bebê	0,26	0,48	0,08	30,11	0,33	0,01	0	0	0,3	3,01	4,65	7,36
THQ máx. Bebê	5,9	16,72	2,57	1446,88	6,73	1,35	17,46	15,71	14,47	144,69	484,99	615,21
THQ méd. Criança	0,23	0,44	0,07	45,58	0,24	0,01	0,11	0,1	0,46	4,56	6,79	10,9
THQ mín. Criança	0,06	0,12	0,02	7,61	0,08	0	0	0	0,08	0,76	1,22	1,91
THQ máx. Criança	0,53	1,51	0,23	130,73	0,61	0,12	1,58	1,42	1,31	13,07	47,32	59,08

6.2.5 Efeito protetivo do selênio contra a toxicidade do mercúrio em pescado

Neste estudo, a quantidade média de Se presente no tecido de raias *Gymnura cf. micrura* do Maranhão analisadas foi de 1,368 mg kg⁻¹ superior à média de Hg que foi de 0,055 mg kg⁻¹ indicando um potencial efeito protetivo do Se contra a toxicidade do Hg e provavelmente reduzindo os riscos a saúde humana.

A forma de interação entre Se e Hg varia de acordo com as formas químicas de ambos elementos, sendo o estudo da interação entre MeHg e Se, o mais relevante para saúde humana (WATANNABE, 2002). Ganther (1972) foi o primeiro a reportar a interação entre MeHg e Se, demonstrando claramente uma diminuição da mortalidade induzida pela forma do Hg orgânica. Posteriormente, verificou-se também diminuição dos efeitos neurotóxicos (IMURA, 1986).

Segundo o estudo de Mazej et al. (2018) foi observado que o Se modera a bioacumulação e a toxicidade de Hg em organismos marinhos. A inibição irreversível das atividades essenciais das selenoenzimas parece ser o mecanismo primário da toxicidade do Hg. A interação Se-Hg foi descrita como antagônica e também sinérgica. Os efeitos antagônicos em peixes, porém, são complexos e acredita-se que sejam baseados na formação de complexos Me-Hg-selenol biologicamente inertes e selenoneína que poderiam promover a excreção e desmetilação do metilmercúrio (MeHg). Com relação a esta interação Se:Hg em raias, o estudo de Ruelas-Inzunza, et al. (2018) sobre distribuição de Hg e Se no músculo e fígado da raia *Platyrrhinoidis triseriata* no Oceano Pacífico Oriental. Foram avaliadas as concentrações de Hg e Se no músculo e no fígado de 31 espécimes (nove machos, 22 fêmeas) para determinar o grau de organotropismo e biomagnificação de Hg e Se, bem como o risco para a saúde humana associada ao consumo desta espécie. Neste caso, o Se apresentou uma concentração significativamente ($p < 0,05$) maior que o Hg.

Diversos estudos sobre raias verificaram que o Hg se acumula mais nos músculos do que no fígado, no caso do Se (MURILLO- CISNEROS et al., 2018; SOULEN et al., 2019), embora os organismos aquáticos possam regular suas concentrações, o fígado pode armazenar níveis mais elevados de metais do que o músculo em raias (LYONS et al., 2017). Além disso, muitas vezes as concentrações de Hg no músculo aumentam com o crescimento do animal (HUETER et al., 1995; ENDO et al., 2008; MURILLO CISNEROS et al., 2018) e níveis mais elevados de Hg concentrados em indivíduos

maiores podem estar relacionadas a mudanças na posição trófica dos organismos ao longo do seu ciclo de vida (RUMBOLD et al., 2014).

No caso do Se, Bergés-Tiznado et al. (2015) e Medina-Morales et al. (2020) verificaram que suas concentrações não estão significativamente correlacionadas com o comprimento ou peso de espécies de elasmobrânquios. Isto pode ser explicado pelo fato deste elemento ser essencial, o que denota sua regulação dentro de certas concentrações mecanismos por homeostáticos (RALSTON et al., 2016) e por baixa transferência trófica (HAMILTON, 2004).

7. CONCLUSÃO

As análises das concentrações de metais nos músculos das amostras de raias *Gymnura cf. micrura* revelaram resultados de As, MeHg, Mn e Pb em músculo de raias *Gymnura cf. micrura* acima de valores permitidos por diversos órgãos de fiscalização sanitária, o que chama atenção para o perigo quanto ao nível de contaminação no consumo desta espécie.

Demonstrou-se também risco de desenvolvimento de câncer para todos os cenários das concentrações determinadas, da mínima à máxima, para bebês, crianças, jovens, e adultos, tanto do sexo feminino quanto do masculino, indicando um potencial de risco para a saúde ao ingerir raias *Gymnura cf. micrura* em diferentes frequências, para ambas as faixas etárias, referente a Al, Cr, Cu e MeHg com riscos nos cenários de concentração máxima, com ingestão uma e duas vezes por semana, de concentrações médias, com ingestão de três a quatro vezes por semana, de concentrações máximas, com ingestão cinco vezes por semana. Para os bebês, além dos mesmos metais de preocupação para os adultos, ou seja, Al, Cr, Cu e MeHg, identificou-se também riscos para As, Cd, Se e Hg. Esses riscos foram observados já a partir do THQ mínimo com ingestão semanal. Verificou-se, porém, uma maior quantidade de Se que de Hg no músculo de raias *Gymnura cf. micrura*, indicando um potencial efeito protetivo do Se contra a toxicidade do Hg e provavelmente reduzindo os riscos a saúde humana.

Diante dessas constatações, recomenda-se a proibição do consumo dessa espécie, visando evitar potenciais problemas de saúde para a população no futuro e também agindo como uma ferramenta indireta de conservação da Biodiversidade do Maranhão.

8. REFERÊNCIAS

- ACOSTA, I.B. et al. Effects of exposure to cadmium in sperm cells of zebrafish, *Danio rerio*. **Toxicology Reports**, v. 3, p. 696-700, 2016.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for cadmium. US Department of Health and Human Services. Atlanta: ATSDR, 487 p, 2012.
- ALEXANDRINO, R.C.S. Determinação do valor de prevenção para solos contaminados por chumbo no estado de Minas Gerais. 2014.
- ALFVÉN, T.; JÄRUP, L.; ELINDER, C-G. Cadmium and lead in blood in relation to low bone mineral density and tubular proteinuria. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. 7, p. 699-702, 2002.
- ALMEIDA NETO, O.B. Caracterização físico-química, determinação de metais, e especiação de crômio, ferro, nitrito e nitrato para avaliação da contaminação de rios receptores de esgotos domésticos e industriais. 2003.
- ALVES, M.I.M. Algumas considerações sobre a reprodução do cação jaguara, *Galeocerdo cuvieri* (Le Sueur, 1822) (Selachil: Carcharhinidae). 1977.
- AZEVEDO, FA De et al. Metais: gerenciamento da toxicidade. **São Paulo: Editora Atheneu**, 2003.
- BAIRD, C. **Química Ambiental. 2**. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARBIERI, R. **Parecer da notificação da extensão e tombamento histórico, arquitetônico e paisagístico da cidade de Viana – Maranhão**. São Luís, Universidade Federal do Maranhão, 1988.
- BARONE, G.; GIACOMINELLI-STUFFLER, R.; STORELLI, M. M. Comparative study on trace metal accumulation in the liver of two fish species (Torpedinidae): Concentration–size relationship. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 97, p. 73-77, 2013.
- BARTON, J. C. et al. Effects of iron on the absorption and retention of lead. **The Journal of laboratory and clinical medicine**, v. 92, n. 4, p. 529-535, 1978.
- BOECK, G. D; EYCKMANS, M.; LARDON, I., BOBBAERS, R.; SINHA, A. K.; BLUST, R. Metal accumulation and metallothionein induction in the spotted dogfish *Scyliorhinus carnicula*. **Comp. Biochem. Physiol. Mol. Integr. Physiol.** n. 155, p. 503-508, 2010.
- BORGÅ, K. Ecotoxicology: Bioaccumulation. 2013.
- BRASIL. DECRETO LEI N 236 DE FEVEREIRO DE 1967. BRASILIA. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/Del0236.htm> Acesso: 25 de fevereiro de 2024

BRIGDEN, K.; STRINGER, R.; LABUNSKA, I. Poluição por organoclorados e metais pesados associada ao fundidor de ferro da Gerdau em Sapucaia do Sul, Brasil. **Laboratórios de Pesquisa do Greenpeace, Departamento de Ciências Biológicas, Universidade de Exeter, Exeter, Reino Unido. Tradução: Michael Duncan, Cristina Bonfiglioli, 2000.**

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. **Environmental Research**, v. 99, n. 3, p. 403-412, 2005.

BURY, N. R. et al. Intestinal iron uptake in the European flounder (*Platichthys flesus*). **Journal of Experimental Biology**, v. 204, n. 21, p. 3779-3787, 2001.

CAILLIET, Gregor M. et al. Ecology and life history characteristics of chondrichthyan fish. **Sharks, rays and chimaeras: the status of the chondrichthyan fishes. IUCN SSC Shark Specialist Group. IUCN, Gland, Switzerland and Cambridge, UK, 2005.**

CASTELLO, J P et. al. Introdução às ciências do mar. Pelotas. Ed. Textos. 2015.

CHAN, K. M. PCR cloning of goldfish and tilapia metallothionein complementary DNAs. **Biochemical and biophysical research communications**, v. 205, n. 1, p. 368-374, 1994.

CHEN, X. et al. Studies on the relations of selenium and Keshan disease. **Biological Trace Element Research**, v. 2, p. 91-107, 1980.

CHOUDHURY, R. et al. Arsenic distribution along different hydrogeomorphic zones in parts of the Brahmaputra River Valley, Assam (India). **Hydrogeology Journal**, v. 25, n. 4, p. 1153, 2017.

COMPAGNO, L. J. V.; LAST, P. R. Gymnuridae. Butterfly Rays. **FAO identification guide for fishery purposes. The living marine resources of the western pacific**, v. 3, n. part 1, p. 1506-1510, 1999.

COMPAGNO, L.J.V. Alternative life-history styles of cartilaginous fishes in time and space. **Environmental Biology of Fishes**, v. 28, p. 33-75, 1990.

COMPAGNO, L.J.V. **Sharks of the world: an annotated and illustrated catalogue of shark species known to date.** Food & Agriculture Org., 2001.

CORTÉS, E. Standardized diet compositions and trophic levels of sharks. **ICES Journal of Marine Science**, v. 56, n. 5, p. 707-717, 1999.

COSTA NETO, J. P. **Bases limnológicas para manejo de tanques de cultivo de peixes** – São Carlos. Tese de doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

COSTA NETO, J. P. Limnologia de três ecossistemas aquáticos característicos da Baixada Maranhense. São Luís – Maranhão. **Boletim Laboratório de Hidrobiologia**, n.14, 2001.

COSTA, C. L. **Sustentabilidade da pesca artesanal no lago de Viana, Área de Proteção Ambiental da Baixada Maranhense**. Tese de mestrado – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2006.

COYLE, P. et al. Metallothionein: the multipurpose protein. **Cellular and Molecular Life Sciences CMLS**, v. 59, p. 627-647, 2002.

DE ANDRADE, D.L.; BOAS, D.S. Vilas. Análise *in silico* de similaridade entre tubarões da ordem carcharhiniformes utilizando DNA mitocondrial. *Revista Ceciliana*, v.4 , 2012.

DE CARVALHO NEVES, Soraya; HORN, Adolf Heirich; FRAGA, Lucio Mauro Soares. GEOQUÍMICA AMBIENTAL DA SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO DAS PEDRAS, DIAMANTINA, MG. **Geonomos**, 2008.

DE CARVALHO, M. Higher-level elasmobranch phylogeny, basal squalians, and paraphyly. In *Interrelationships of Fishes*, edited by Melanie L.J. Stiassny, Lynne R. Parenti, and G. David Johnson. Academic Press, San Diego, pp 35-62, 1996.

DE, CETESB–COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo: CETESB, 2009.

DEL RAMO, J.; TORREBLANCA, A.; DÍAZ-MAYANS, J. Toxicidad de los metales. **Metales en sistemas biológicos. Promociones y Publicaciones Universitarias, SA, Barcelona**, p. 143-162, 1993.

DEMAYO, A.; TAYLOR, M. C.; REEDER, Stewart Willis. *Guidelines for Surface Water Quality*, Vol. 1 Inorganic Chemical Substances Arsenic. 1979.

DUTTON, J.; VENUTTI, V. M. Comparison of maternal and embryonic trace element concentrations in common thresher shark (*Alopias vulpinus*) muscle tissue. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** n. 103, p. 380-384.

EBRAHIMI, M.; TAHERIANFARD, M. The effects of heavy metals exposure on reproductive systems of cyprinid fish from Kor River. Irã. **Fish Science**, n. 10, p. 13-24, 2011.

EDELSTEIN, M.; BEN-HUR, M. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. **Scientia Horticulturae**, v. 234, p. 431-444, 2018

EISLER, R. **Silver hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review**. US Department of the Interior, National Biological Service, 1996.

ERK, M., IVANKI, D., RASPOR, B., PAVIC, J. Evaluation of different purification produces for the electrochemical quantification of mussel metallothioneins. *Talanta*. 57,1211-1218, 2002.

- ESCHMEYER, W. N.; FONG J. D. **Species of Fishes by family/subfamily**. 2013. Disponível em: <http://research.calacademy.org/redirect?url=http://researcharchive.calacademy.org/research/Ichthyology/catalog/fishcatmain.asp>. Acesso em: 20 jan. 2023.
- EVANS, J. L.; ABRAHAM, P. A. Anemia, iron storage and ceruloplasmin in copper nutrition in the growing rat. **The Journal of Nutrition**, v. 103, n. 2, p. 196-201, 1973.
- FANIN, N. et al. Consistent effects of biodiversity loss on multifunctionality across contrasting ecosystems. **Nature ecology & evolution**, v. 2, n. 2, p. 269-278, 2018.
- FELLENBERG, G. Introdução aos Problemas de Poluição Ambiental;(tradução de Juergen Heinrich Maor, revisão de Cláudio Gilberto Froellich) -São Paulo. **EPU: Springer: Editora da Universidade de São Paulo**, 1980.
- FILIPOVIĆ, V.; RASPOR, B. Metallothionein and metal levels in cytosol of liver, kidney and brain in relation to growth parameters of *Mullus surmuletus* and *Liza aurata* from the Eastern Adriatic Sea. **Water research**, v. 37, n. 13, p. 3253-3262, 2003.
- FLATEN, T.P. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. **Brain research bulletin**, v. 55, n. 2, p. 187-196, 2001.
- FLEMMING, C. A.; TREVORS, J. T. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. **Water, air, and soil pollution**, v. 44, p. 143-158, 1989.
- FORRESTER, C. R.; KETCHEN, K. S.; WONG, C. C. Mercury content of spiny dogfish (*Squalus acanthias*) in the Strait of Georgia, British Columbia. **Journal of the Fisheries Board of Canada**, v. 29, n. 10, p. 1487-1490, 1972.
- FREMY, J. M.; BORDET, F. Evaluation of consequences on human health related to the occurrence of contaminants in seafood. **Revue de médecine vétérinaire**, v. 153, n. 11, p. 735-740, 2002.
- FROESE, R. and D. O.. Editors. FishBase. Gymnuridae Fowler, 1934. Disponível em: <https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=105709> on 2023-11-28. Acesso em: 29 nov.2023.
- GARCIA, M.A.A. **O manganês e seus usos industriais**. Tese de Doutorado. 1999
- GARCÍA-HERNÁNDEZ, J., CADENA-CÁRDENAS, L., BETANCOURT, M., GARCÍA-DE-LA-PARRA, L.M., GARCÍA-RICO, L. & MÁRQUEZ-FARÍAS, F. 2007. Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California, Mexico. *Toxicology Environmental Chemistry*, 89(3): 507-522.
- GELSLEICHTER, J.; WALKER, C.J. Pollutant exposure and effects in sharks and their relatives. In: **Sharks and their relatives II**. CRC Press, p. 507-554, 2010
- GELSLEICHTER, J.; WALSH, C. J.; SZABO, N. J.; RASMUSSEN, L. E. L. Organochlorine concentrations, reproductive physiology, and immune function in unique

populations of freshwater Atlantic stingrays (*Dasyatis sabina*) from Florida's St. Johns River. **Chemosphere**, n. 63, p. 1506-1522, 2006.

GERLING, C. et al. Manual de ecossistemas marinhos e costeiros para educadores. **Santos: Comunnicar**, 2016.

GOMES, U. L. et al. Guia para identificação de tubarões e raias do Rio de Janeiro. Technical books, 2010.

GRAY, T. **Elements: A visual exploration of every known atom in the universe**. Hachette UK, 2012.

GÜNTHER, W.M.R. **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 1998.

HAMILTON, Steven J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. **Science of the total environment**, v. 326, n. 1-3, p. 1-31, 2004.

HAMLETT, W. C.; KORMANIK, G.; STORRIE, M.; WALKER, T. I. Chondrichthyan parity, lecithotrophy and matrotrophy. Em: HAMLETT, W. C. Reproductive biology and phylogeny of Chondrichthyes: sharks, batoids and chimaeras. Science Publishers Inc, Einfeld, p. 395-434, 2005.

HAQ, F.; MAHONEY, M.; KOROPATNICK, James. Signaling events for metallothionein induction. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 533, n. 1-2, p. 211-226, 2003.

HUTCHINSON, T.C., MEEMA, K.M. Lead, mercury, cadmium, and arsenic in the environment. United States, 1987.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICO. Censo 2022: População e municípios. 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/ma.html> <acesso em: 01/12/2023>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICO. Área territorial 2022. Rio de Janeiro: IBGE. 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/ma.html> <acesso em: 01/12/2023>

ISLAM, M.S.; TANAKA, Masaru. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. **Marine pollution bulletin**, v. 48, n. 7-8, p. 624-649, 2004.

JACOBSEN, I. P.; BENNETT, M. B. A taxonomic review of the Australian butterfly ray *Gymnura australis* (Ramsay & Ogilby, 1886) and other members of the family Gymnuridae (Order Rajiformes) from the Indo-West Pacific. **Zootaxa**, v. 2228, n. 1, p. 1-28, 2009.

JING, G. et al. Metal accumulation and enzyme activities in gills and digestive gland of pearl oyster (*Pinctada fucata*) exposed to copper. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 144, n. 2, p. 184-190, 2006.

JOKUBOWSKI, M. et al. Biological monitoring of occupational exposure to arsenic by determining urinary content of inorganic arsenic and its methylated metabolites. **International archives of occupational and environmental health**, v. 71, p. S29-32, 1998.

JUNIOR, R.G.S.L. et al. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Research**, v. 89, n. 2, p. 171-179, 2002.

KIRCHHEIM, P.D. et al. Relações morfométricas, rendimento e composição centesimal de cortes da carne de arraias capturadas no reservatório de Itaipu. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR**, v. 16, n. 1, 2013.

KNAPEN, D. et al. Metallothionein gene and protein expression as a biomarker for metal pollution in natural gudgeon populations. **Aquatic toxicology**, v. 82, n. 3, p. 163-172, 2007.

LACERDA, L.D. Biogeochemistry of trace metals and diffuse pollution in mangrove ecosystems. ISME Mangrove Ecosystems Occasional Papers No.2, International Society for Mangrove Ecosystems, Okinawa (Japan); p.65. 1998.

LACERDA, L.D. Inputs of nitrogen and phosphorus to estuaries of northeastern Brazil from intensive shrimp farming. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 13-27, 2006.

LAMBORG, Carl H. et al. A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. **Nature**, v. 512, n. 7512, p. 65-68, 2014.

LAST, P.; WHITE, W. T.; CARVALHO, M. R. de; SÉRET, F.; STEHMANN, M. F.W.; NAYLOR, G. J.P. Rays of the world. Australia: CSIRO Publishing, 790 p. 2016

LIMA, I. V.; PEDROZO, M. F. Ecotoxicologia do ferro e seus compostos. **Salvador: CRA**, 2001.

LOPES, A. S.; ALVAREZ, V. H. Tópicos em ciência do solo. **Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 430, 2003.

LOPES, R.G. A pesca do camarão sete-barbas *Xiphopenaeus kroyeri*, Heller (1862) e sua fauna acompanhante no litoral do Estado de São Paulo. **São Paulo. 100p**, 1996.

LOVEJOY, N. R. Systematics of myliobatoid elasmobranchs: with emphasis on the phylogeny and historical biogeography of neotropical freshwater stingrays (Potamotrygonidae: Rajiformes). **Zoological Journal of the Linnaean Society**, n. 117, p. 207-257, 1996.

LOVEJOY, N. R., B., E., MATIN, A. P. South America rays came in with the sea. **Nature**, n. 396, p. 421-422, 1998.

LYONS, Kady et al. Species-specific characteristics influence contaminant accumulation trajectories and signatures across ontogeny in three pelagic shark species. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 12, p. 6997-7006, 2019.

MACFARLANE, G. R.; BURCHETT, M. D. Cellular distribution of copper, lead and zinc in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. **Aquatic Botany**, v. 68, n. 1, p. 45-59, 2000.

MACHADO, A.A.S. et al. Metal fate and effects in estuaries: a review and conceptual model for better understanding of toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 268-281, 2016.

MANN, R. M.; VIJVER, M. G.; PEIJNENBURG, W. J. G. M. Metals and metalloids in terrestrial systems: Bioaccumulation, biomagnification and subsequent adverse effects. **Ecological impacts of toxic chemicals**, 2011

MAZOTO, M.L. et al. Perfil de exposição ao chumbo em crianças escolares da rede municipal da cidade do Rio de Janeiro, Brasil. **Revista Brasileira de Saúde Materno Infantil**, v. 14, p. 413-421, 2014.

MENDES, L.F. et al. Toxicological effects of metal-EDTA/NTA complex formation in a synthetic medium on the macroalga *Gracilaria domingensis*. **Journal of Applied Phycology**, v. 27, p. 1307-1314, 2015.

MENDOZA-CARRANZA, Manuel et al. Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: a case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico. *Environmental Pollution*, v. 210, p. 155-165, 2016.

MILES, A. T. et al. Induction, regulation, degradation, and biological significance of mammalian metallothioneins. **Critical reviews in biochemistry and molecular biology**, v. 35, n. 1, p. 35-70, 2000.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, v. 27, p. 251-260, 2004.

MOURA, M. A plumbemia na gravidez em um grupo de gestantes na cidade do Rio de Janeiro. 1996.

MOURA, V. L. Fatores controladores das concentrações de mercúrio (Hg) em organismos aquáticos costeiros da região semiárida brasileira. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2023. 113f.

MULDOON, S.B. et al. Lifestyle and sociodemographic factors as determinants of blood lead levels in elderly women. **American journal of epidemiology**, v. 139, n. 6, p. 599-608, 1994.

MULL, C. G.; LYONS, K.; BLASIUS, M. E.; WINCLER, C., O’SULLIVAN, J. B. **National Research Council**. Mineral Tolerance of Animals, Second Revised Edition. 2005.

MYERS, R. A. et al. Cascading effects of the loss of apex predatory sharks from a coastal ocean. **Science**, v. 315, n. 5820, p. 1846-1850, 2007. PEREIRA, Régis da Silva. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos*, v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL; COMMISSION ON LIFE SCIENCES; SUBCOMMITTEE ON THE TENTH EDITION OF THE RECOMMENDED DIETARY ALLOWANCES. Recommended dietary allowances. 1989.

NORDBERG, G. F. Historical perspectives on cadmium toxicology. **Toxicology and Applied pharmacology**, v. 238, n. 3, p. 192-200, 2009.

NORDBERG, M. Metallothioneins: historical review and state of knowledge. **Talanta**, v. 46, n. 2, p. 243-254, 1998.

NRIAGU, J. O., PACYNA, J. M. Quantitative assesment of worldwide contamination for air, water and soils by trace metal. *Nature*, London, v. 333, p. 134 – 139, 1988.

ODUM, P. E. **Fundamentos de ecologia**. 7ª ed. Boa: Fundação Colouste Gulbenkian. 2004.

OLIVER S, BRACCINI M, NEWMAN SJ, HARVEY ES. 2015. Padrões globais na captura acidental de tubarões e raias. *Política Marinha* 54(86): 97

OLSVIK, P. A. et al. Metal accumulation and metallothionein in brown trout, *Salmo trutta*, from two Norwegian rivers differently contaminated with Cd, Cu and Zn. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 128, n. 2, p. 189-201, 2001.

PAINE, R. T. Food web complexity and species diversity. **The American Naturalist**, v. 100, n. 910, p. 65-75, 1966.

PANDEY, G.; MADHURI, S. Heavy metals causing toxicity in animals and fishes. **Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences**, v. 2, n. 2, p. 17-23, 2014.

PEREIRA, A.A. et al. Effects of iron-ore mining and processing on metal bioavailability in a tropical coastal lagoon. **Journal of Soils and Sediments**, v. 8, p. 239-252, 2008.

PEREIRA, Régis da Silva. Identificação e caracterização das fontes de poluição em ecossistemas hídricos. *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos*, v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PNUMA. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Final review of scientific information on cadmium –Version of December 2010. Nairobi: PNUMA; 2010. Disponível em: <http://www.unep.org/search.asp?q=cadmium&cx=007059379654755265211%3Ajkngxjgn yii&cof=forid%3A11&sa.x=0&sa.y=0>. Acesso em 25 de fevereiro de 2024.

POPEK, W. et al., Influence of heavy metals and 4-nonylphenol on reproductive function in fish. **Reprod. Biol.** n. 6, p. 175-188, 2006.

- POUGH, F. H.; HEISER, J. B.; MCFARLAND, William N. **A vida dos vertebrados**. São Paulo: Atheneu, 2008.
- QUINTAES, K.D. Utensílios para alimentos e implicações nutricionais. **Revista de Nutrição**, v. 13, p. 151-156, 2000.
- RAHAMAN, Md Shiblur et al. Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. **Environmental Pollution**, v. 289, p. 117940, 2021.
- RALSTON, Nicholas VC; RALSTON, Carla R.; RAYMOND, Laura J. Selenium health benefit values: updated criteria for mercury risk assessments. **Biological Trace Element Research**, v. 171, p. 262-269, 2016.
- RANDHAWA, H. S.; POULIN, R.; KRKOŠEK, M. Increasing rate of species discovery in sharks coincides with sharp population declines: implications for biodiversity. **Ecography**, v. 38, n. 1, p. 96-107, 2015.
- RIBEIRO, A.I.C. Geologia e Saúde - uma abordagem descritiva de um caso de contaminação por alumínio. 2016.
- ROESIADI, G. Metallothionein and its role in toxic metal regulation. **Comparative biochemistry and physiology part c: Pharmacology, toxicology and endocrinology**, v. 113, n. 2, p. 117-123, 1996.
- ROSA, R. S. A systematic revision of the South American freshwater stingrays (Chondrichthyes: Portamotrygonidae). Tese de doutorado. **The College of William and Mary**. Williamsburg, p. 523, 1985.
- ROSSMAN, T. G.; WAALKES, M. P. metals and human cancer. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 533, n. 1-2, p. 1-2, 2003.
- RUBIO, C. et al. Cadmium dietary intake in the Canary Islands, Spain. **Environmental Research**, v. 100, n. 1, p. 123-129, 2006.
- RUSSOUW, G. J. Function of the liver and hepatic lipids of the lesser sand shark, *Rhinobatus annulatus* (Müller and Henle). **Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.** n. 86, p. 785-790, 1987.
- SABER, R.; PIŞKIN, E. Investigation of complexation of immobilized metallothionein with Zn (II) and Cd (II) ions using piezoelectric crystals. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, n. 8, p. 1039-1046, 2003.
- SALVADOR, G. A. et al. Iron and mechanisms of neurotoxicity. **International journal of Alzheimer's disease**, v. 2011, 2011.
- SANTAMARIA, A. B. Manganese exposure, essentiality & toxicity. **Indian Journal of Medical Research**, v. 128, n. 4, p. 484-500, 2008.
- SANTOS, C. C. **Avaliação sócio-ambiental da bubalinocultura e outros tensores ambientais nas unidades de paisagem do município de Viana – MA, Área de Proteção Ambiental da Baixada Fluminense**. Tese de mestrado, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 2007.
- SANTOS, G.C.G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob**

cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SARGENTELLI, V.; FERREIRA, A. P. Nanopartículas magnéticas: o cobalto. **Eclética Química**, v. 35, p. 153-163, 2010.

SATARUG, S. et al. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. **Toxicology letters**, v. 137, n. 1-2, p. 65-83, 2003.

SATARUG, S. et al. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. **Environmental health perspectives**, v. 118, n. 2, p. 182-190, 2010.

SCHEINBERG, I. H. Relation of ceruloplasmin and plasma copper to hepatolenticular degeneration (Wilson's disease). **Progress in Neurobiology**, v. 1, p. 52-63, 1956.

SEIXAS, T. G.; KEHRIG, H.A. O selênio no meio ambiente. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 264-276, 2007.

SFREDO, G.J.; DE OLIVEIRA, M.C.N. Soja: molibdênio e cobalto. 2010.

SIGNA, Geraldina et al. Diet and habitat use influence Hg and Cd transfer to fish and consequent biomagnification in a highly contaminated area: Augusta Bay (Mediterranean Sea). **Environmental Pollution**, v. 230, p. 394-404, 2017.

SOTO, M.; MARIGÓMEZ, I. Techniques for the study of metals in cell biology. **Cell Biology in Environmental Toxicology**, p. 59-88, 1995.

SOUZA, E.P. Potencial de cianobactérias para a biorremediação de águas e solos contaminados por arsênio. 2007.

SPEICH, M.; PINEAU, A.; BALLEREAU, F. Minerals, trace elements and related biological variables in athletes and during physical activity. **Clinica Chimica Acta**, v. 312, n. 1-2, p. 1-11, 2001.

STEFANIDOU, M. et al. Zinc: a multipurpose trace element. **Archives of toxicology**, v. 80, p. 1-9, 2006.

STEVENS, J. D. et al. The effects of fishing on sharks, rays, and chimaeras (chondrichthyans), and the implications for marine ecosystems. **ICES Journal of Marine Science**, v. 57, n. 3, p. 476-494, 2000.

STORER, T. I., USINGER, R. L., STEBBINS, R. C. **Zoologia geral**. São Paulo: Mac Grau Hill, p. 816, 1991.

STRID, A., JORUNDSÓTTIR, H.; PAPKE, O.; SVAVARSSON, J.; BERGMAN, A. Dioxins and PCBs in Greenland Shark (*Somniosus microcephalus*) from the north-east atlantic. **Marine Pollution Bulletin** n. 54, p. 1514-1522, 2007.

TARPANI, R.R.Z. et al. Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina. 2012.

TERCIER-WAEBER, M-L.; TAILLEFERT, M. Remote in situ voltammetric techniques to characterize the biogeochemical cycling of trace metals in aquatic systems. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, n. 1, p. 30-54, 2008.

THORSON T. B.; WOOTON R. M.; GEORGI T. D. Rectal gland of freshwater stingrays, *Potamotrygon* sp. (Chondrichthyes: Potamotrygonidae) **The Biological Bulletin**. 154:

508-516, 1978.

TRAINING, M. Training Manual on Pediatric Environmental Health: Putting it into practice. 1999.

TUROCZY, N. J.; LAURENSEN, L. J. B.; ALLINSON, G.; NISHIKAWA, M.; LAMBERT, D. F.; SMITH, C.; COTTIER, J. P. E.; IRVINE, S. B.; STAGNITTI, F. Observations on metal contaminations in three species of shark (*Deania calcea*, *Centroscymnus owstoni*) from Southeastern Australian waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. n 48, p. 4357-4364, 2000.

TYLER, C. R. et al. Fish toxicogenomics. **Advances in Experimental Biology**, v. 2, p. 75-325, 2008.

US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES et al. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for Lead. **US Department of Health and Human Services: Atlanta, GA, USA**, 2007.

VALKO, MMHCM; MORRIS, H.; CRONIN, M. T. D. Metals, toxicity and oxidative stress. **Current Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 1161-1208, 2005.

VALKO, MMHCM; MORRIS, H.; CRONIN, M. T. D. Metals, toxicity and oxidative stress. **Current Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 1161-1208, 2005.

VALVERDE, M.; TREJO, C.; ROJAS, E>. Is the capacity of lead acetate and cadmium chloride to induce genotoxic damage due to direct DNA–metal interaction? **Mutagenesis**, v. 16, n. 3, p. 265-270, 2001.

VAN DEN, J. W.; NEGRI, A. P.; UTHICKE, S.; MUELLER, J. F. Chemical pollution on coral reefs: exposure and ecological effects. **Ecological Impacts of Toxic Chemicals**. Batham E-Books. 2011,

VIARENGO, A., PONZANO, E DONDERO, F., FABBIR, R., 1997. A simple spectrophotometric method for metallothionein evaluation in marine organisms: an application to Mediterranean and Antarctic molluscs. **Marine Environmental Research**. 44(1),69-84

VOOREN CM, PIERCY AN, SNELSON JEFF, GRUBBS RD, DI-SCIARA GN, SERENA S. 2007 *Gymnura altavela*. A Lista Vermelha de Espécies Ameaçadas da IUCN. Disponível em: <https://www.iucnredlist.org/species/pdf/67808537>

VYDEN, J.K. et al. Metabolic and cardiovascular abnormalities in patients with peripheral arterial disease. **American Heart Journal**, v. 90, n. 6, p. 703-708, 1975.

WAGEMANN, R. et al. Mercury species in the liver of ringed seals. **Science of the Total Environment**, v. 261, n. 1-3, p. 21-32, 2000.

WAI-YEE, C.; GARNICA, A. D.; RENNERT, O. M. Metal-binding studies of metallothioneins in Menkes kinky hair disease. **Clinica Chimica Acta**, v. 88, n. 2, p. 221-228, 1978.

WANG, X; WANG, W.X.. The three ‘B’ of fish mercury in China: bioaccumulation, biodynamics and biotransformation. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 216-232, 2019.

WANG, Xilong et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. **Science of the Total Environment**, v. 350, n. 1-3, p. 28-37, 2005.

WEIGMANN, S. Annotated checklist of the living sharks, batoids and chimaeras (Chondrichthyes) of the world, with a focus on biogeographical diversity. **Journal of Fish Biology**, v. 88, n. 3, p. 837-1037, 2016.

WHALLEY, L. J. Early-onset Alzheimer's disease in Scotland: environmental and familial factors. **The British Journal of Psychiatry**, v. 178, n. S40, p. s53-s59, 2001.

WHO, 1995. IN: Human Exposure to Lead. World Health Organization, Geneva. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> <Acesso em 1/ 01/ 2024>

WOURNS, J. P.; DEMSKI, L. S. The Reproduction and Development of Sharks, Skates, Rays and Ratfishers: Introduction, History, Overview, And Future Prospects. **Environmental Biology of Fishes**, n. 38, p. 7-21, 1993.

YOKOTA, L.; DE CARVALHO, M.R. Taxonomic and morphological revision of butterfly rays of the *Gymnura micrura* (Bloch & Schneider 1801) species complex, with the description of two new species (Myliobatiformes: Gymnuridae). **Zootaxa**, v. 4332, n. 1, p. 1–74-1–74, 2017.