

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Tércia Guedes Seixas

**Selênio Total em Tecidos de Quatro
Diferentes Organismos Marinhos da
Baía de Guanabara, RJ, Brasil**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Co-orientador: Helena do Amaral Kehrig

Rio de Janeiro
Agosto de 2004



Tércia Guedes Seixas

**Selênio Total em Tecidos de Quatro
Diferentes Organismos Marinhos da
Baía de Guanabara, RJ, Brasil**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Helena do Amaral Kehrig
Co-orientador
UFRJ

Prof. Josino Costa Moreira
FIOCRUZ

Prof. Olaf Malm
UFRJ

Prof. Cristina Maria Magalhães de Souza
UENF

José Eugenio Leal
Coordenador(a) Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de agosto de 2004

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Tércia Guedes Seixas

Graduou-se em Química Industrial na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2001. Iniciou em 2002 o mestrado no Departamento de Química da PUC-Rio. Participou de projeto na área ambiental realizado em conjunto com o Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (IBCCF-CCS-UFRJ). Durante o período de desenvolvimento desta dissertação apresentou trabalhos em congressos nacionais (*VIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia*, Florianópolis, SC) e internacionais (*27^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino americano de Química*, Salvador, Bahia; *7th. International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Ljubljana, Slovenia; *8th. Rio Symposium on Atomic Spectrometry*, Parati, Brasil).

Ficha Catalográfica

Seixas, Tércia Guedes

Selênio total em tecidos de quatro diferentes organismos marinhos da Baía de Guanabara, RJ, Brasil / Tércia Guedes Seixas ; orientador: Isabel Maria Neto da Silva Moreira ; co-orientador: Helena do Amaral Kehrig . - Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

121 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Selênio total. 3. Peixes e mexilhão. 4. Baía de Guanabara. 5. GF-AAS. 6. Hábito alimentar. I. Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. II. Kehrig, Helena do Amaral. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

À memória de meus pais.
Aos meus irmãos e Ananda.
A todos, que de alguma forma, contribuíram
para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecimentos

Às minhas orientadoras Professoras Helena do Amaral Kehrig e Isabel Maria Neto da Silva Moreira pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao Professor Olaf Malm pelo carinho com que me recebeu em seu laboratório e pelo imprescindível suporte instrumental.

A CAPES, CNPq, FAPERJ e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Professor Reinaldo Calixto de Campos por permitir o treinamento em seu laboratório.

Ao Professor Norbert Mickeley por permitir a utilização do liofilizador e destilador de ácido de seu laboratório.

Aos meus amigos Andréa, Aída e Rogério por todo o apoio.

Ao Rodrigo, Andréia, Mariela e André que tanto me ajudaram no treinamento realizado no Laboratório de Absorção Atômica.

Ao Álvaro pela ajuda na liofilização das amostras e pelo suprimento de ácido bi-destilado.

Ao José Lailson, Paulo e Elisabete pelo auxílio durante a preparação das amostras no Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca.

A todos do Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

Aos meus amados irmãos, Társis e Anderson, por toda a força durante os momentos mais difíceis.

A todos os professores e funcionário do Departamento de Química pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos os que não foram mencionados nominalmente, mas que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Seixas, Tércia Guedes. **Selênio Total em Tecidos de Quatro Diferentes Organismos Marinhos da Baía de Guanabara, RJ, Brasil.** Rio de Janeiro, 2004. 121p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste estudo foram determinadas as concentrações de selênio total (TSe) no músculo, fígado e gônada de três espécies de peixe (*Mugil liza* – tainha, peixe planctívoro; *Bagre spp.* – bagre, peixe onívoro e *Micropogonias furnieri* – corvina, peixe carnívoro) e também, nos tecidos moles de uma espécie de mexilhão (*Perna perna*) coletados na Baía de Guanabara. TSe foi determinado por GF-AAS equipado com corretor Zeeman. O modificador químico foi o Pd. A metodologia analítica apresentou ótima precisão e exatidão quando comparada com amostras certificadas, DORM-2 e NIST 2976 e também, através de uma intercalibração laboratorial com amostras de peixe realizada entre dois laboratórios: Radioisótopos na UFRJ e um de referência na Finlândia. Dentre todos os tecidos, o fígado foi o que apresentou as maiores TSe em todas as espécies de peixe. Os peixes carnívoros e planctívoros apresentaram concentrações similares no fígado. O peixe carnívoro foi a espécie que apresentou as maiores TSe no músculo. O músculo parece ser o único tecido que sofreu influência direta do hábito alimentar. Nos peixes, TSe no músculo apresentou uma correlação significativa e positiva com o comprimento total, idade e conseqüentemente, com o tempo de exposição ao meio ambiente. Os mexilhões apresentaram uma correlação significativa entre TSe nos tecidos moles e o índice de condição (IC). Segundo a literatura científica, este trabalho é o segundo do gênero a ser realizado no Brasil. Sendo que este correspondeu ao primeiro trabalho em que se comparou TSe entre os diversos órgãos e tecidos da biota aquática com diferentes hábitos alimentares.

Palavras-chave

Selênio total; peixes e mexilhão; Baía de Guanabara; GF-AAS; hábito alimentar.

Abstract

Seixas, Tércia Guedes. **Total Selenium in Tissues of Four Different Marine Organisms from Guanabara Bay, RJ, Brazil.** Rio de Janeiro, 2004. 121p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study assessed total selenium concentrations (TSe) in the muscle tissues, liver and gonads samples of three fish species (*Mugil liza* – mullet, planktivorous fish; *Bagre spp.* – catfish, omnivorous fish and *Micropogonias furnieri* – Atlantic croaker, carnivorous fish) and also in the soft tissues of a mussel (*Perna perna*) from Guanabara Bay. TSe in the digested samples was analyzed by GF-AAS using Zeeman background correction. Pd was the chemical modifier. The analytical methodology presented high precision and accuracy when tested with certified reference materials, DORM-2 and NIST 2976, and also through intercomparison between two laboratories, Laboratório de Radioisótopos (UFRJ) and a reference laboratory from a Finish National Public Health Institute, using fish samples. The liver samples of all studied fish species presented the highest TSe. Carnivorous and planktivorous fishes presented similar TSe in their liver. Carnivorous fish showed the highest TSe in the muscle. The muscle was the only tissue that presented a direct influence of the feeding habits. Carnivorous and planktivorous fishes showed high positive correlations between TSe in the muscle and their total length, age and consequently, with the exposure time at environment. A significant correlation was observed between the selenium concentration in the mussel soft tissues and the condition index (IC). We verified in the scientific literature that our study was the second one conducted in Brazil. Furthermore it was the first one that compared the total selenium concentrations in organs and tissues of several aquatic organisms with different feeding habits.

Key words

Total selenium; fish and mussel; Guanabara Bay; GF-AAS; feeding habit.

Sumário

1	Introdução	17
2	Fundamentos teóricos	20
2.1	O selênio e seus compostos no ambiente	20
2.2	O ciclo do selênio no sistema aquático	26
2.2.1	Processos de imobilização	27
2.2.2	Processos de mobilização	28
2.3	O selênio nos organismos	29
2.3.1	Deficiência e efeito protetor	32
2.3.2	Toxicidade	34
3	Caracterização da área de estudo e das espécies estudadas	37
3.1	Área de estudo	38
3.1.1	Baía de Guanabara	38
3.2	Espécies estudadas	41
3.2.1	<i>Micropogonias furnieri</i> (corvina):	41
3.2.2	<i>Bagre spp.</i> (bagre):	43
3.2.3	<i>Mugil liza</i> (tainha):	44
3.2.4	<i>Perna perna</i> (mexilhão):	45
4	Métodos analíticos empregados na determinação de selênio total em amostras ambientais e biológicas	48
4.1	Espectrometria de absorção atômica (AAS)	49
4.1.1	A técnica do forno de grafite	50
5	Materiais e métodos	53
5.1	Descontaminação do material	53
5.2	Metodologia de coleta e preparo da amostra	53
5.3	Estudo do método empregado	54
5.3.1	Pré-tratamento dos padrões	54

5.3.2	Análise dos padrões	56
5.4	Análise da amostra	61
5.4.1	Digestão da amostra e determinação do selênio total nos tecidos e órgãos	61
5.4.2	Cálculo das concentrações	61
5.4.3	Análise estatística dos dados	62
5.5	Índice de condição (IC)	64
6	Resultados e discussão	65
6.1	Precisão e exatidão do método analítico	65
6.1.1	Exercício de intercalibração	65
6.1.2	Amostras de padrão certificadas	66
6.2	Limites de Detecção e Quantificação	67
6.3	Resultados e discussão para a biota	68
6.3.1	Peixes	68
6.3.1.1	Influência dos parâmetros bióticos	76
6.3.1.1.1	No tecido muscular	76
6.3.1.1.2	No fígado	83
6.3.1.1.3	Na gônada	87
6.3.1.2	Relações entre as concentrações de selênio nos tecidos dos peixes	90
6.3.2	Bivalve	91
6.3.2.1	Influência dos parâmetros bióticos	94
6.3.2.1.1	Nos tecidos moles	94
6.3.2.2	Influência de parâmetros abióticos	97
6.3.2.2.1	Nos tecidos moles	97
7	Conclusões	100
8	Referências bibliográficas	103
	Anexos	115

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama pε-pH do Se a 25 °C, pressão de 1 bar e $I = 0$, para uma atividade de Se dissolvido de 10^{-10} mol.L ⁻¹ (modificado de Séby <i>et al.</i> , 2001)	24
Figura 2. Ciclo biológico do selênio no ambiente aquático (modificado de Bowie <i>et al.</i> , 1998)	26
Figura 3. Ciclo do selênio no sedimento (modificado de Bowie <i>et al.</i> , 1998)	27
Figura 4. Distribuição do selênio no ambiente aquático (modificado de Bowie <i>et al.</i> , 1998)	27
Figura 5. Principais compostos de selênio encontrados em organismos vivos. O selênio inorgânico (*) é mostrado na forma completamente dissociada. Os outros compostos são mostrados nas formas mais abundantes em pH fisiológico	31
Figura 6. Localização da Baía de Guanabara no Estado do Rio de Janeiro	38
Figura 7. Bacia da Baía de Guanabara (modificado FEEMA, 1997)	39
Figura 8. Principais atividades industriais na Baía de Guanabara (modificado de JICA, 1994)	40
Figura 9. Exemplar de <i>Micropogonias furnieri</i>	41
Figura 10. Exemplar de <i>Bagre spp.</i>	44
Figura 11. Exemplares de <i>Mugil liza</i>	45
Figura 12. Exemplar de <i>Perna perna</i>	46
Figura 13. Morfologia interna de <i>Perna perna</i> (modificado de Lima, 1997)	47
Figura 14. Programa de temperatura	52
Figura 15. Pulso de absorção: Absorvância x Tempo	52
Figura 16. Metodologia de preparo das amostras	55
Figura 17. Curvas de temperatura	59
Figura 18. Curvas de Pirólise e Atomização para selênio. Padrão Certificado: NIST 2976	59
Figura 19. Teste de adição de analito. Padrão aquoso: 100 µg.L ⁻¹ de SeO ₂ (Merck) em HNO ₃ 0,2 % utilizado nas duas curvas e NIST 1976 (material certificado) para a curva de adição de analito	60
Figura 20. Figura de mérito do método	61
Figura 21. Digestão das amostras e determinação de selênio total (realizadas em	

triplicata)	63
Figura 22. Resultado do exercício de calibração interlaboratorial realizado entre o LREPF e o FNPHI	65
Figura 23. Medianas das concentrações de selênio nos tecidos e órgãos das espécies de peixe	70
Figura 24. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o comprimento total (cm) no tecido muscular das corvinas e tainhas	77
Figura 25. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o comprimento total (cm) no tecido muscular dos bagres	77
Figura 26. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com a idade das corvinas . Os algarismos entre parênteses representam o nº de indivíduos numa faixa de idade	79
Figura 27. Representação gráfica da comparação da concentração de SeT no tecido muscular das tainhas entre indivíduos jovens e adultos	81
Figura 28. Representação gráfica da comparação da concentração de SeT no tecido muscular das corvinas entre indivíduos jovens e adultos	81
Figura 29. Representação gráfica da comparação da concentração de SeT no tecido muscular das tainhas entre indivíduos machos e fêmeas	82
Figura 30. Representação gráfica da comparação da concentração de SeT no tecido muscular das corvinas entre indivíduos machos e fêmeas	82
Figura 31. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o comprimento total (cm) no fígado das tainhas	84
Figura 32. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o comprimento total (cm) no fígado dos bagres	84
Figura 33. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o comprimento total (cm) no fígado das corvinas	85
Figura 34. Representação gráfica da comparação da concentração de SeT no fígado das tainhas entre indivíduos machos e fêmeas	86
Figura 35. Representação gráfica da comparação da concentração de SeT no fígado das corvinas entre indivíduos machos e fêmeas	86
Figura 36. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o comprimento total (cm) na gônada das tainhas	88
Figura 37. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o	

comprimento total (cm) na gônada das corvinas	88
Figura 38. Representação gráfica da comparação da concentração de SeT na gônada das corvinas entre indivíduos machos e fêmeas	89
Figura 39. Representação gráfica das medianas das concentrações de selênio em Perna perna na Baía de Guanabara	91
Figura 40. Mediana da concentração de selênio nos tecidos dos organismos estudados	93
Figura 41. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o comprimento total da concha (mm) dos mexilhões	94
Figura 42. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com a massa de tecidos moles (g) dos mexilhões	95
Figura 43. Representação gráfica da variação da concentração de SeT com o índice de condição dos mexilhões	95
Figura 44. Representação gráfica da variação da concentração de SeT nos tecidos moles dos mexilhões com a % C no material particulado em suspensão	99

Lista de tabelas

Tabela 1. Algumas propriedades físicas e químicas do selênio	20
Tabela 2. Formas químicas do selênio no ambiente	21
Tabela 3. Concentração de selênio total em diferentes materiais	23
Tabela 4. Compostos orgânicos de selênio identificados no ambiente aquático	25
Tabela 5. Relação entre a idade e o comprimento total da corvina, obtida através da curva de crescimento (Vazzoler, 1971)	43
Tabela 6. Métodos analíticos para a determinação de selênio em amostras ambientais e biológicas	49
Tabela 7. Condições de operação no forno de grafite	58
Tabela 8. Programa de temperatura empregado para a determinação de selênio em amostras biológicas	58
Tabela 9. Resultados da Comparação Interlaboratorial	66

Tabela 10. Concentração de T-Se nos materiais de referência empregados	66
Tabela 11. Valores encontrados para o L.D., para o desvio-padrão (s), obtido de uma série de leituras (N=10) de uma solução ao nível do branco, e para a inclinação da curva analítica (a)	68
Tabela 12. Parâmetros bióticos das espécies de peixe estudadas	68
Tabela 13. Mediana e intervalo (min.- max.) das concentrações de selênio total (T-Se) nos tecidos e órgãos dos peixes estudados e seus respectivos hábitos alimentares	69
Tabela 14. Intervalos das concentrações médias de selênio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) reportadas no tecido muscular de peixes em outros ecossistemas	73
Tabela 15. Concentração média de selênio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em peixes de consumo humano de diferentes países	73
Tabela 16. Concentrações naturais de selênio reportadas no fígado de peixes	74
Tabela 17. Resultados da análise de regressão linear simples entre a concentração de selênio bioacumulado no tecido muscular (Y) e os comprimentos totais dos peixes (X). Sendo $Y = aX + b$	78
Tabela 18. Resultados da análise de regressão linear simples entre a concentração de selênio bioacumulado no fígado (Y) e os comprimentos totais dos peixes (X). Sendo $Y = aX + b$	83
Tabela 19. Resultados da análise de regressão linear simples entre a concentração de selênio bioacumulado na gônada (Y) e os comprimentos totais dos peixes (X). Sendo $Y = aX + b$	87
Tabela 20. Resultados das análises de regressão linear entre as concentrações de selênio bioacumuladas nos tecidos úmidos dos peixes da Baía de Guanabara	90
Tabela 21. Parâmetros bióticos da espécie de mexilhão estudada	91
Tabela 22. Concentrações naturais de selênio reportadas nos tecidos moles de bivalves	93
Tabela 23. Resultados da análise de regressão linear simples entre a concentração de selênio bioacumulado nos tecidos moles (Y) e medidas morfométricas do mexilhão (X). Sendo $Y = aX + b$	96
Tabela 24. Mediana e intervalo (min.- max.) da concentração de SeT nos tecidos moles dos mexilhões dos diferentes locais da Baía de Guanabara e o teor de carbono total (%C) no material particulado em suspensão dos locais de coleta dos mexilhões	97
Tabela 25. Resultado da análise de regressão linear simples entre a concentração de	

selênio bioacumulado nos tecidos moles (Y) e fator abiótico estudado (X). Sendo $Y = aX + b$ 98

Lista de anexos

Anexo 1. Resultados do teste de Kruskal-Wallis (ANOVA) aplicado ao conjunto total dos dados entre os hábitos alimentares e os tecidos dos peixes estudados	116
Anexo 1a. Resultados das somas dos quadrados dos grupos (Kruskal-Wallis - ANOVA) aplicadas ao conjunto total de dados para os diferentes hábitos alimentares dos peixes estudados	116
Anexo 1b. Resultados das somas dos quadrados dos grupos (Kruskal-Wallis - ANOVA) aplicadas ao conjunto total de dados para os diferentes tecidos dos peixes estudados	116
Anexo 2. Resultados do teste de Kruskal-Wallis (ANOVA) entre o hábito alimentar e os tecidos dos peixes no conjunto dos diferentes tecidos	117
Anexo 2a. Resultados das somas dos quadrados dos grupos (Kruskal-Wallis - ANOVA) aplicadas ao conjunto das concentrações de selênio no fígado para os diferentes hábitos alimentares dos peixes estudados	117
Anexo 2b. Resultados do teste de concordância de Friedman (ANOVA) para as concentrações de selênio no fígado dos peixes carnívoros e planctívoros	117
Anexo 3. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio no tecido muscular dos peixes	118
Anexo 4. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio no tecido muscular e fígado dos peixes	118
Anexo 5. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio na gônada dos peixes	118
Anexo 6. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio no tecido muscular e gônada dos peixes	119
Anexo 7. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio no tecido muscular e a maturidade sexual dos peixes	119

Anexo 8. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio no tecido muscular e sexo dos peixes	119
Anexo 9. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio no fígado e sexo dos peixes	120
Anexo 10. Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U) para as comparações entre as concentrações de selênio na gônada e sexo das corvinas	120
Anexo 11. Resultados do teste de Kruskal-Wallis (ANOVA) aplicado ao conjunto total dos dados entre as três regiões amostradas	120
Anexo 12. Relação dos trabalhos apresentados e publicados durante o desenvolvimento da dissertação	121